

Supramolekulare Chemie mit Cyclodextrinen

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“**

**am
Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz**

**Elmar Tepper
geboren in Wuppertal**

Mainz 2003

Inhaltsverzeichnis

1 Geordnete Überstrukturen mit modifizierten Cyclodextrinen (Teil A)

1.1 Einleitung	1
1.1.1 Herstellung und Nomenklatur der Cyclodextrine.....	1
1.1.2 Eigenschaften und Struktur der Cyclodextrine.....	2
1.1.3 Synthese von derivatisierten Cyclodextrinen.....	3
1.1.4 Supramolekulare Chemie mit Cyclodextrinen.....	3
1.1.5 Cyclodextrine als Bausteine von Mono- und Multischichten.....	6
1.1.6 Flüssigkristalline Moleküle.....	8
1.1.7 Supramolekulare Strukturierung durch Kombination von Flüssigkristallinen Eigenschaften mit der Präparationstechnik von LB-Filmen.....	11
1.2 Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	12
2 Untersuchungsmethoden	
2.1 Polarisationsmikroskopie	14
2.1.1 Texturuntersuchungen an Flüssigkristallen.....	15
2.2 Kraftmikroskopie	18
2.3 Röntgenbeugung	19
3 Allgemeiner Teil	
3.1 2,3-Dimethyl-6-amino-β-cyclodextrin als Ausgangsverbindung für N-acylierte 6-Amino-β-cyclodextrine	19
3.1.1 Per-2,3-Dimethyl-6-alkyloxy-benzoesäureamido- β -cyclodextrine.....	21
3.2 Per-6-(3,4-dialkyloxybenzoesäureamido-b-cyclodextrin	28
3.2.1 AFM-Untersuchungen der Verbindung 26.....	33
3.2.2 Morphologie der Filme.....	33
3.3 2,6-Di-(3,4-dialkyloxybenzoesäureester)- substituierte α und β -Cyclodextrine	37
3.3.1 Röntgendifraktometrische Untersuchung von Verbindung 27b.....	48
3.3.2 Untersuchungen an Monoschichten der Verbindungen 27b und 28....	49
3.3.3 AFM-Untersuchungen der Verbindung 28.....	52
4 Zusammenfassung	
4.1 Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften	59
4.2 Monoschichten an der Luft-/Wassergrenzfläche	59

4.3 AFM-Messungen	60
4.4 Perspektiven	62
5 Supramolekulare Erkennung mit Hilfe von thermoreversiblen Polymeren (Teil B)	
5.1 Einleitung	63
5.1.1 Phasenverhalten von thermoreversiblen Polymeren.....	63
5.1.2 Thermodynamische Beschreibung der LCST.....	66
6 Untersuchungsmethoden	
6.1 Trübungsphotometrie	68
7 Allgemeiner Teil	
7.1 Synthese der Copolymere aus NIPAAm und ACAA bzw. ACCA	72
7.2 Trübungsphotometrie der Polymere 33 bis 40	79
7.2.1 Untersuchungen der LCST-Übergänge von Polymer 39 mit weiteren Zusätzen.....	83
7.2.2 Korrelation von Trübungsintensität und zugesetzter Cyclodextrinmenge.....	87
8 Zusammenfassung und Perspektiven	90
9 Experimenteller Teil	
9.1 Synthese und Charakterisierung der derivatisierten Cyclodextrine.....	93
9.1.1 Per-6-deoxyiodo- β -cyclodextrin 13	93
9.1.2 Per-6-deoxyazido- β -cyclodextrin 14	92
9.1.3 Per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin 15	93
9.1.4 Per-2,3-methyl- per-6-deoxyazido- β -cyclodextrin 16	94
9.1.5 Per-2,3-methyl-per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin 17	94
9.1.6 3,5-Didecyloxy-benzoesäuremethylester 19a	95
9.1.7 3,4-Didecyloxy-benzoesäuremethylester 19b	95
9.1.8 3,4,5-Tridecyloxy-gallensäureethylester 19c	95
9.1.9 3,4,5-Trihexadecyloxy-gallensäureethylester 19d	96

9.1.10 3,5-Didecyloxy-benzoesäure 20a	96
9.1.11 3,4-Didecyloxy-benzoesäure 20b	96
9.1.12 3,4,5-Tridecyloxy-benzoesäure 20c	96
9.1.13 3,4,5-Trihexadecyloxy-benzoesäure 20d	97
9.1.14 3,5-Didecyloxy-benzoesäurechlorid 21a	97
9.1.15 3,4-Didecyloxy-benzoesäurechlorid 21b	97
9.1.16 3,4,5-Tridecyloxy-benzoesäurechlorid 21c	98
9.1.17 3,4,5-Trihexadecyloxy-benzoesäurechlorid 21d	98
9.1.18 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,5-didecyloxybenzoesäure- amido)- β -cyclodextrin 22	98
9.1.19 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4-didecyloxybenzoesäure- amido)- β -cyclodextrin 23	99
9.1.20 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4,5-tridecyloxybenzoe- säureamido)- β -cyclodextrin 24	99
9.1.21 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4,5-trihexadecyloxy- benzoesäureamido)- β -cyclodextrin 25	100
9.1.22 Per-6-deoxyamino-(3,4-didecyloxybenzoesäureamido)- β - cyclodextrin 26	100
9.1.23 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- β -cyclodextrin 27a	100
9.1.24 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- β -cyclodextrin 27b	101
9.1.25 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- α -cyclodextrin 28	101
9.2 Synthese und Charakterisierung der LCST-Polymere	102
9.2.1 6-Acryloylaminocaprinsäure-1-adamantanamid 30	102
9.2.2 6-Acryloylaminocaprinsäure-1-cyclohexylamid 31	102
9.2.3 Copolymer 33	102
9.2.4 Copolymer 34	103
9.2.5 Copolymer 35	103
9.2.6 Copolymer 36	104

9.2.7 Copolymer 37	104
9.2.8 Homopolymer Poly-(<i>N</i> -isopropylacrylamid) 38	104
9.2.9 Copolymer 39	104
9.2.10 Copolymer 40	105
9.3 Messmethoden	106
10 Literaturverzeichnis	108
11 Publikationen	111

1 Supramolekulare Chemie mit modifizierten Cyclodextrinen

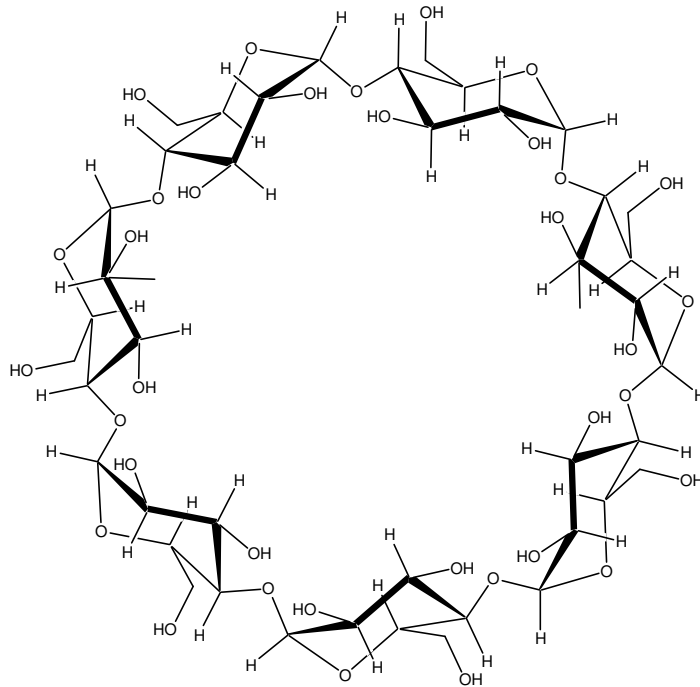
1.1 Einleitung

1.1.1 Herstellung und Nomenklatur der Cyclodextrine

Cyclodextrine sind für die supramolekulare Chemie von großer Bedeutung, da sie durch Entropie-Effekte und durch schwache Wechselwirkung als chirale Wirtsmoleküle fungieren können. In ihrem Innenraum finden ein oder zwei Gastmoleküle Platz und erschließen damit interessante Anwendungen in der Forschung, der Medizin, sowie der Duft- und Aromaindustrie. Umgekehrt können Cyclodextrine in großer Anzahl auf polymere Gastmoleküle aufgefädelt werden. Solche supramolekularen Strukturen entstehen meist in Lösung, so dass sie durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden können. Sie lassen sich weiter in Rotaxane, Catenane, Polyrotaxane und Röhren effizient umwandeln und zeigen in vielen Fällen eine molekulare Selbstorganisation.

Auf Grund der Polyfunktionalität der Cyclodextrine ermöglichen sie darüber hinaus eine Vielzahl von kovalenten Verknüpfungen. So kann man an ein β -Cyclodextrinmolekül ein, zwei, drei, sieben, vierzehn, achtzehn oder zwanzig Substituenten regioselektiv kovalent binden. Damit ergibt sich die Möglichkeit, Cyclodextrine für eine bestimmte Aufgabe gezielt zu modifizieren.

Aufgebaut sind Cyclodextrine aus ringförmig verknüpften Glucosemolekülen mit einer Anzahl von sechs bis neun Glucoseeinheiten. Daher bezeichnet man Cyclodextrine auch als cyclische Oligomere der Amylose. Der griechische Buchstabe α , β , γ und δ bezeichnet dabei die Ringgröße von $n=6$ bis $n=9$ (Abb. 1).



1

Abb. 1: β -Cyclodextrin ($n=7$)

Leicht zugänglich sind die Cyclodextrine über einen enzymatischen Abbau von Stärke. Als Enzyme dienen Cyclodextringlucosyltransferasen bakteriellen Ursprungs, z.B. aus *Bacillus macerans* oder *alcaliphilic bacilli* [Szejt88]. Der Abbau liefert im allgemeinen ein unspezifisches Gemisch von linearen Maltooligosacchariden und cyclischen Maltooligosacchariden in allen Ringgrößen, die weiter durch die Enzyme ineinander überführt werden können. Die Isolierung eines bestimmten Cyclodextrins erfolgt durch Zugabe selektiver Fällungsmittel (z.B. Toluol bei β -Cyclodextrin). Dadurch wird nur das Cyclodextrinhomologe gebildet, welches dem Reaktionsmedium durch die selektive Fällung laufend entzogen wird. Daher können Cyclodextrine in beachtlichen Ausbeuten und mit hoher Homologenreinheit (etwa 99%) hergestellt werden.

1.1.2 Eigenschaften und Struktur der Cyclodextrine

Wegen des biologischen Ursprungs aus Amylose sind alle Cyclodextrine chiral, und es stehen daher nur die rechtsdrehenden Enantiomere zur Verfügung. Im kristallinen Zustand binden die Cyclodextrine je nach Ringgröße zwischen 6-13 Gewichtsprozent Wasser. Ihre Strukturen wurden mittels Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelt. Danach ähneln Cyclodextrine einem hohlen Kegel ohne Spitze und besitzen näherungsweise C_n -Symmetrie. Der Innendurchmesser nimmt mit der Anzahl der Glucosebausteine von 0.49 nm bei α -Cyclodextrin über 0.62 nm bei β - bis 0.79 nm bei γ -Cyclodextrin zu, während die Höhe mit 0.79 nm konstant bleibt [Saeng80/84]. Alle Glucosebausteine sind relativ starr und liegen in 4C_1 -Sesselkonformation vor. Die sekundären Hydroxylgruppen OH(2) und OH(3) liegen äquatorial am unteren breiteren Rand des Hohlkegelstumpfes und die primären Hydroxylgruppen OH(6) frei drehbar auf der schmalen Seite des Torus. Daraus resultiert ein hydrophober Hohlraum sowie eine hydrophile Hülle (Abb. 2).

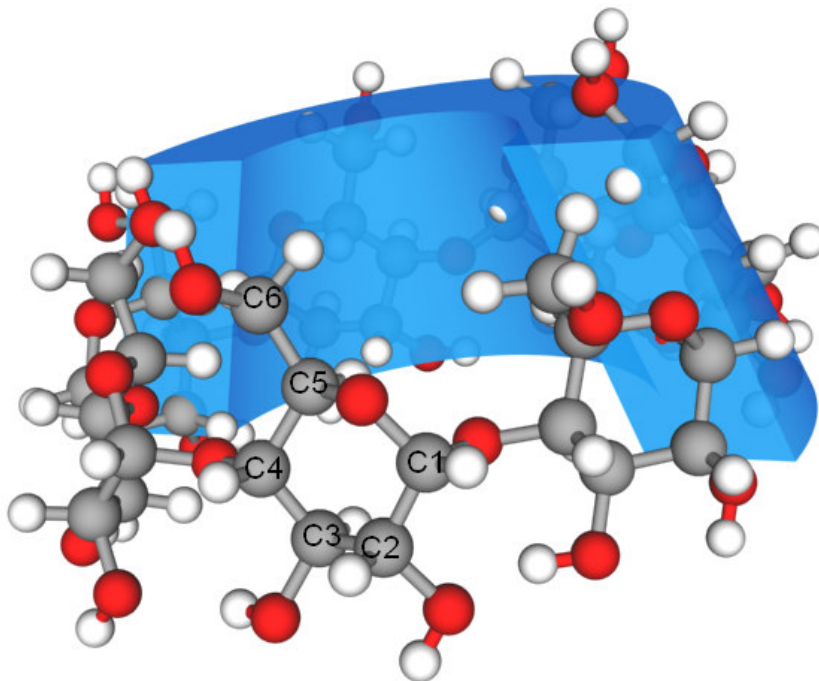


Abb. 2: Die Positionen der funktionellen Gruppen im β -Cyclodextrin; exemplarisch an einem Glucosebaustein gekennzeichnet

Die Löslichkeit der Cyclodextrine ist in Wasser, Methanol und Ethanol mäßig bis gut und in aprotischen polaren Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Pyridin ebenfalls relativ gut [French49]. Eine vollständige Drehung eines Glucosebausteins um die C(1)-O-C(4) – Bindung ist aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Trotzdem muß man gerade bei γ - und δ -Cyclodextrin von einer starken Deformierung des Torus in Lösung ausgehen. Im zeitlichen Mittel ist der Torus jedoch C_n -symmetrisch, so dass z.B. im ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektrum alle Glucosebausteine gleich erscheinen [Wood77].

1.1.3 Synthese von derivatisierten Cyclodextrinen

Die Synthese von derivatisierten Cyclodextrinen stellt auf Grund der Polyfunktionalität eine große Herausforderung dar. Sie ist aber wichtig, wenn man das Löslichkeitsprofil ändern will, das Komplexierungsvermögen modifizieren muss oder eine kovalente Anbindung von Cyclodextrin z.B. an Polymere erreichen möchte. Am häufigsten wird der elektrophile Angriff auf die OH-Gruppen angewendet. Bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden, Epoxiden, Isocyanaten, Phosphorsäurechloriden und Acylderivaten entstehen Cyclodextrinether oder -ester. Die C-O-Bindung lässt sich nucleophil spalten, wenn der Sauerstoff durch einen elektronenziehenden Rest aktiviert ist. Dies lässt sich am einfachsten durch Einführung einer Tosylgruppe erreichen. Die Umsetzung mit Nucleophilen wie Azid-Ionen, Halogenid-Ionen oder Aminen führt dann hauptsächlich zu den entsprechenden 6-Desoxyderivaten.

Die Problematik der Stellungsisomerie führt aber nur in seltenen Fällen zu einheitlichen und isomerenreinen Cyclodextrinderivaten. Zwar reagieren sterisch anspruchsvolle Reagenzien bevorzugt mit den primären OH(6) Hydroxygruppen, da diese am leichtesten zugänglich sind, aber die sekundären OH(2) Hydroxygruppen besitzen die höchste Säurestärke ($\text{pK}_s=12.2$) [Gelb80] und sind damit die reaktivsten. Die sekundären OH(3) Hydroxygruppen sind dagegen am wenigsten reaktiv und können erst nach Blockierung von OH(2) und OH(6) selektiv umgesetzt werden. Man kann daher zwar durch geeignete Reaktionsbedingungen die Produktverteilung stark beeinflussen, aber häufig ist eine chromatographische Trennung der Produkte erforderlich. Nur bei per-substituierten Derivaten erzielt man meistens eine genügend hohe Produktreinheit ohne chromatographische Trennung. Bei gering substituierten Cyclodextrinen (Anzahl der eingeführten Substituenten $N>2$) ergibt sich eine große Anzahl von Stellungsisomere, deren chromatographische Trennung häufig unmöglich ist. So erreicht die Anzahl der möglichen Stellungsisomere beim β -Cyclodextrin bei der Substitution der Hälfte aller Hydroxygruppen ein Maximum von 50388 [Boger78]. Einzig die Monosubstitution und die Persubstitution führen theoretisch nur zu einem Isomer. Es hat sich aber gezeigt, dass auch in diesen Fällen der Erhalt von reinen Produkten nicht einfach ist. So muss bei Einführung nur eines Substituenten das Reagenz im Unterschuss zugegeben werden sowie eine sehr langsame Reaktionsführung gewählt werden. Dies führt in der Regel zu kleinen Produktausbeuten. Bei der Persubstituierung sind dagegen ein hoher Reagenzüberschuss und drastische Reaktionsbedingungen nötig, die häufig schlecht reproduzierbar sind, da ein vollständiger Ausschluss von Wasser nötig ist.

1.1.4 Supramolekulare Chemie mit Cyclodextrinen

Durch definierte, nichtkovalente Bindungen zwischen mehreren Molekülen entsteht ein Übermolekül, eine sogenannte supramolekulare Struktur [Vögt92]. Bei den Cyclodextrinen sind die Wirt-Gast-Komplexe wichtige Beispiele dafür. Das Gastmolekül nimmt dabei im allgemeinen einen Platz im Hohlraum des Cyclodextrinringes ein. Die treibende Kraft dieser Komplexbildung können Coulomb-, Dipol-Dipol-, van der Waals- und solvatophobe

Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast sein [Schnei91]. Eine weiterführende Idee ist die Konstruktion von hochmolekularen geordneten Gebilden mittels Cyclodextrin-Einschlussverbindungen. Dabei tritt an Stelle des klassischen schrittweisen Aufbaus von Strukturen mit Hilfe von kovalenten Verknüpfungen, die gezielte Positionierung großer Bausteine durch Nebervalenzkräfte. Der Vorteil dieser Methode ist, durch Selbstorganisation vorhersehbare Strukturen zu erzeugen, während zur klassischen organischen Synthese eine Vielzahl von Reaktionen durchgeführt werden müssen, um ähnliche Strukturen zu erhalten. So wurden bereits sehr erfolgreich aus Cyclodextrin-Einschlussverbindungen Catenane, Rotaxane und Röhren aufgebaut. Als Catenane bezeichnet man supramolekulare Strukturen, bei denen ringförmige Verbindungen ineinander eingefädelt sind wie Kettenglieder einer Kette. So gelang Stoddard et al. 1992 erstmalig die Synthese der Catenane **5** und **6** durch Ringschluss eines mit 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin **4** komplexierten Bitolylderivates **3** (Abb. 3).

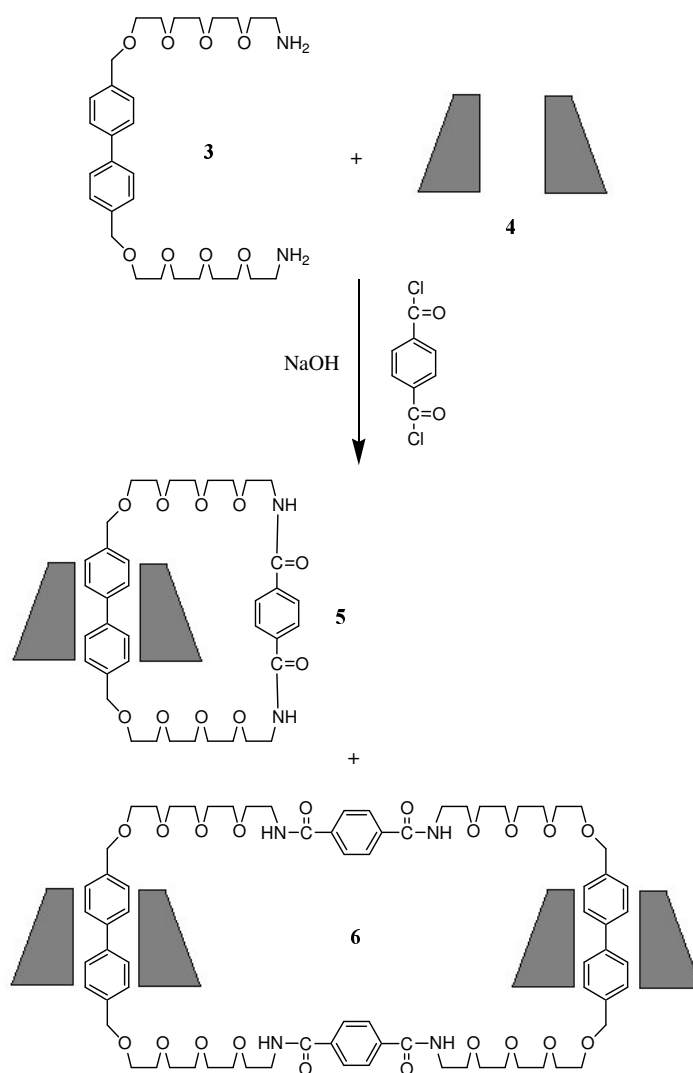


Abb. 3: Synthese der Catenane **5** und **6**

Die Catenane **5** und **6** entstehen allerdings trotz einer sehr hohen Komplexbildungskonstante von **3** mit **4** nur mit 1-3% Ausbeute [Stodd92]. Zusätzlich erhält man noch ein Catenan mit nur einem Cyclodextrinring, sowie ein solches, in dem zwei Cyclodextrinringe eine Kopf-Schwanz-Anordnung einnehmen.

Bei den Rotaxanen werden Cyclodextrinringe auf linearen oligomeren oder polymeren Kettenmolekülen aufgefädelt. Dabei besteht sowohl die Möglichkeit Cyclodextrine auf die Hauptkette aufzufädeln als auch bei geeigneten Polymeren bzw. Oligomeren Cyclodextrine auf Seitenketten aufzufädeln. Man unterscheidet daher zwischen Hauptketten-Rotaxanen und Seitenketten-Rotaxanen. Durch Reaktion von sogenannten Sperrgruppen mit den Enden der Hauptkette bzw. den Seitenketten erreicht man schließlich eine Fixierung der Cyclodextrine, so dass sie nicht mehr abfädeln können. Zum Beispiel konnte Harada et al. auf ein Polyethylenoxid mit endständigen Aminogruppen ca. 20 α -Cyclodextrine auffädeln und mit Sangers Reagenz als Hauptketten-Rotaxan (**7**) fixieren [Harada92] (Abb. 4).

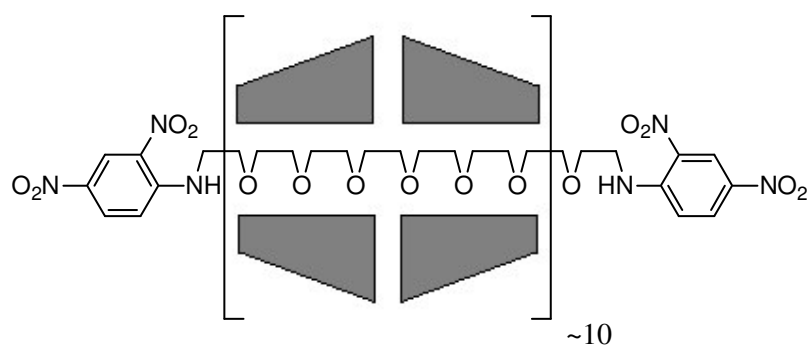


Abb. 4: Polymeres Hauptketten-Rotaxan **7**

Ein weiterer interessanter Aspekt in der supramolekularen Chemie zeigt die Verwendung eines polymeren Hauptketten-Rotaxans zur „Fixierung“ der stapelartig angeordneten Cyclodextrinringe mit anschließender kovalenter Verknüpfung der Ringe zu röhrenförmigen Polymeren. Ausgehend vom Polyrotaxan **7** in 10 % NaOH hat Harada et al. durch Umsetzung mit Epichlorhydrin eine Vernetzung der Ringe längs der Polymerkette unter Bildung von Hydroxypropylenbrücken erreicht [Harada93]. Nach Abspaltung der Sperrgruppen mit 25 % NaOH und Entfernung des Polyethylenoxid-Fadens durch GPC, blieb die Röhre **8** zurück, bestehend aus etwa 15 mehrfach verbrückten Cyclodextrineinheiten (Abb. 5).

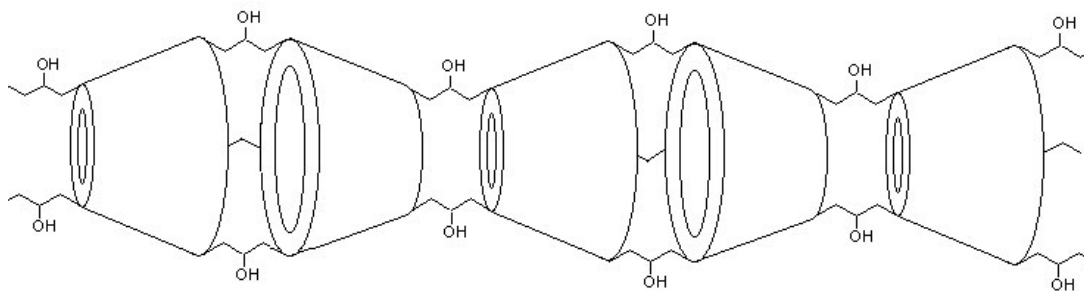


Abb. 5: Röhrenförmige Struktur **8** aus verbrückten Cyclodextrinringen.

1.1.5 Cyclodextrine als Bausteine von Mono- und Multischichten

Neben den Wirt-Gast-Komplexen wurden auch andere supramolekulare Strukturen wie Monoschichten und Multischichten aus Cyclodextrinbausteinen unter Anwendung einer Luft/Wasser-Grenzfläche erzeugt. Voraussetzung dafür ist der amphiphiler Charakter der Cyclodextrine.

Allgemein lassen sich aus vielen amphiphilen Substanzen Monoschichten und Multischichten herstellen. Dazu wird die entsprechende Substanz in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösemittel gelöst und auf die Wasseroberfläche einer Filmwaage gebracht (Abbildung 7). Nach Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich dann spontan eine Monoschicht an der Luft/Wasser-Grenzfläche aus. Diese kann je nach Konzentration und Substanzeigenschaft gas-, flüssig-, oder festanalog sein. Die Monoschicht charakterisiert man meist zunächst durch die Aufnahme von Druck/Flächen-Isothermen: Man komprimiert die Monoschicht mit einer beweglichen Barriere und misst mit einem geeigneten Drucksensor den Oberflächendruck als Funktion der molekularen Fläche. Aus der Verkleinerung der Oberfläche mittels der beweglichen Barriere resultiert ein Anstieg des Oberflächendrucks bei Anwesenheit von nicht wasserlöslichen Molekülen auf der Luft/Wasser-Grenzfläche.

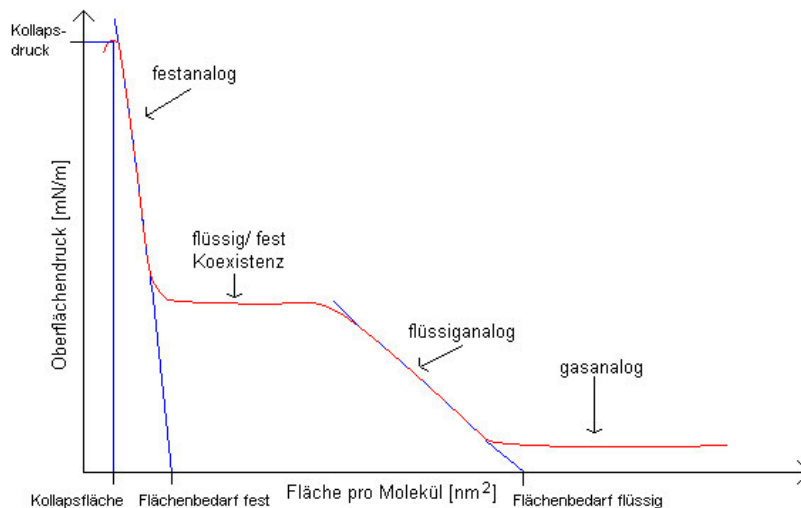


Abb. 6: Schematische Druck/Flächen Isotherme mit typischen Lipidverhalten

Man erhält ein zweidimensionales Phasendiagramm bei konstanter Temperatur (Abb. 6) und kann daraus direkt den molekularen Flächenbedarf A dieser Moleküle durch Anlegen einer Tangente an die Phasenübergangskurve und Extrapolation auf einen Oberflächendruck von Null bestimmen. Ein weiteres Charakteristikum der Druck/Flächen-Isothermen ist der sogenannte Kollapsdruck. Dies ist der maximale Oberflächendruck, bei dem die Monoschicht bei der verwendeten Kompressionsgeschwindigkeit noch stabil ist.

Durch Eintauchen oder Herausziehen eines festen Substrats unter Konstanthaltung des Oberflächendrucks lässt sich eine Monoschicht des Amphiphils von der Wasseroberfläche auf ein Substrat übertragen. Die Herstellung solcher Filme ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Nach ihren Erfindern werden sie als Langmuir-Blodgett Filme (LB-Filme) bezeichnet. Bei hydrophilen Substraten wird eine Monoschicht durch Austausch des Substrates übertragen. Verwendet man hydrophobe Substrate, so wird die erste Monoschicht durch Eintauchen des Substrates übertragen. Durch weiteres Eintauchen und Herausziehen des selben Substrates lassen sich nacheinander weitere Monoschichten übertragen, so dass man LB-Multischichten erhält. Im Idealfall wird dabei pro Ein- oder Austauschvorgang eine vollständige Molekülschicht auf das Substrat übertragen.

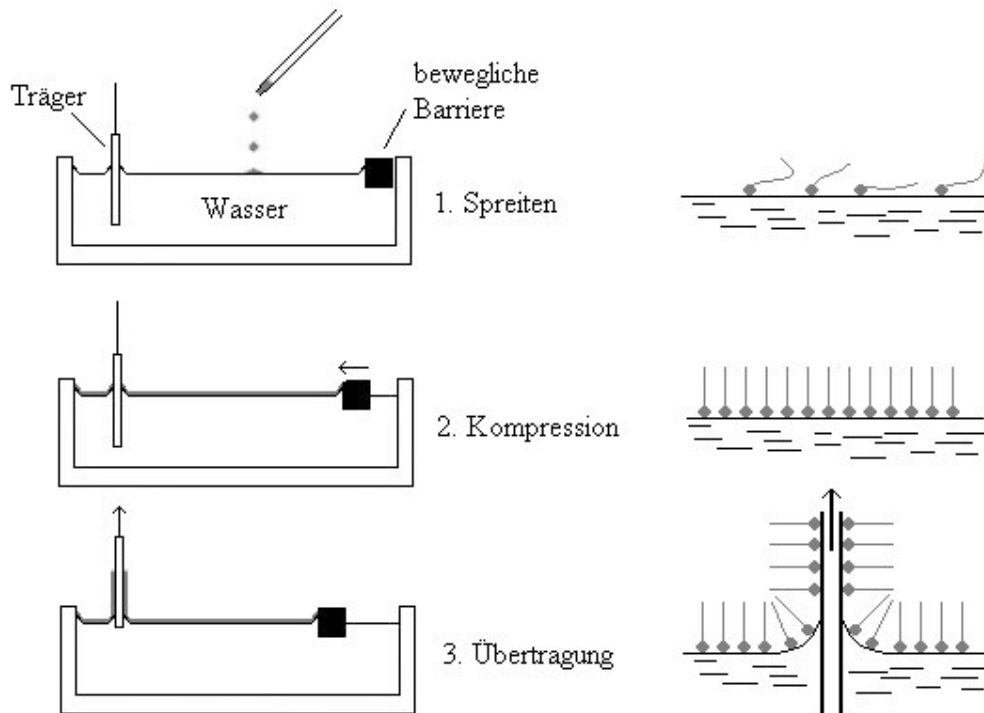


Abb. 7: Präparation von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche und LB-Filmen in schematischer Darstellung. Rechts ist eine idealisierte Anordnung der Moleküle an der Phasengrenze dargestellt, während links der makroskopische Präparationsprozess gezeigt ist. In dieser Abbildung ist die Beschichtung auf ein hydrophiles Substrat gezeigt. Dieses wird vor dem Spreiten der Monoschicht in die Subphase eingetaucht. Bei Verwendung eines hydrophoben Substrates wird umgekehrt verfahren. Das Substrat wird durch Eintauchen beschichtet.

Aus Cyclodextrinen kann man durch chemische Modifikation leicht Amphiphile herzustellen. So lassen sich die Verbindungen **11** und **12** auf der Luft/Wasser-Grenzfläche zu stabilen, kristallanalogen Monoschichten organisieren [Kawab86]/ [Parrot92].

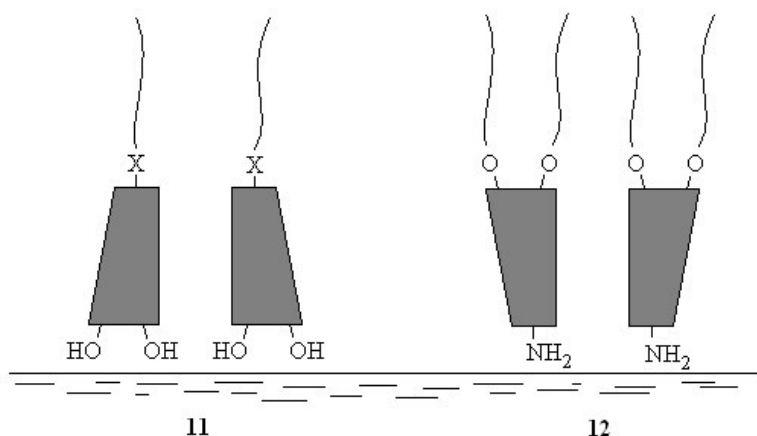
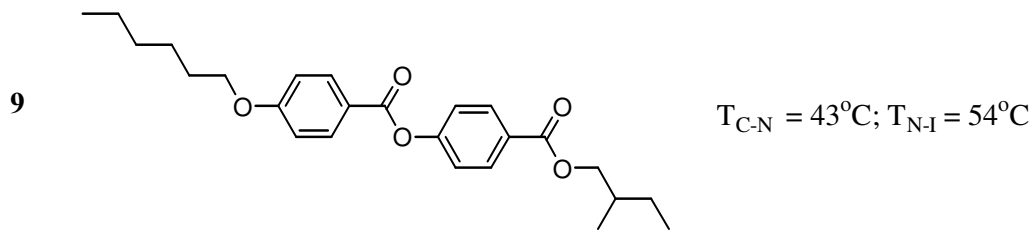


Abb. 8: Anordnung von Cyclodextrinen an der Luft/Wasser-Grenzfläche ($X=S, NH$)

Der Flächenbedarf nimmt bei **11** mit steigender Ringgröße zu, hängt aber kaum von der Länge der Alkylketten ab [Kawab86]. Daher kann man annehmen, dass die Cyclodextrinringe flach auf der Wasseroberfläche schwimmen, wobei die sekundären Hydroxygruppen zum Wasser hin orientiert sind (Abb. 8). Dagegen bildet das amphiphile Cyclodextrin **12** Monoschichten, bei denen die primären funktionellen Gruppen dem Wasser zugewandt sind [Parrot92].

1.1.6 Flüssigkristalline Moleküle

Catenane, Rotaxane und tubulare Makromoleküle sind Beispiele aus der supramolekularen Chemie, bei der auch Cyclodextrine einbezogen wurden. Ein weiteres sehr klassisches Beispiel für selbstorganisierende Moleküle sind flüssigkristalline Verbindungen in Lösungen und in Schmelzen. Hier liegt eine inherente Ordnung durch mesogene Komponenten vor. Dabei spricht man von Flüssigkristallen wenn die Verbindungen Phasen aufweisen, die weder dem flüssigen noch dem festen Aggregatzustand zugeordnet werden können. Je nach Verbindung können eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen auftreten. Werden die Phasenübergänge durch Temperaturänderungen induziert, spricht man von thermotropen Flüssigkristallen, geschieht dies durch unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen, spricht man von lyotropen Flüssigkristallen. Außerdem unterscheidet man zwischen Flüssigkristallphasen von stäbchenförmigen Molekülen (calamitischen Phasen) und Flüssigkristallphasen aus scheibenförmigen Molekülen (diskotische Phasen). Ein Beispiel für eine calamitische flüssigkristalline Verbindung ist 2-Methylbutyl-4-(4-hexyloxybenzoyloxy)benzoat **9** [Ulman91]. Diese Verbindung besitzt alle typischen Strukturmerkmale, die ein Auftreten von calamitischen Mesophasen ermöglichen. So sind prinzipiell zwei cyclische Einheiten durch eine Brücke miteinander verbunden, von denen entweder beide aromatisch sind oder auch eine von beiden ein gesättigter Ring sein kann. Zusätzlich besitzt eine aromatische Ringeinheit in p- oder m-Stellung eine flexible Flügelgruppe. Daraus resultiert ein relativ starrer, weitgehendst linearer und anisotroper Molekülaufbau. Zusätzlich ergibt sich daraus auch, dass das Molekül eine anisotrope Polarisierbarkeit besitzt [Flory85].



Die Angabe T_{C-N} ist die kristallin-nematische Übergangstemperatur und T_{N-I} ist die nematisch-isotrope Übergangstemperatur. Der Begriff nematisch bezeichnet hier eine bestimmte Art von flüssigkristalliner Phase. Viele thermotrope Flüssigkristalline Verbindungen durchlaufen bei Temperaturerhöhung mehrere verschiedene Phasen (schematische Darstellung in Abb. 9). Die erste Phasengruppe nach der kristallinen sind die kristallin smektischen Phasen (z.B. S_B und S_E). Gegenüber geordneten kristallinen Phasen weisen die Moleküle hier eine erhöhte Beweglichkeit auf, was sich dann durch Fehlstellen im Kristallgitter bemerkbar macht. Die flüssig smektische Phase S_A zeichnet sich dadurch aus, dass die Packung der Moleküle in Schichten analog einer zweidimensionalen Flüssigkeit erfolgt, in der S_C -Phase sind die Moleküle zusätzlich um einen bestimmten Winkel gekippt. Die smektische Phase zeichnet sich darüber hinaus durch eine Vielzahl von Strukturvariationen aus, bei denen z.B. die Moleküle in den Schichten einen alternierenden Neigungswinkel besitzen oder hexagonale Unterstrukturen zeigen. Insgesamt sind mittlerweile 14 smektische Phasen beschrieben worden [Huang92]. Im Temperaturbereich über den smektischen Phasen zeigen viele flüssigkristalline Verbindungen noch eine nematische Phase. Hier handelt es sich um eine anisotrope Flüssigkeit. Es sind keine Schichten mehr vorhanden, sondern nur noch Domänen von einer langreichweitigen Orientierungsordnung der Moleküle bezüglich ihrer Längsachsen. Die Richtung der mittleren Orientierung der Längsachse einer Domäne wird dabei als Direktor bezeichnet.

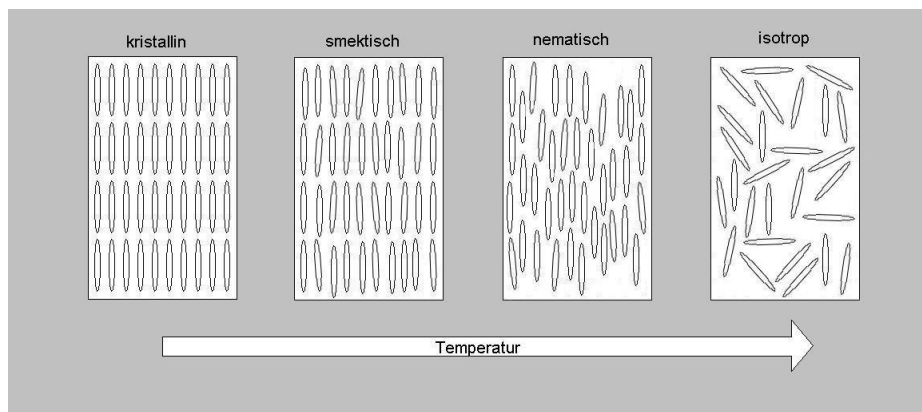


Abb. 9: stark vereinfachte Darstellung der verschiedenen Phasen

Eine weitere Klasse von flüssigkristallinen Phasen tritt hinzu, wenn die flüssigkristallinen Moleküle ein chirales Zentrum besitzen oder wenn durch Beimischung einer chiralen Komponente eine chirale Dotierung der Mesophase erfolgt. Dann bildet sich anstelle der nematischen Phase die cholesterische Phase aus. Ebenso gehen einige smektische Phasen unter dem Einfluss chiraler Verbindungen in sogenannte chiral smektische Phasen über. Die cholesterische Phase (n^*) ist in Schichten aufgebaut, in denen sich die Mesogene in einer zweidimensionalen nematischen Anordnung befinden. Diese Schichten sind so aufeinander gestapelt, dass der Direktor jeder Schicht um einen bestimmten Winkel zum Direktor der vorgehenden Schicht gedreht ist (Abb. 10, links). Dadurch entsteht eine helicale Überstruktur

die links- oder rechtsgängig sein kann und mit der Ganghöhe P charakterisiert werden kann. Ähnliches ist auch bei der chiral-smektischen C-Phase (s^*_C) zu beobachten. Die hier in zweidimensionalen Schichten angeordneten Mesogene sind zur Schichtebene gekippt. Von einer Schicht zur nächsten ändert sich dieser Winkel um einen bestimmten Wert, so dass wie im Fall der cholesterischen Phase, eine helikale Überstruktur entsteht (Abb. 10, rechts).

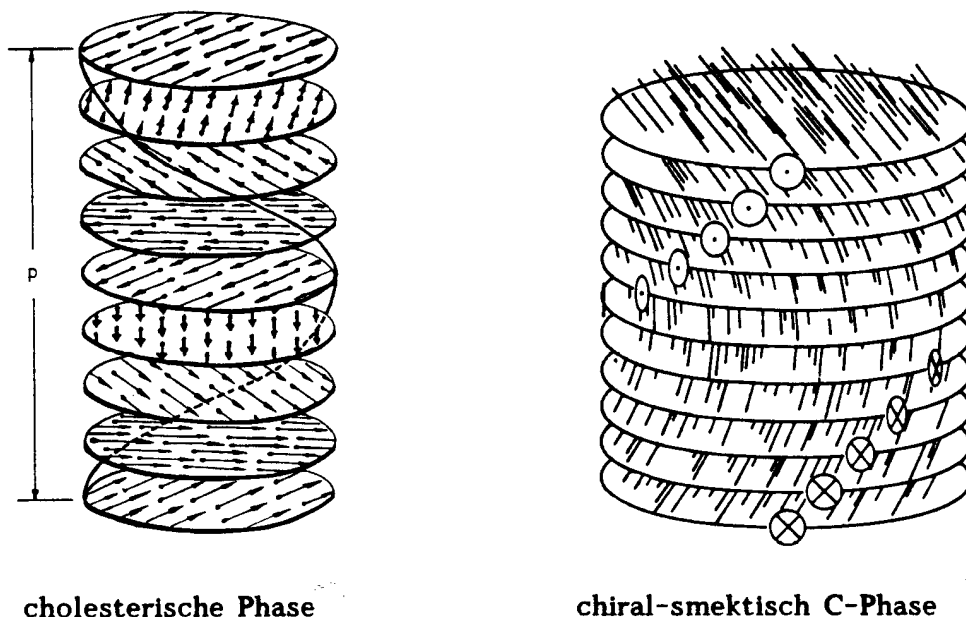
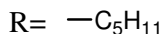
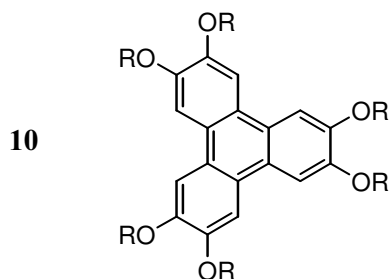


Abb. 10: Schematische Darstellung der cholesterischen Phase [Zimm96] und der chiral-smektischen C-Phase [Gray74]

Die Ganghöhe P ist eine für chirale Phasen charakteristische Größe, die allerdings temperatur- und konzentrationsabhängig ist. Wenn man polychromatisches Licht senkrecht zu den orientierten Schichten einstrahlt, erhält man eine Reflexionswellenlänge λ_0 , die direkt mit der Ganghöhe verknüpft ist. Zusätzlich verschiebt sich bei nicht einheitlich orientierten Proben die Reflexionswellenlänge zu kürzeren Wellenlängen und die Ganghöhe zu kleineren Werten.

Die Verbindung **10** ist ein Beispiel für ein diskotisches flüssigkristallines Molekül [Lasch89]. Diskotische Flüssigkristalle bestehen aus scheibenförmigen Molekülen, z.B. aus großen planar aromatischen Gebilden oder anderen starren Makrocyclen, die von sogenannten flexiblen „Flügelgruppen“ umgeben sind.



$$T_{C-Dho} = 68^{\circ}C; T_{Dho-I} = 123^{\circ}C$$

Diskotisch flüssigkristalline Phasen können ebenfalls Schichten ausbilden. Dabei treten häufig hexagonale Strukturen oder auch zylindrische Strukturen auf, die sich stark von den bekannten calamitischen Flüssigkristallen unterscheiden (Abb. 11). Für die Ausbildung diskotischer Mesophasen werden zwei notwendige Strukturforderungen angenommen, nämlich perfekte Raumerfüllung (d.h. minimaler Totraum im Molekülzentrum) und optimale Flächendeckung im peripheren Bereich [Kohne85].

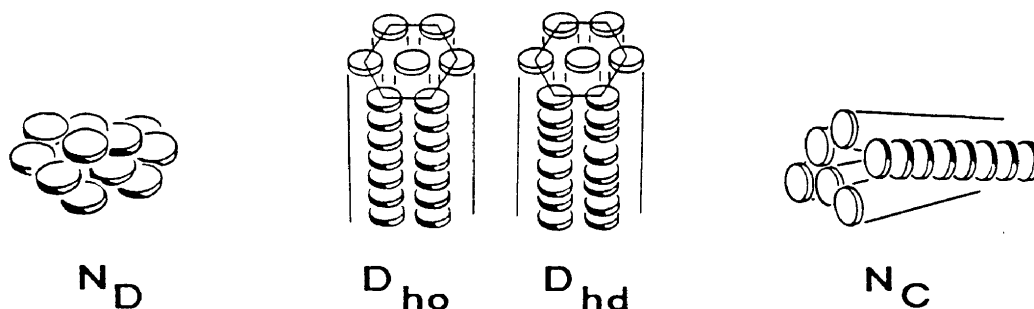


Abb. 11: Diskotische Flüssigkristalle [Lasch89] (N_D = nematisch diskotisch, N_C = nematisch columnar, D_{ho} = diskotisch hexagonal geordnet, D_{hd} = diskotisch hexagonal fehlgeordnet)

Alle bisher genannten Flüssigkristallklassen können nicht nur durch monomere Moleküle erzeugt werden, sondern auch durch Polymere. Sie vereinigen die physikalischen Eigenschaften von niedermolekularen Flüssigkristallen mit denen von Makromolekülen. So ist es unter anderem möglich, dass die flüssigkristallinen Strukturen unterhalb der Glas temperatur eingefroren werden können, ohne dass das System vorher kristallisiert, wie es bei niedermolekularen Komponenten häufig der Fall ist. Ferner tritt in Polymeren häufig eine Verbreiterung der Mesophasenbereiche gegenüber vergleichbaren niedermolekularen Molekülen auf. Ausgehend von diskotischen oder calamitischen Mesogenen lassen sich thermotrope sowie lyotrope flüssigkristalline Polymere als Hauptketten- oder Seitengruppenpolymere realisieren. Um eine weitgehende unabhängige Anordnung der Mesogene zu ermöglichen, findet die Fixierung der Mesogene durch flexible Alkylspacer statt. Diese Polymere entsprechen in ihren Eigenschaften niedermolekularen Flüssigkristallen. Eine direkte Verknüpfung der Mesogene zu Hauptkettenpolymere oder Fixierung der Mesogene als Seitengruppen, führt entweder zu sehr hohen Phasenumwandlungstemperaturen oder zu keinem flüssigkristallinen Verhalten. Denn durch die Tendenz der Polymerketten zur Knäulung wird die anisotrope Packung der Mesogene stark erschwert.

1.1.7 Supramolekulare Strukturierung durch Kombination von flüssigkristallinen Eigenschaften mit der Präparationstechnik von LB-Filmen

Neben den bisher vorgestellten Prinzipien zur Herstellung von supramolekularen Strukturen ergibt sich noch durch Kombination von flüssigkristallinen Mesophasen mit amphiphilen Eigenschaften und damit einhergehend die Anwendbarkeit der LB-Technik, eine erweiterte, sozusagen verstärkte Selbstorganisation.

Zu der zweidimensionalen Organisation auf einer Wasser-/Luft-Grenzfläche tritt hier, durch Verwendung eines flüssigkristallinen Amphiphils, der Effekt des Direktors der mesogenen

Komponenten in dem Molekülfilm hinzu. Dadurch können sich erweiterte Ordnungen, thermische Stabilität und interessante physikalische Eigenschaften ergeben [Ulman91]. Die Einfügung von mesogenen Gruppen in amphiphile Strukturen und die Untersuchung der Eigenschaften der Monoschichten erfuhren in den 80'er Jahren ein starkes Interesse. Dadurch sind mittlerweile eine Vielzahl von Systemen dieser Art bekannt geworden, die calamitische, diskotische und polymere Mesophasen ausbilden. Zu beachten ist aber, dass aus dem Vorliegen von Flüssigkristallphasen keine direkten Rückschlüsse auf das Monoschichtverhalten dieser Verbindungen möglich sind. Flüssigkristallines Verhalten ist eine Eigenschaft von dreidimensionalen Molekülaggagaten und nicht von wenigen Einzelmolekülen [Rings86].

1.2 Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Der erste Teil dieser Arbeit hatte die Herstellung und strukturelle Charakterisierung verschiedener supramolekularer Strukturen in ultradünnen Schichtsystemen aus modifizierten Cyclodextrinen zum Ziel.

Es war zunächst geplant, geeignete Cyclodextrin-Derivate zu synthetisieren, die sowohl amphiphile als auch flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, um eine molekulare Selbstanordnung auf der Wasseroberfläche zu bewirken. Um eine anschließende AFM-Untersuchung dieser ultradünnen Schichten zu vereinfachen, wurden Molekülstrukturen angestrebt, die größenordnungsmässig bereits zu den Oligomeren zählen, und damit im AFM als einzelne Moleküle aufgelöst werden könnten. Zu diesem Zweck sollten neue Syntheserouten zur Modifikation der Cyclodextrine erarbeitet werden, um das Problem der Stellungsisomerie zu lösen.

Zu Beginn dieser Arbeit waren kaum Untersuchungen bekannt, bei denen flüssigkristalline Cyclodextrin-Derivate als Monoschichten und als Volumenphasen charakterisiert wurden. So waren nur von einigen flüssigkristallinen Per-6-alkylthio- β -cyclodextrinen Untersuchungen in der Volumenphase sowie an der Monoschicht durchgeführt worden [Darcy93].

Hervorzuheben ist hier der Punkt, dass flüssigkristalline Cyclodextrinderivate eine Zwischenstellung zwischen den klassischen niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen einnehmen müssen. Aufgrund ihrer molaren Masse sind sie bereits als Oligomere anzusehen, andererseits gilt für sie nicht die durch Knäulung bedingte Behinderung zur Ausbildung einer anisotropen Packung der Mesogene, wie dies für flüssigkristalline Polymere der Fall ist, die keine flexiblen Spacer zwischen den Mesogenen besitzen. Der Grundkörper der relativ starren und symmetrischen Cyclodextrine sollte daher eine Verwendung von flexiblen Spacern nicht benötigen, weil eine regelmäßige Packung der Mesogene intramolekular durch die Ringsymmetrie vorgegeben ist. Der mesogene Grundkörper der synthetisierten Cyclodextrinderivate sollte daher aus einer Glucoseeinheit mit ein bis zwei aromatischen Substituenten bestehen (Abb. 12).

Bei der Auswahl der aromatischen Substituenten fiel die Entscheidung auf verschiedene substituierte Alkyloxybenzoesäuren, da diese in vielen Polymeren und Dendrimeren [Latter97] flüssigkristalline Phasen gebildet haben.

Nach umfangreichen Recherchen konnten bisher keine vergleichbaren Cyclodextrinderivate in der Literatur gefunden werden. Daher wird davon ausgegangen, dass die hier beschriebenen Cyclodextrinderivate neu sind.

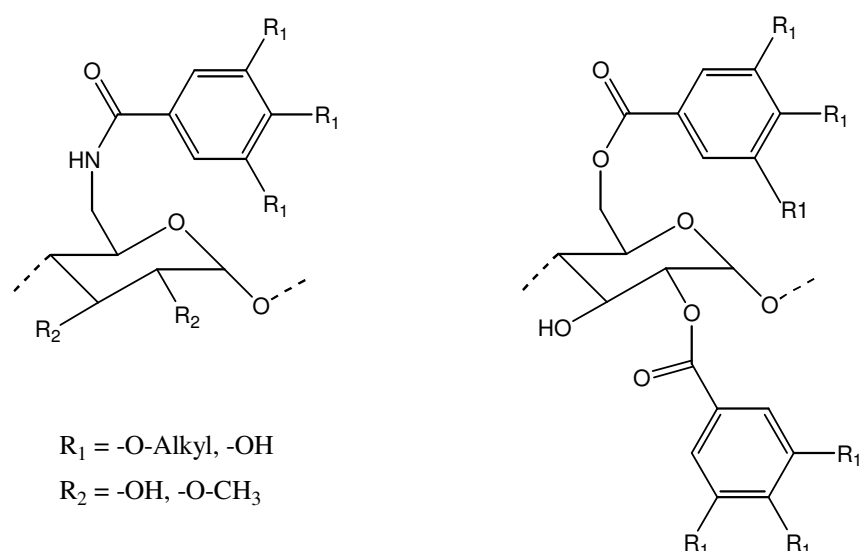


Abb. 12: Grundstruktur der untersuchten Mesogene

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird eine Gruppe von statistischen Copolymeren aus *N*-Isopropylacrylamid und einem Acrylamid (Abb. 13), das über einen *N*-gebundenen 5'er Spacer und einer Amidgruppe mit einem Cyclohexylring bzw einen Adamantanrest verknüpft ist, synthetisiert. Diese beiden Copolymergruppen werden auf ihre LCST-Eigenschaften (LCST: Lower Critical Solution Temperature) in Verbindung mit verschiedenen Additiven untersucht.

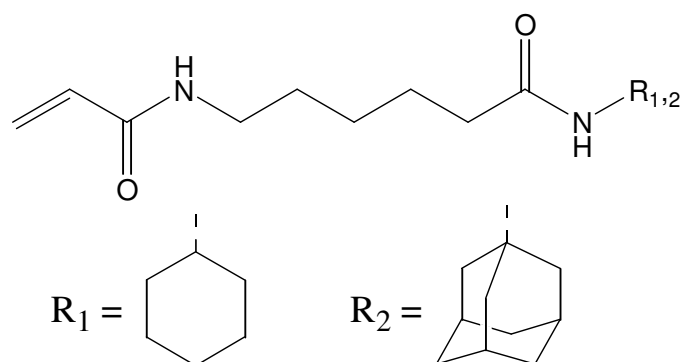


Abb. 13: Struktur des Acrylamids, welches mit *N*-Isopropylacrylamid copolymerisiert wird.

Im Vordergrund steht hier der supramolekulare Effekt von Cyclodextrinen mit den Copolymeren welche Adamantan-Seitengruppen besitzen. Denn die Adamantangruppen besitzen ein großes Bestreben Einschlussverbindungen mit Cyclodextrinen zu bilden [Inoue98]. Aus dieser Erkenntnis heraus sind in den letzten 3 Jahren eine Vielzahl von Anwendungen entstanden, bei denen der Einschluss von Adamantangruppen in Cyclodextrine zum Aufbau von linearen und verzweigten Polymeren benutzt wird [Brown00]/ [Huskens00]. Eine neue Anwendung könnte sich daher aus der Fragestellung ergeben, wie sich die Komplexierung der Adamantan-Seitengruppen mit Cyclodextrin auf den LCST-Übergang der Copolymeren auswirkt. Eine weitergehende Fragestellung ist, ob sich aus dem LCST-Verhalten der komplexierten Copolymere Rückschlüsse auf die Modifikation von wasserlöslichen Cyclodextrinderivaten ergeben.

Die Copolymeren mit Cyclohexylseitengruppen werden synthetisiert um einen Vergleich mit strukturanalogen Polymeren zu erhalten, deren Seitengruppen eine signifikant geringere Tendenz besitzen, mit Cyclodextrinen Einschlussverbindungen zu bilden.

Damit ergeben sich für die vorliegende Arbeit im einzelnen die folgenden Aufgabenstellungen für den Teil A:

- Synthese und Charakterisierung von Cyclodextrinderivaten mit mesogenen Gruppen.
- Chromatographische Aufreinigung der erhaltenen Verbindungen.
- Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Volumenphasen.
- Monoschichtmessungen auf der Wasser/ Luft Grenzfläche und Übertragung auf Trägermaterialien durch Langmuir-Blottget-Technik.
- Bestimmung der Oberflächenmorphologie und Dimension mittels AFM-Technik.
- Bestimmung der Flüssigkristallphasen mit Röntgendiffraktometrie.

Für den Teil B ergeben sich im einzelnen folgende Aufgabenstellungen:

- Synthese und Charakterisierung von Copolymeren mit Adamantan- bzw. Hexylgruppen und LCST-Eigenschaften.
- Trübungsphotometrische Untersuchung der Copolymerlösungen unter Verwendung verschiedenster Zusätze.

2 Untersuchungsmethoden

2.1 Polarisationsmikroskopie

In dieser Arbeit wurde die Polarisationsmikroskopie zur Charakterisierung von flüssigkristallinen Volumen-Phasen verwendet. Die Untersuchung der Proben erfolgte dabei ausschließlich im Durchlichtbetrieb auf einem Heitzisch und lässt sich wie folgt beschreiben:

Das von der Lichtquelle ausgesandte Licht wird linear polarisiert und durch das zu untersuchende Objekt geschickt. Hinter dem Objekt wird das Licht vom Objektiv aufgefangen und durch einen zweiten Polarisator geleitet. Dieser befindet sich zum Ersten in 90°-Stellung und wird Analysator genannt. Nur wenn die Probe in Lichteinfallrichtung doppelbrechend ist, also senkrecht zur Lichtausbreitung einen anisotropen Brechungsindex aufweist, erscheint im Okular unter gewissen Bedingungen ein helles Feld.

Physikalisch/optisch betrachtet wird das Licht welches durch die doppelbrechende Probe tritt, in zwei Teilwellen aufgespalten. Nach dem Fundamentalsatz der Kristalloptik müssen die beiden Teilwellen in ihren Polarisationsrichtungen senkrecht zueinander stehen und für die Probe die Brechungsindizes n_1 und n_2 aufweisen. Nach Verlassen der Probe werden die beiden Teilwellen wieder vereinigt. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeit in der Probe erhalten die beiden Teilwellen nun einen Gangunterschied a , der mit steigender Probendicke D wächst:

$$a = D (n_1 - n_2)$$

Der Analysator führt die, die Probe verlassenen Komponenten bzw. Anteile von ihnen, auf eine gemeinsame Schwingungsebene zurück, so dass sie zur Interferenz kommen. Die resultierende, den Analysator passierende, Lichtintensität ist nach Fresnel durch

$$I = I_0 \sin^2(2\phi) \sin^2(\pi a/\lambda)$$

bestimmt. Die bei Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge λ beobachtete Intensität ist somit von zwei Variablen, dem Winkel ϕ zwischen Polarisator und der optischen Achse der Probe und dem von der Probe erzeugten Gangunterschied a abhängig.

Untersucht man nun eine doppelbrechende Probe unter gekreuzten Polarisatoren, so können nach den beiden oben aufgeführten Gleichungen folgende Effekte auftreten:

- Die Probe erscheint im Okular schwarz, weil das untersuchte Medium isotrop ist, oder bei einem optisch einachsigen Medium, weil die Probe so orientiert ist, dass das Licht in Richtung der optischen Achse einfällt.
- Die Probe erscheint schwarz, weil die optische Achse der Probe parallel zur Polarisationsrichtung von Polarisator oder Analysator steht.
- Die Probe erscheint auch schwarz, wenn der Gangunterschied der beiden Teilwellen ein Vielfaches der Wellenlänge ist
- Im allgemeinen Fall einer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung doppelbrechenden Probe erscheint in Abhängigkeit vom Gangunterschied der Teilwellen die Probe unterschiedlich hell, weil die resultierende Lichtwelle elliptisch polarisiert ist.

Da aber bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen jedoch meist eine weiße Lichtquelle benutzt wird, erscheint eine doppelbrechene Probe farbig, weil nun Licht unterschiedlicher Wellenlänge bei gegebener Dicke und gegebenen Brechungsindizes zu unterschiedlichen Anteilen durch den Analysator tritt.

2.1.1 Texturuntersuchungen an Flüssigkristallen

Bei der Untersuchung von flüssigkristallinen Verbindungen in der Volumenphase zeigen sich häufig charakteristische Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Diese können zur Charakterisierung der Phasen herangezogen werden. Meist bringt man die Substanz zwischen einem Objektträger und ein Deckgläschen auf einem Mikroskopheiztisch zum Schmelzen und untersucht temperaturabhängig polarisationsmikroskopische Texturen.

Eine sehr häufig, bei nematischen Phasen vorkommende Textur ist die Schlieren-Textur. Hier bilden sich von Punkten ausgehende, sich verbreiternde Bänder (Äste) aus, die man als Schlieren bezeichnet. Die Punkte stellen Singularitäten in der Direktor-Orientierung dar, oder anders formuliert handelt es sich um punktförmige Defekte, um die sich der Direktor orientiert. Typische Muster einer solchen Textur sind in Abbildung 14 dargestellt:

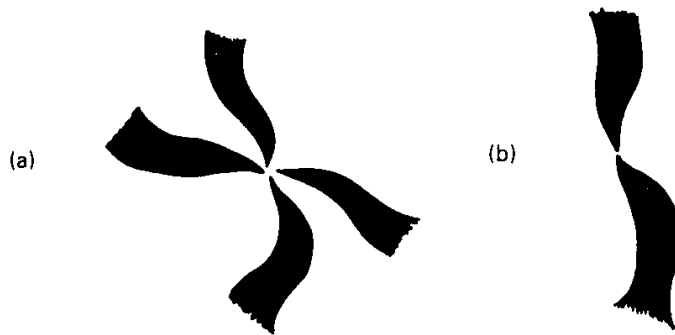


Abb. 14: Charakteristische Muster von Schlieren-Texturen [Gray84]
 a) Punksingularität mit 4 Ästen, b) Punksingularität mit 2 Ästen

Bei der flüssig smektischen S_C -Phase können ebenfalls Schlieren-Texturen auftreten. Dagegen treten bei der S_A -Phase typischerweise die sogenannte Fächer-Textur auf. Unter dem Mikroskop beobachtet man dunkle Linien in Form von Ellipsen und Hyperbeln, wobei die Hyperbeln durch die Brennpunkte der Ellipsen verlaufen. Es handelt sich bei den Ellipsen, wie auch bei den Hyperbeln um Defektlinien, an denen smektische Schichten unterschiedlicher Orientierung aufeinanderstoßen. Bei den kristallin smektischen Phasen wie zum Beispiel bei S_E und S_B (ausführliche Darstellung in [Gray 84]) beobachtet man meist Texturen, in denen Domänen mit scharfen Grenzlinien auftreten. Als typische Textur beobachtet man hier häufig die Mosaik-Textur. Unter dem Mikroskop sieht man Plättchen unterschiedlicher Farben. Innerhalb dieser Plättchen haben alle Moleküle die gleiche Orientierung. Bei allen flüssigkristallinen Phasen kann darüber hinaus noch eine homeotrope Textur beobachtet werden. Domänen mit homeotroper Textur erscheinen unter gekreuzten Polaren schwarz weil dort die optische Achse der Moleküle parallel zum Lichteinfall orientiert ist. In Abbildung 15 ist eine Mosaik- sowie eine homeotrope Textur schematisch dargestellt:

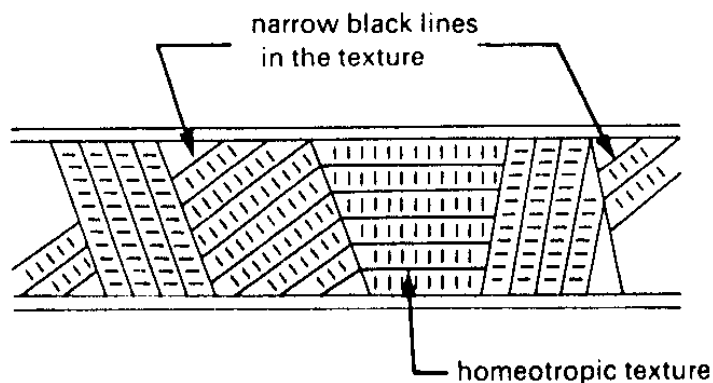


Abb. 15: Anordnung der smektischen Schichten in einer Mosaik-Textur (eine der in der Abbildung dargestellten Domänen zeigt eine homeotrope Orientierung) [Gray84].

Columnare Phasen N_C , wie sie bei discotischen Flüssigkristallen auftreten können zeigen typischer Weise sphärolitische Texturen (Abb. 16).

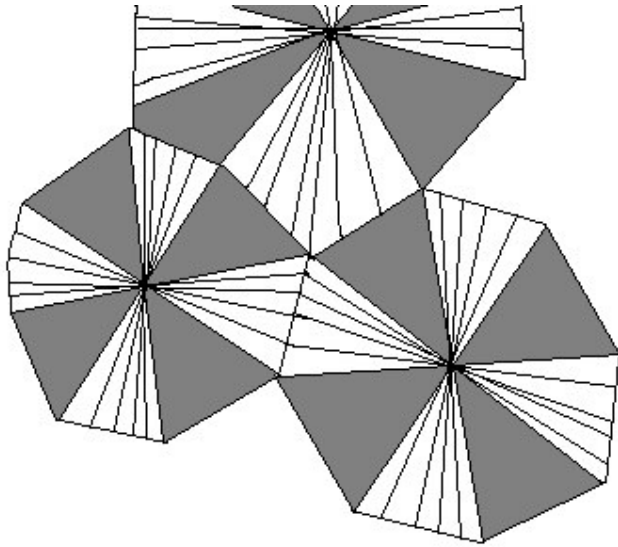


Abb. 16: Sphärolitische Texturen einer N_C -Phase

Bei den chiralen Phasen kann man manchmal aus dem Texturbild direkt die Ganghöhe P der Helix ablesen. Aus der vertikalen Anordnung von parallelen, nebeneinanderliegenden Helices mit unterschiedlicher Verdrehung ergeben sich an den Stoßflächen dunkle Deklinationslinien, die sich im Abstand von einer halben Ganghöhe zu Punkt singularitäten kreuzen (ähnlich wie in Abb. 14). Häufig treten aber diese Deklinationslinien nur in wenig geordneten Bündeln auf, welche als „oily streaks“ bezeichnet werden.

Eine bessere und relativ einfache, weil ohne großen apparativen Aufwand durchführbare Methode, ist die nach Grandjean-Cano benannte Präparation. Dazu wird die Probe auf einer ebenen Glasplatte aufgeschmolzen und mit einer sphärischen Glaslinse bedeckt (Abb. 17). Im Polarisationsmikroskop kann man bei gekreuzten Polarisatoren um den Auflagepunkt der Linse ein konzentrisches Ringsystem aus Deklinationslinien erkennen [Cano67]. Entscheidend für die Ausbildung dieses Ringsystems ist allerdings eine homogene Orientierung der Mesogene an den Glasoberflächen. Diese erreicht man durch Beschichtung der planen Glasplatte mit einer orientierten Polyimidschicht. Durch diese erzwungene Orientierung kann sich nur an Stellen, an denen die Schichtdicke einem ganzzahligen Vielfachen der halben Ganghöhe entspricht, eine ungestörte Helix ausbilden. Diese Bereiche zeigen dann unter dem Mikroskop helle Doppelbrechung, während die Bereiche, die auf Grund der Schichtdicke nur gestörte Helices zulassen, dunkel erscheinen. Die Ganghöhe P ergibt sich dann mit der Gleichung

$$P = x^2 / r$$

mit x^2 als Differenz der Radiusquadrate zweier benachbarter Linien und r dem Radius der verwendeten Linse. Obwohl eine konvexe Linse eine spärlich gekrümmte Oberfläche hat, kann man für sehr kleine Distanzen einen linearen Spalt voraussetzen, so dass nur der Linsendurchmesser mit in die Gleichung einfließt.

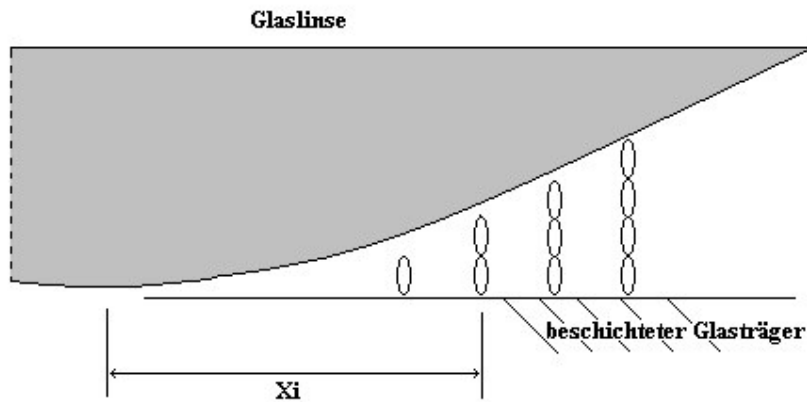


Abb. 17: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung der Grandjean-Cano Methode

2.2 Kraftmikroskopie

Bei der Kraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, kurz AFM genannt) nutzt man die zwischen einer sehr feinen, an einer Feder aufgehängten Spitze und der Substratoberfläche wirkende Kraft zur Charakterisierung der Oberfläche aus. Der schematische Aufbau einer AFM-Apparatur ist in Abbildung 18 wiedergegeben:

Die Probe wird mit Hilfe eines Piezo-Scanners zeilenweise unter der Spitze hin- und herbewegt und dabei die Auslenkung der Spitze interferometrisch oder kapazitiv bestimmt. Die in dieser Arbeit aufgeführten AFM-Messungen wurden im sogenannten contact mode durchgeführt. Bei dieser Arbeitsweise wird die Abstoßung der Spitze von der Oberfläche, verursacht durch das Pauli'sche Ausschließungsprinzip gemessen. Die AFM-Apparatur spricht dabei auf Kräfte zwischen 10^{-13} und 10^{-6} N an und es können, abhängig von den verwendeten Sensoren, Auslenkungen ab 10^{-2} Å detektiert werden.

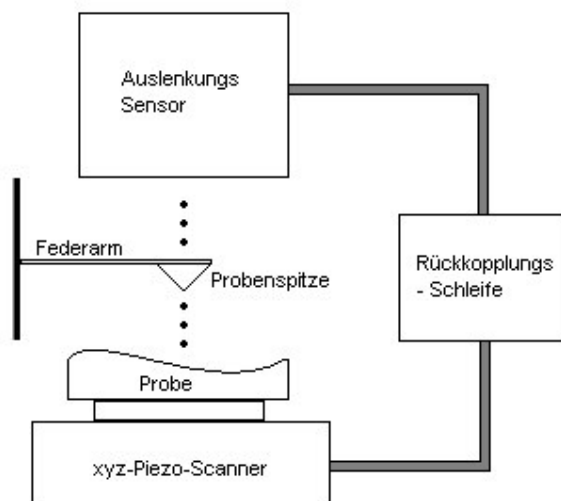


Abb. 18: Schematischer Aufbau eines Kraftmikroskops nach [Meye91]

Die AFM-Technik ermöglicht eine Darstellung der Oberflächenmorphologie, wie Oberflächenrauigkeit und Höhenprofile von Festkörpern auf einem Längenbereich, der durch lichtmikroskopische Techniken nicht zugänglich ist. Die Methode hat darüber hinaus den Vorteil, dass die Höhenunterschiede lokal gemessen werden können und nicht über eine bestimmte Probenfläche gemittelt werden, wie bei Reflektionsmessungen.

Da es sich bei dieser Methode um Kraftmessungen zwischen Messspitze und Probe handelt, ist eine elektrische Leitung der Probe im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie nicht nötig und eine Vielzahl von Proben-Systemen sind dieser Technik zugänglich.

2.3 Röntgenbeugung

Nach der Debye-Scherrer-Methode wird ein monochromatischer Röntgenstrahl durch eine in einem Kapillarröhrchen befindliche Probe gestreut. Wenn die Probe pulverförmig oder flüssigkristallin ist, wird ein Teil der Mikrokristallite bzw. Mikrodomänen die Braggsche Bedingung $\lambda = 2d \sin\vartheta$ erfüllen und durch den Röntgenstrahl einen Beugungskegel mit dem halben Öffnungswinkel 2ϑ erzeugen. Aus den Reflexpositionen werden dann Gitterperiodizitäten mit

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\vartheta$$

berechnet. Hierbei gibt n die Beugungsordnung an und λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls.

In dieser Arbeit wurde die Pulvermethode zur Messung von Kleinwinkelreflexen in flüssigkristallinen Phasen bei verschiedenen Temperaturen benutzt. Dazu wurde die Probenkapillare durch einen Heißluftstrahl auf eine konstante Temperatur erhitzt und dann diffraktometrisch vermessen.

3 Allgemeiner Teil

3.1 2,3-Dimethyl-6-amino- β -Cyclodextrin als Ausgangsverbindung für N-acylierte 6-Amino- β -cyclodextrine

Das bereits diskutierte Problem der Stellungsisomerie macht es nötig, bei den nativen Cyclodextrinen, wie α -, β - und γ -Cyclodextrin, die Anzahl der reaktiven funktionellen Gruppen zu reduzieren, bzw. zu differenzieren um definierte isomerenreine Verbindungen zu erhalten.

Der erste Schritt bei den Synthesen war daher die Reduzierung der reaktiven Gruppen. Beim β -Cyclodextrin sind Derivate leicht zugänglich, bei denen die sieben primären Hydroxygruppen komplett substituiert werden können, ohne dass die sekundären Hydroxygruppen auf der gegenüberliegenden Seite des Toruses angegriffen werden.

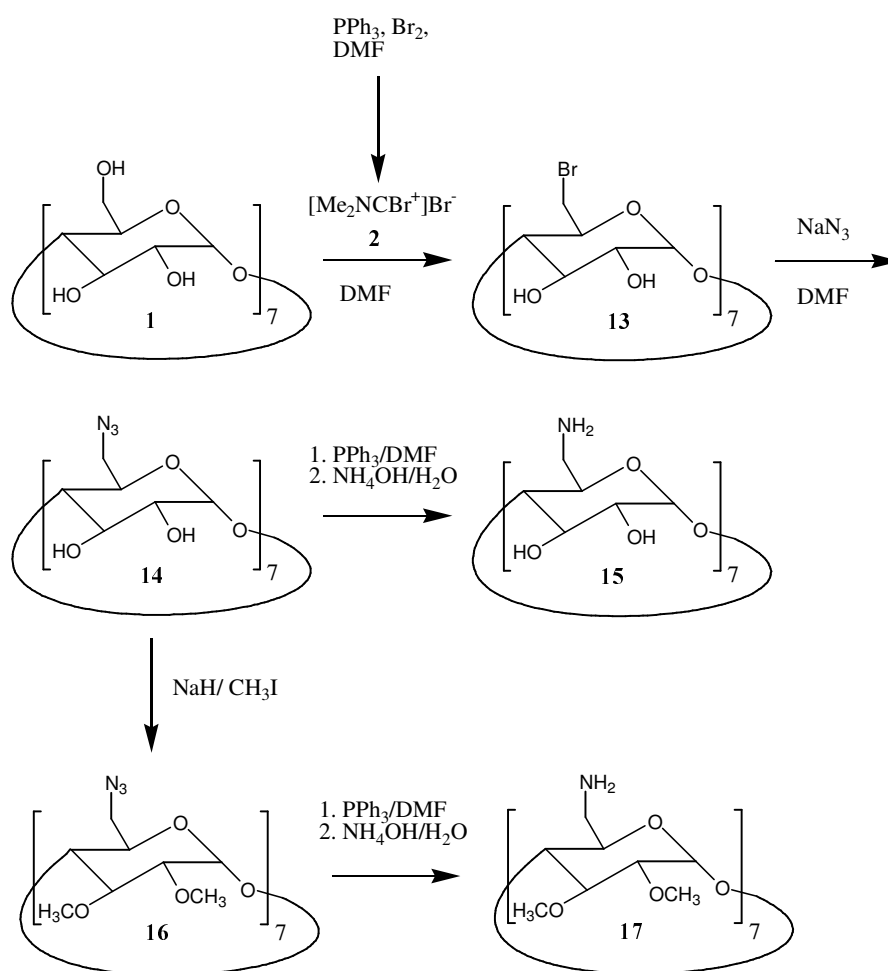


Abb. 19: Differenzierung der OH-Gruppen beim β -Cyclodextrin

Das Verfahren gemäß Abbildung 19 wurde von Defaye und Gabelle entwickelt [Gadel91]. Hierbei wird das sterisch anspruchsvolle Bromierungsreagenz nach Vielsmeier-Haack **2** mit dem nur die primären Hydroxy-Gruppen im β -Cyclodextrin erreicht werden, verwendet. Das so per-6-bromierte Cyclodextrin **13** steht nun für weitere regioselektive Substitutionen zu Verfügung. So gelingt die nucleophile Substitution der Bromgruppen durch Azid-Gruppen glatt unter Erzielung hoher Ausbeuten (**14**). Die Reduktion der Azidgruppen mittels Triphenylphosfin ergibt das Per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin **15**, welches schon als Ausgangsverbindung zur Herstellung flüssigkristalliner Verbindungen verwendet werden kann.

Zusätzlich ist unter Einfügung eines Zwischenschrittes eine irreversible Blockierung der sekundären Hydroxygruppen in 2- und 3-Position möglich. Das Per-6-deoxyazido- β -cyclodextrin **14** wird dabei in 2,3-Position mit Methyljodid verethert (**16**). Die anschließende Reduktion des methylierten Azids ergibt dann das Per-6-deoxyamino-2,3-dimethyl- β -cyclodextrin **17**.

Als mesogene Flügelgruppe wurden in dieser Arbeit Derivate von Hydroxy-benzoesäuren verwendet, deren Hydroxy-Gruppen mit verschiedenen langen Alkylketten verethert wurden. In Abbildung 20 ist die Syntheseroute exemplarisch für 3,4-Di-(decyloxy)-benzoesäurechlorid **21** aufgeführt.

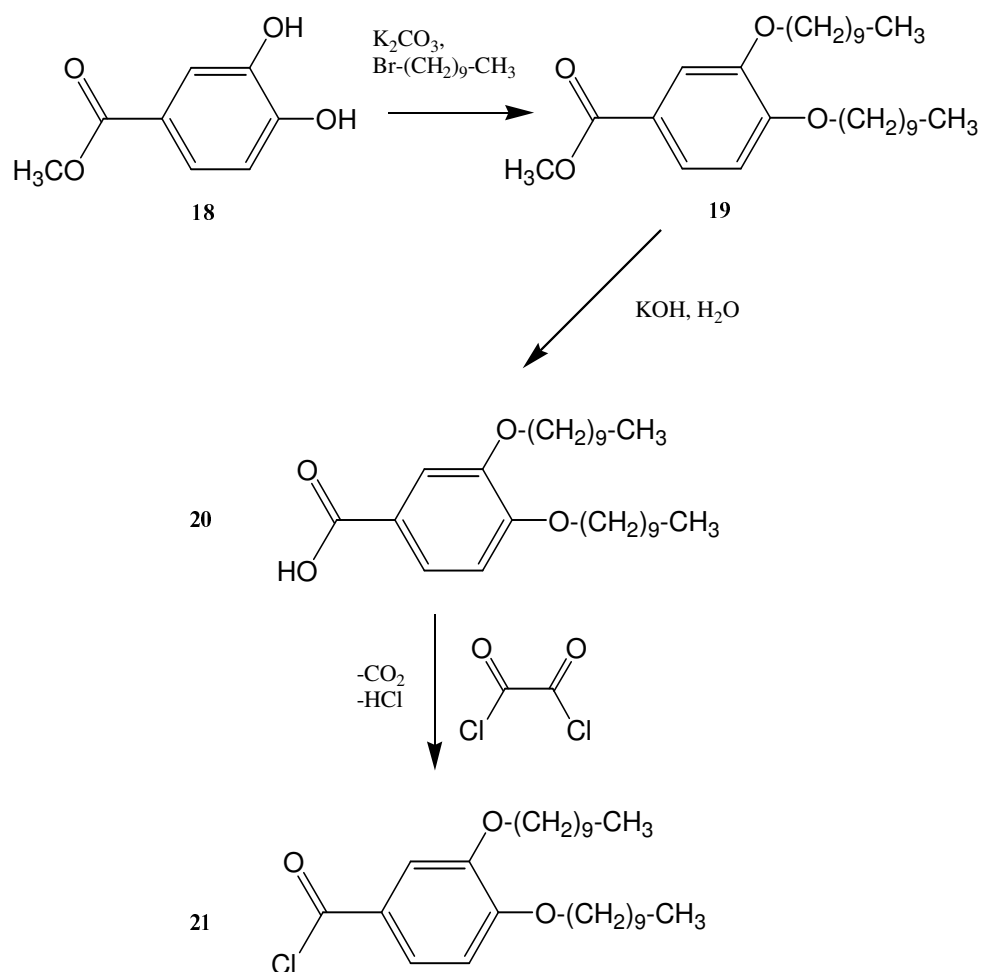
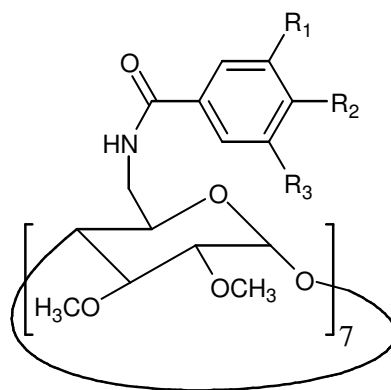


Abb. 20: Syntheseroute der mesogenen Flügelgruppen am Beispiel des 3,4-Di-(decyloxy)-benzoesäurechlorids

3.1.1. Per-2,3-Dimethyl- per-6-deoxyamino-alkyloxy-benzoesäureamido- β -cyclodextrine

Die ersten Kupplungen von Cyclodextrin und mesogene Flügelgruppen wurden mit Per-6-amino-2,3-dimethyl- β -cyclodextrin **17** und verschiedenen substituierten Hydroxybenzoesäurechloriden durchgeführt. Die erzeugten Produkte sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.



Tab. 1: Synthetisierte Per-2,3-dimethyl-6-alkyloxybenzoesäureamido- β -cyclodextrine

Verbindung	R1	R2	R3	Abkürzung
22	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-H	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	ET190
23	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-H	ET210
24	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	-O-(CH ₂) ₉ -CH ₃	ET193
25	-O-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	-O-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	-O-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	ET192

Die Alkylierung der Hydroxybenzoesäuren erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass aus verschiedenen anderen Arbeiten flüssigkristalline Eigenschaften erst ab einer Alkylkettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen festgestellt werden konnten [Klab02]. Ebenfalls hat sich gezeigt, dass Alkylketten mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen eine Seitenketten-Kristallisation verursachen, die die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen verhindert.

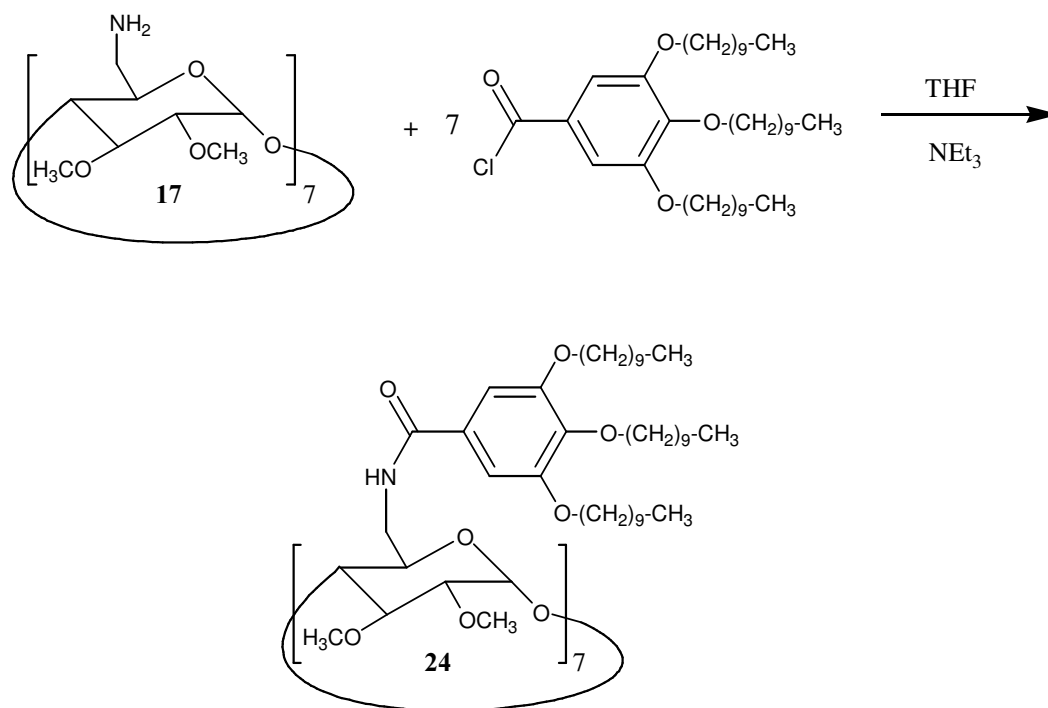


Abb. 21: N-Acylierung des in 2,3 Position durch Veretherung blockierten 6-Aminocyclodextrins **17** mit 3,4,5-Tri-decyloxy-benzoesäurechlorid

Daher wurden Alkylkettenlängen von 10 und 16 Kohlenstoffatomen ausgewählt. Die

Kupplungsreaktionen mit dem Cyclodextrinderivat **17** (Abb.21) wurden alle bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit Zusatz von Triethylamin als Säurefänger durchgeführt. Da die Hydroxygruppen in 2- und 3-Position in der Verbindung **17** verethert sind, konnte die Reaktion mit einem deutlichen Überschuss an Säurechlorid erfolgen. Nach Reaktionszeiten von 24 h bis 72 h wurden die Produkte in Methanol ausgefällt, wobei zum Teil eine Abtrennung der polareren Nebenprodukte und Edukte erfolgte. Wie aber das folgende GPC-Chromatogram in Abbildung 22 zeigt, wurde ein Gemisch erhalten, das neben dem gewünschten, schon recht hochmolekularen Produkt bei 27.3 mL Elutionsvolumen, zwei weitere, niedermolekulare Komponenten enthält.

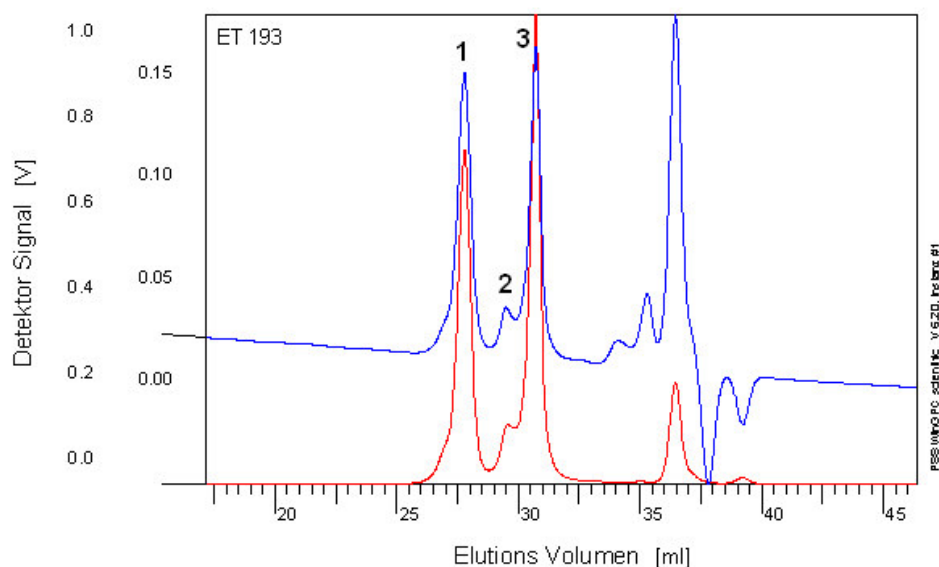


Abb. 22: GPC des Rohproduktes **24** in Chloroform mit einem analytischen Säulensatz von 100 bis 10000 Å (blau: RI-Detektor, rot: UV-Detektor 254 nm), **1** = Hauptkomponente, **2** = unbekannte Verbindung, **3** = 3,4,5-Trialkyloxybenzoesäure, spätere Signale: Lösemittel

Da die verschiedenen Komponenten dieses Gemisches wenig Unterschiede in der Polarität zeigen (neben dem Produkt ist vor allem die freie Alkyloxybenzoesäure **3** bei 31.5 mL Elutionsvolumen vorhanden, sowie eine nicht näher identifizierbare Verbindung **2** mit der Masse von 1733 D* bei 29.5 mL), war hier eine aufwendige Trennung mittels präparativer GPC erforderlich (*: die Masse dieser Komponente wurde durch MALDI-TOFF-Massenspektrometrie bestimmt).

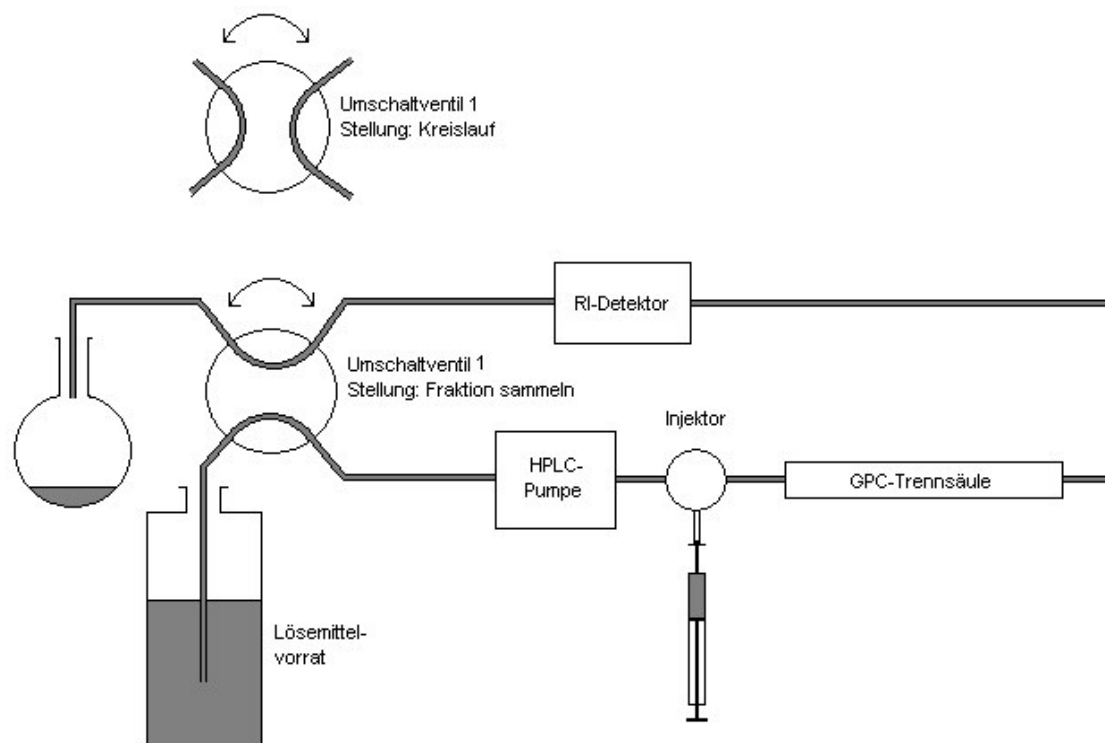


Abb. 23: Schematische Darstellung der verwendeten präparativen GPC-Anlage zur Aufreinigung der Cyclodextrin-Produkte.

Um eine Molmassen-Trennung in der präparativen GPC zu erhalten, die der analytischen GPC entspricht, wurde eine Säulenschaltung benutzt, die das Trennungsgemisch auf den Säulen im Kreislauf führte (Abb. 23). Dies ergab eine Verlängerung der effektiven Säulenlänge um den Faktor zwei bis drei. Für die Trennung der Probe wurde hier Tetrahydrofuran (THF) als Laufmittel verwendet. Spätestens nach drei Cyclen waren die Komponenten der Proben soweit voneinander getrennt, dass eine Entnahme der reinen Fraktion erfolgen konnte. In der Abbildung 24 auf der nächsten Seite ist die Trennung der Verbindung **24** von ihren Nebenprodukten durch drei Cyclen gezeigt (der Peak bei 126.25 min ist das reine Produkt):

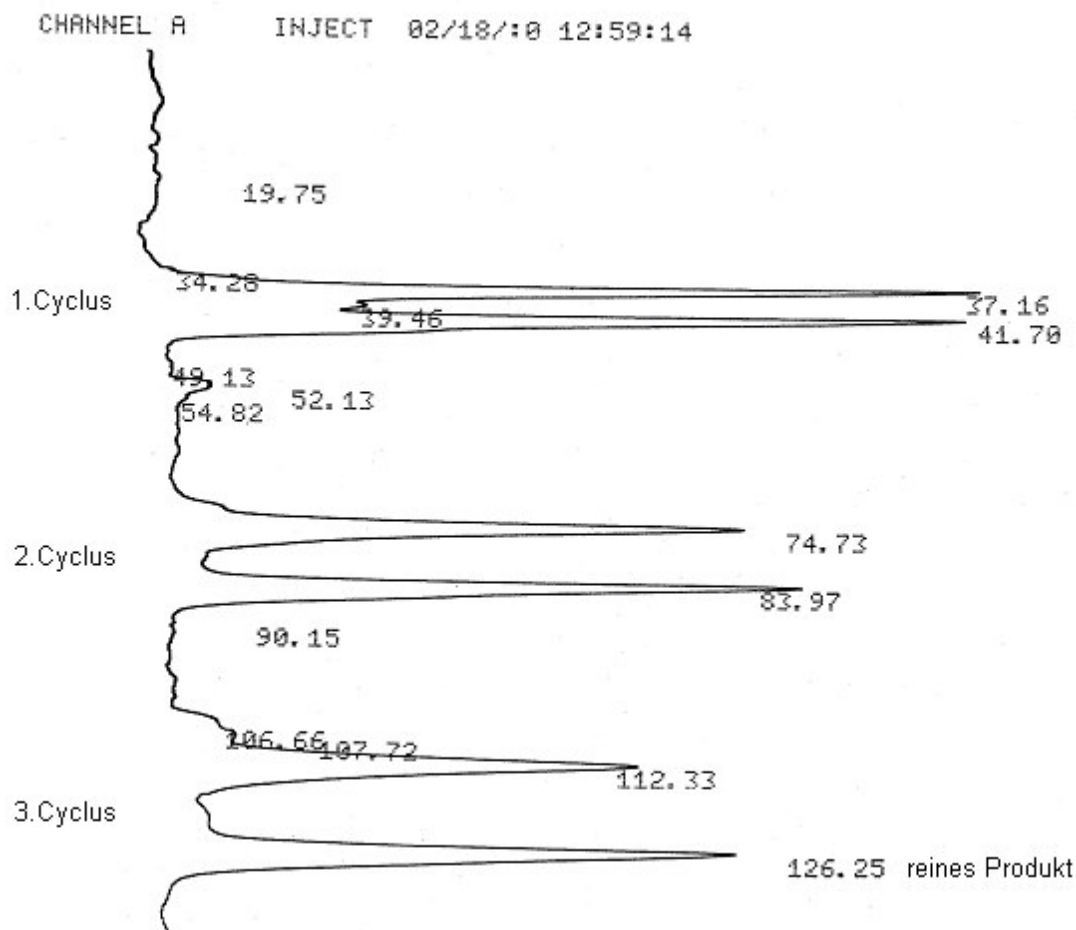


Abb. 24: Drei-Cyclen-Trennung des Rohproduktes von **24** in THF. Detektorsignal: Refraktiv-Index

Die Reinheit der Produkt-Fraktion wurde anschließend noch durch Aufnahme eines HPLC-Chromatogramms überprüft. Durch die Verwendung eines Diodenarray-Detektors konnte die Homogenität des eluierten Peaks anhand des simultan aufgenommenen Spektrums verifiziert werden (Abb. 25).

Aussagekräftiger ist aber mit großem Abstand die Aufnahme eines MALDI-TOFF-Spektrums. In der Abbildung 26 erkennt man als intensivstes Signal die höchste vorkommende Masse von $M^{K^+} = 5375.5$ D. Sie entspricht mit einer Toleranz von 1,5 D der Masse von Verbindung **24** zuzüglich einem Kaliumion. Die weiteren Signale in diesem Spektrum ergeben unter den Synthesebedingungen keine plausiblen Verbindungen, sodass es sich hier wahrscheinlich um Fragmentierungen der Verbindung **24** handelt.

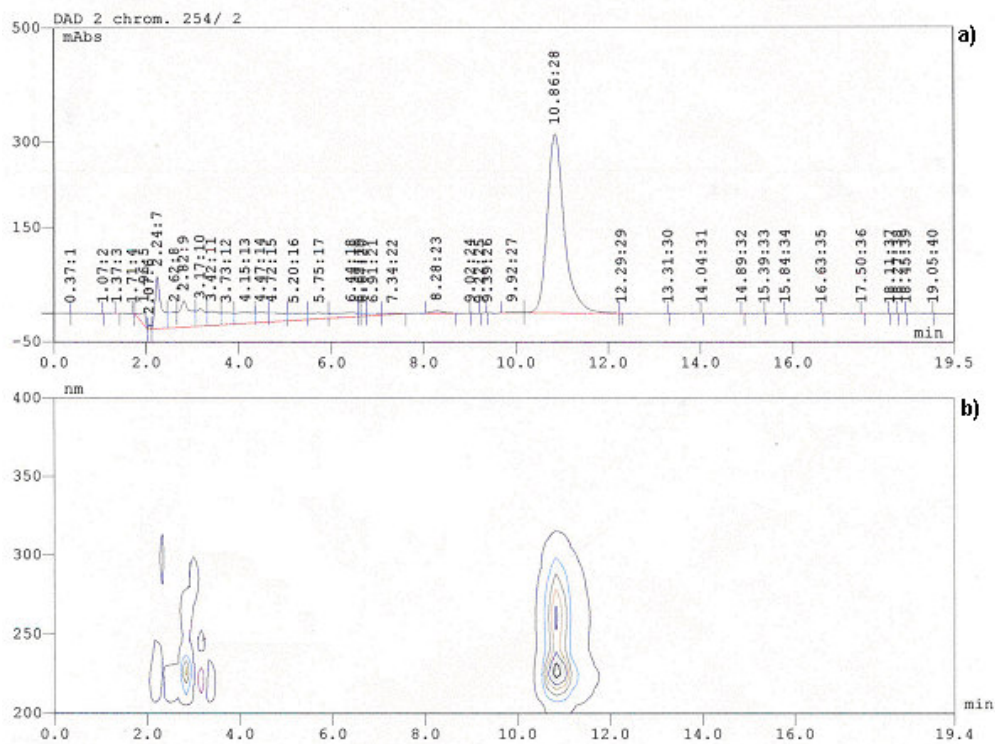


Abb. 25: HPLC-Chromatogramm von **24** (verwendete Säule: RP 8, Laufmittel: 1mL/min THF/H₂O, 70:30). a) Chromatogramm bei 254 nm UV-Dioden-Array-Detektor, b) Spektrale Verteilung der Komponente.

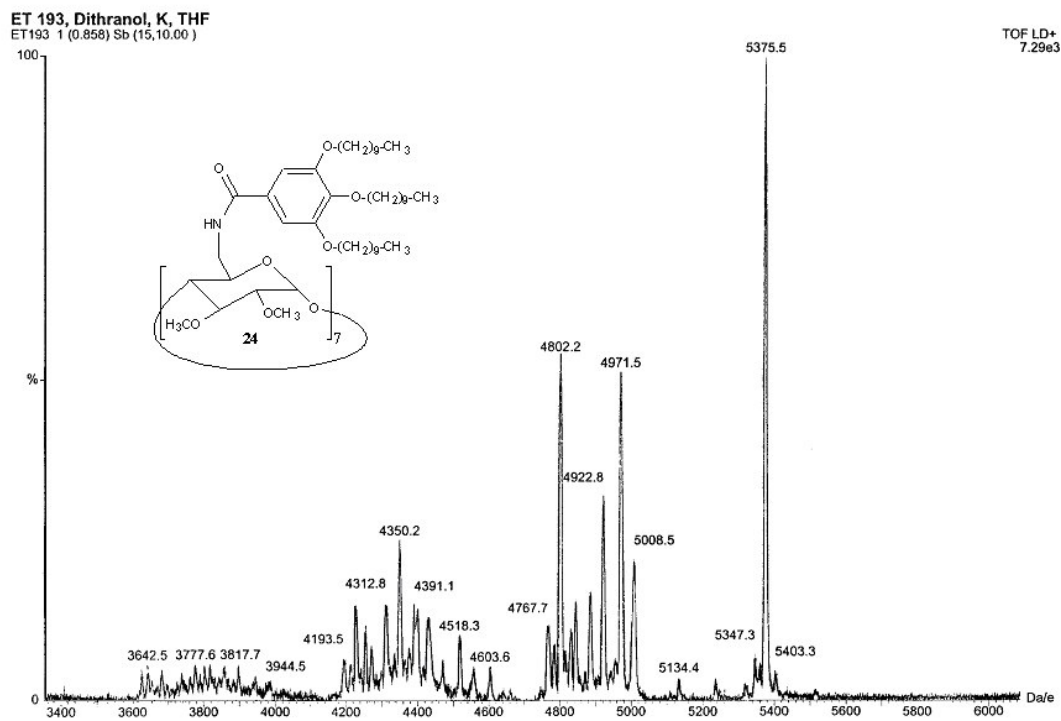


Abb. 26: MALDI-Toff von **24** $M^{+K}=5375.5$ D

Die Charakterisierung der Verbindungen mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie erwies sich als schwierig. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen **22** bis **25** zeigen alle sehr breite Signale und untermauern damit den makromolekularen Charakter. In Abbildung 27 ist das 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **23** dargestellt. Das Multipllett mit der geringsten chemischen Verschiebung von 0.84 ppm kann man den terminalen Methylprotonen der Alkyloxy-Flügelgruppen zuordnen. Ebenso gehört das weitere Multipllett bei 1.22 ppm zu jeweils 7 Methylenprotonen der Alkyloxy-Flügelgruppen, wie auch das sehr breite Multipllett zwischen 1.6 und 2.1 ppm. Gar nicht aufgelöst sind die Methinprotonen des Cyclodextrinringes, die im Multipllett zwischen 3 und 4,3 ppm liegen. Einzig die Protonen der zwei Methoxygruppen lassen sich als überlagerte Signale bei 3.61 und 3.47 ppm erkennen. Die aromatischen Protonen erkennt man bei 6.65 und 7.4 ppm als breite Multiplletts. Aufgrund des großen Signalverhältnisses zwischen den Protonen der Alkyloxy-Flügelgruppen und der einzelnen Methinprotonen des Cyclodextrinringes entsteht eine geringe Genauigkeit der Signalintegrale als weitere Erschwernis der Charakterisierung. Somit stellen die MALDI-TOFF- Massenspektren dieser Verbindungen die einzige sichere Charakterisierung dar.

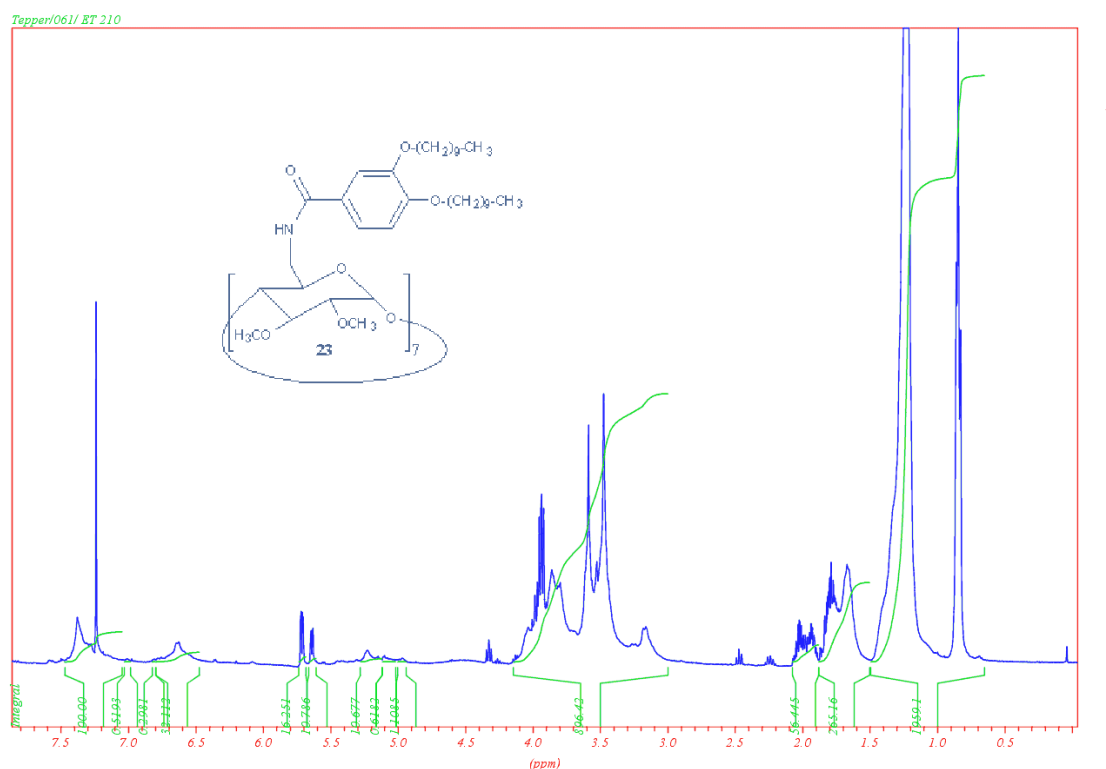


Abb. 27: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung **23** in CDCl_3 (Lösungsmittelsignal bei 7.20 ppm)

Die erhaltenen reinen Verbindungen **22** bis **25** kristallisierten nicht und zeigten alle einen wachsähnlichen Charakter, ohne einen erkennbaren Schmelzpunkt. Von diesen Verbindungen zeigte lediglich **23** bei DSC-Messungen in einem Temperaturintervall von 0 bis 200 °C neben einem breiten Schmelzpeak bei 50 °C, der typisch für kristallisierte Alkylseitenketten ist, einen sehr schwachen endothermen, nur beim ersten Aufheizen auftretenden Übergang bei 150 °C, der auf einen Klärpunkt hindeutet (Abb. 28).

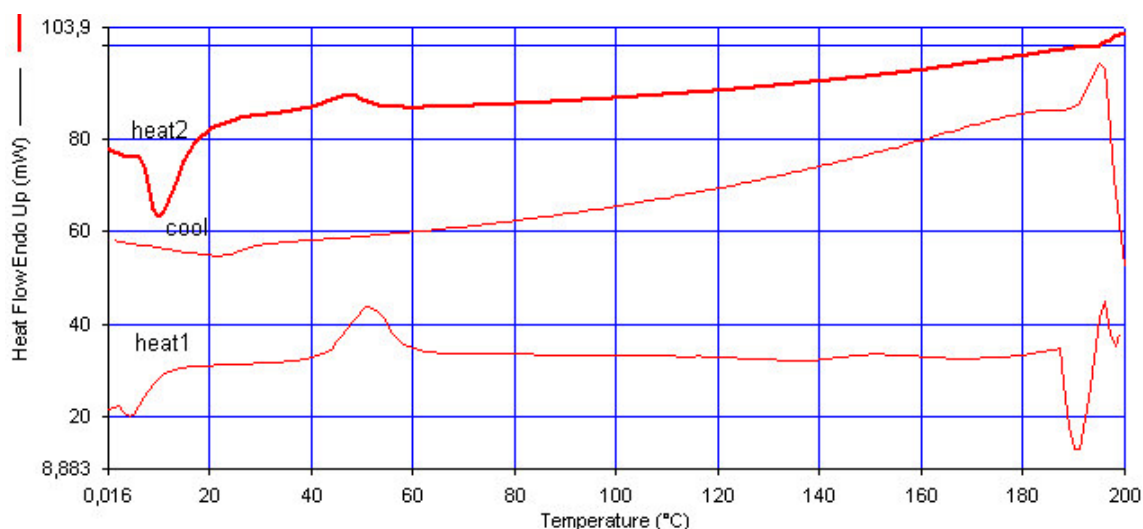


Abb. 28: DSC-Heiz- und Kühlkurve von **23**

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen mit gekreuzten Polarisatoren ergaben bei keiner Verbindung Hinweise auf Texturen. Auch bei der Verbindung **23** zeigten sich nach 24-stündigem Tempern bei 100 °C keine eindeutigen Texturen. Daraus wird geschlossen, dass die Cyclodextrinverbindungen mit 3,5-Dialkyloxybenzoesäuresubstituenten, sowie mit 3,4,5-Trialkyloxybenzoesäuresubstituenten keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen. Bei der Verbindung **23** mit 3,4-Dialkyloxybenzoesäuresubstituenten bleibt eine eindeutige flüssigkristalline Eigenschaft unklar. Aus diesem Grund erfolgte auch keine Untersuchung als LB-Filme auf der Luft-Wasser-Grenzfläche. Stattdessen wurden weitere Strukturvarianten dieser Verbindungen erzeugt.

3.2. Per-6-deoxyamino-(3,4-dialkyloxy)-benzoesäureamido- β -cyclodextrin

Nach den bisher bei flüssigkristallinen Eigenschaften schlecht abgeschnittenen Verbindungen **22** bis **25** stellte sich die Frage nach dem Einfluss der veretherten sekundären Hydroxygruppen. Daraufhin wurde zunächst das Cyclodextrinderivat **26** hergestellt, dessen Hydroxygruppen in 2- und 3-Position nicht wie bisher durch Veretherung mit Methyljodid blockiert wurden, sondern frei blieben. Als mesogene Flügelgruppe wurde hier die (3,4-Di-decyloxy)-benzoesäure **20** verwendet. Das 3,4-Substitutionsmuster der Alkylflügelgruppen scheint aufgrund der Ergebnisse von Verbindung **23** am ehesten erfolgversprechend zu sein, um flüssigkristalline Derivate zu erhalten.

Die Verwendung des entsprechenden Säurechlorids **21** wäre hier allerdings zu wenig selektiv gewesen und hätte zu Veresterungen in 2- und 3-Position des Cyclodextrins **15** geführt. Aus dem gleichen Grund wurde hier auch auf einen Überschuss an Säurechlorid verzichtet. Als Kupplungsreagenz fand Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) Anwendung (Abb. 29).

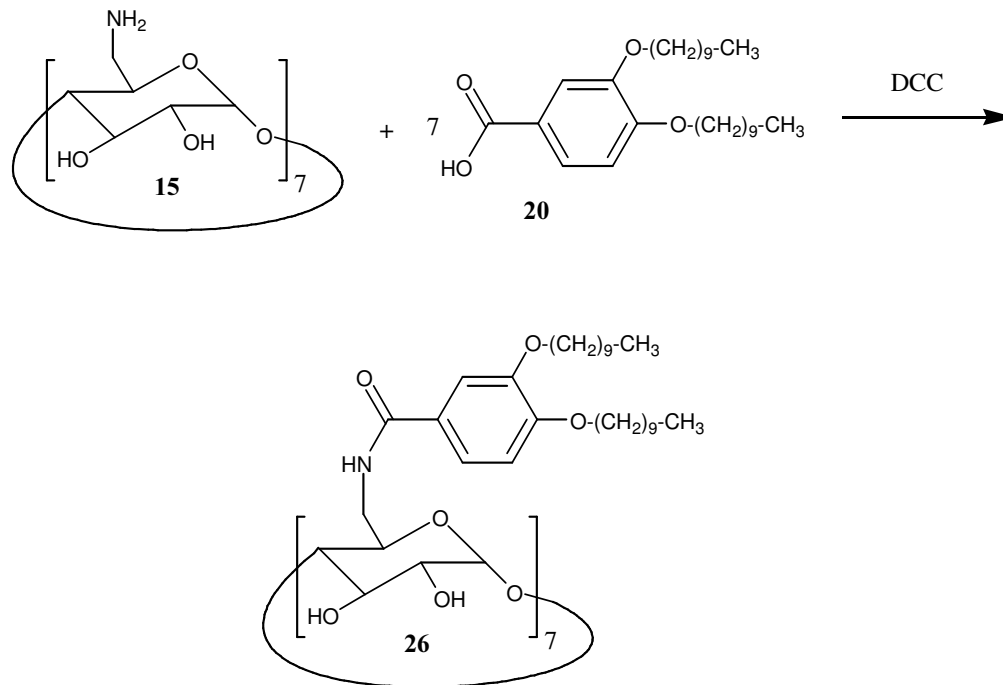


Abb. 29: N-Acylierung des Per-6-amino-β-cyclodextrins **15** mit (3,4-D-decyloxy)-benzoesäure

Die Chloroform-GPC des Rohproduktes **26** in Abbildung 30 zeigte überraschenderweise eine breite Molmassenverteilung mit einer sehr verschmierten Elution. Dies wird auf Wechselwirkungen der freien OH-Gruppen mit dem Polystyrol-divinylbenzol der Säulenfüllung zurückgeführt. Offenbar kann das Lösemittel Chloroform die OH-Gruppen nicht genügend solvatisieren.

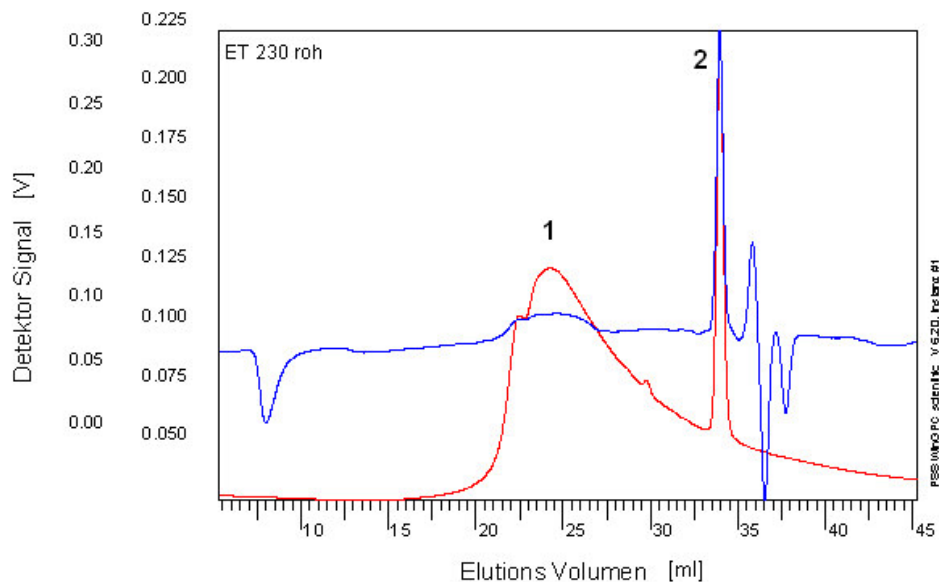


Abb. 30: GPC von Rohprodukt **26** in Chloroform (blau: RI-Detektor, rot: UV-Detektor 254 nm), **1** = Hauptkomponente, **2** = interner Standard Toluol

Aus diesem Grund erfolgte eine GPC-Untersuchung in DMF/LiCl auf HEMA-Säulen. Durch die daraus resultierende größere Polarität von Lösemittel und Säulenfüllung konnte eine

Wechselwirkung zwischen Probe und Säulenfüllung minimiert werden. Aus der Abbildung 31 kann man nun eine scharfe Elutionpeak der Produktkomponente **26** erkennen. Die Verbreiterung in der ansteigenden Flanke des Peaks lässt eine Dimerisierung vermuten. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass weitere hochmolekulare Komponenten fehlen. Daher konnte hier auf eine präparative GPC-Trennung verzichtet werden. Das MALDI-TOFF-Spektrum in Abbildung 32 zeigt die erwartete Masse $M^{K^+} = 4083.6$ D.

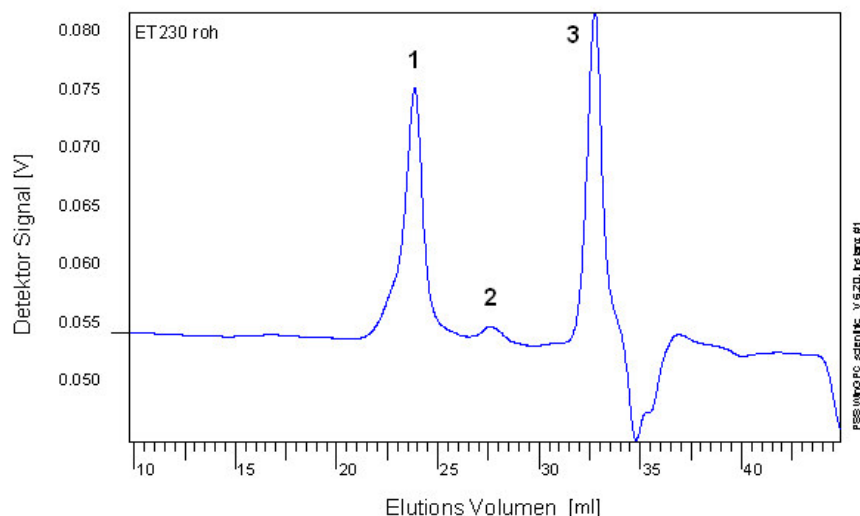


Abb. 31: GPC von Rohprodukt **26** in DMF/LiCl als Eluent (blau: RI-Detektor), **1** = Hauptprodukt, **2** = 3,4-Dialkyloxybenzoesäure, **3** = interner Standard Toluol.

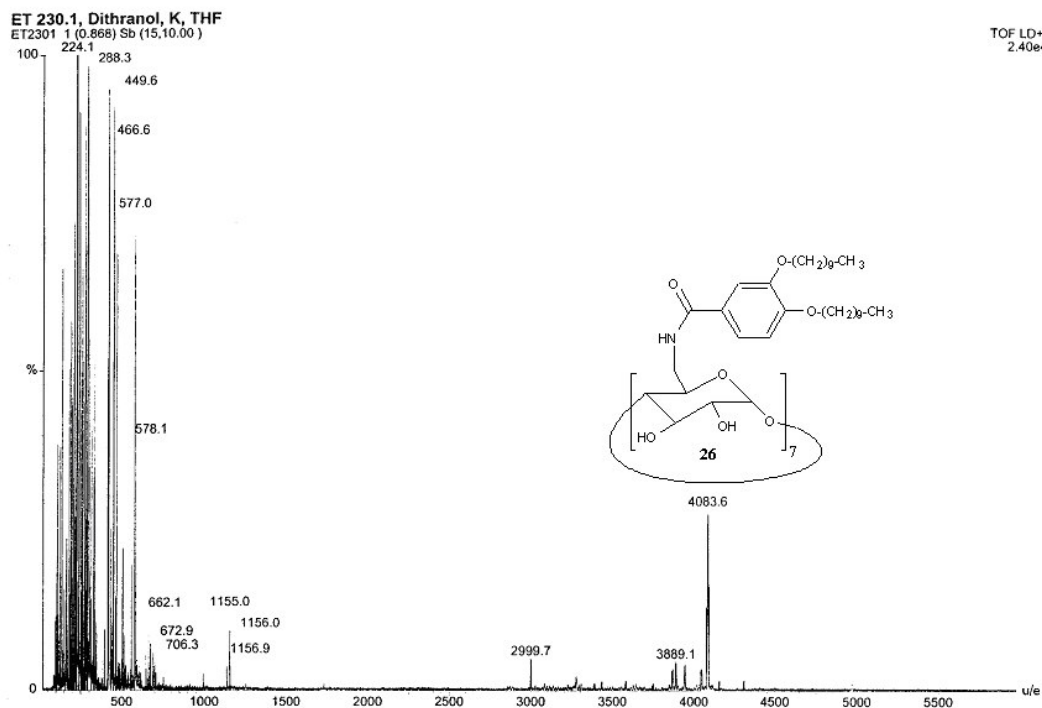
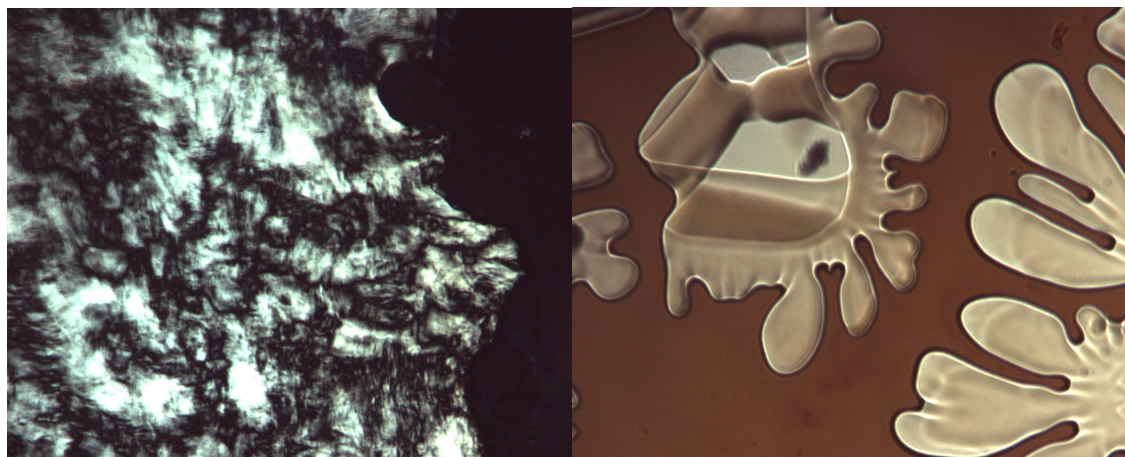


Abb. 32: MALDI-TOFF-Spektrum der Verbindung **26** mit $M^{K^+} = 4083.6$ D

Diese Verbindung zeigt auch zum ersten Mal thermotrope flüssigkristalline Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Die folgende Abbildung 33a) zeigt eine Aufnahme bei 250 °C mit gekreuzten Polarisatoren. Zum Vergleich dazu zeigt die Aufnahme in 33b) den isotropen Zustand bei 260 °C der gleichen Probe. Allerdings waren die Texturen unter dem Mikroskop nur beim ersten Aufheizen erkennbar. Beim langsamen Abkühlen der isotropen Phase konnten keine Texturen beobachtet werden. Es handelt sich offenbar hier um nicht enantiotrope Phasen.



a) T=250°C

b) T=260°C

Abb. 33: a) Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Dialkoxy-substituierten Cyclodextrins 26 bei 150-facher Vergrößerung und 250 °C, b) die gleiche Probe bei 260 °C.

Bemerkenswert ist bei dieser Verbindung die Beobachtung, dass eine flüssigkristalline Textur unter dem Polarisationsmikroskop erst ab 230 °C zu beobachten war. Die hohe Klärtemperatur der Verbindung resultiert aus Wasserstoffbrückenbindungen der vorhandenen Amid-Gruppen. Die Textur in Abbildung 33a) ist eher unspezifisch und keiner typischen Art zuzuordnen. Die hohe Schmelztemperatur ließ leider eine Pulverdiffraktion der flüssigkristallinen Phase nicht realisieren, da das verwendete Gerät nur einen Temperaturbereich bis 200 °C erfasst.

Aufgrund der hohen Schmelztemperaturen konnte ebenso keine aussagefähige DSC-Messung durchgeführt werden. Die Probe zeigt bei den hohen Temperaturen bereits erste Zersetzungserscheinungen. Die Gasentwicklung, die in Abbildung 33b) sehr gut zu erkennen ist, bestätigt dies ebenfalls.

Eine weitere Untersuchung erfolgte mit LB-Messungen auf einer Filmwaage. Aus dem Schub/Flächen-Diagramm in Abbildung 34 lässt sich ein steiler Anstieg des Oberflächendrucks bei einer molekularen Fläche von 3.2 nm² ablesen. Oberhalb eines Druckes von 38 mN/m flacht die Kurve stark ab, steigt aber sehr flach weiter an, bis zu einer molekularen Fläche von weniger als 0.5 nm². Der Anfangs steile Anstieg der Isotherme ist typisch für eine festanaloge Phase. Es handelt sich daher um einen besonders steifen Film, der sich nicht expandieren lässt ohne dass der Film reißt und einzelne Inseln auf der Wasser/Luft-Grenzfläche bildet. Letztere sind durch mikroskopische Untersuchung der Filmoberfläche beobachtbar. Auch der abrupte Abfall des Filmdrucks beim Expandieren spricht dafür. Die bei einem Filmdruck von 38 mN/m einsetzende Abflachung und das Fehlen eines ausgeprägten Kollaspunktes lässt den Schluss zu, dass hier Multischichten gebildet werden. Der bestimmbarer Wert für den molekularen Platzbedarf der Monoschicht liegt mit 3.3 nm²/Molekül in einem Bereich, indem auch andere per-6-modifizierte β-Cyclodextrine liegen.

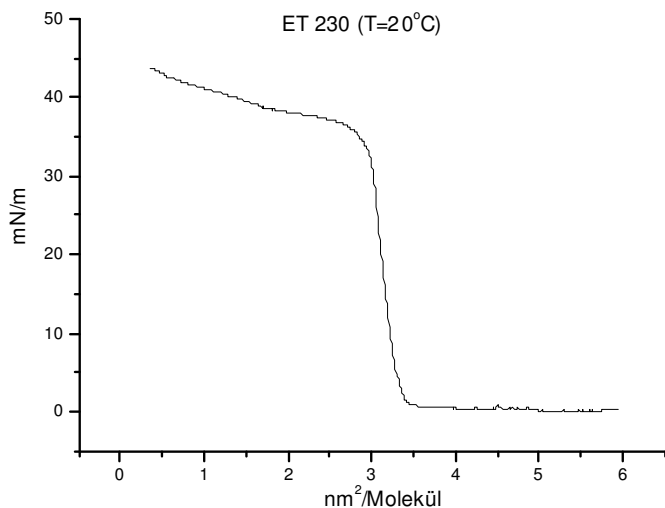


Abb. 34: Druck/Flächen-Isotherme eines LB-Films von **26** bei 20 °C

Zum Beispiel das Per-6-tert.-butyldimethylsilyl- β -cyclodextrin mit einem molekularen Platzbedarf der Monoschicht von 3,4 nm²/Molekül [Jullien99]. Aus diesem Platzbedarf lässt sich die in Abbildung 35 schematisierte Anordnung ableiten, in der die sekundären Hydroxygruppen dem Wasser zugewandt sind und die Cyclodextrinringe flach auf dem Wasser schwimmen, während die hydrophoben Dialkyloxybenzoesäuregruppen in die Gasphase gerichtet sein müssen, analog grundlegenden Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen [Kawab86], [Parrot92].

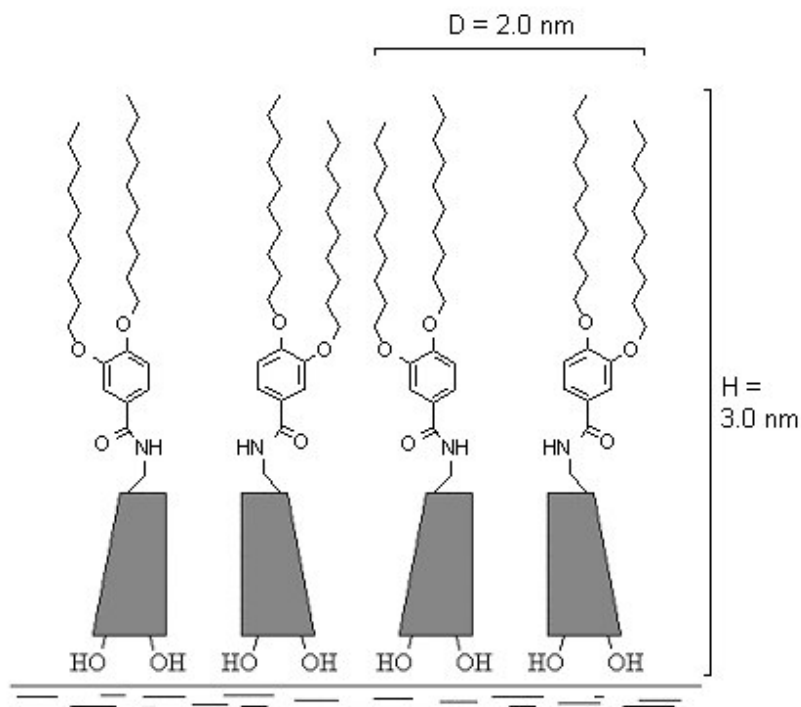


Abb. 35: Wahrscheinliche Anordnung von **26** in der Monoschicht auf der Wasseroberfläche

3.2.1 AFM-Untersuchungen der Verbindung 26

Die Verbindung **26** wurde in Zusammenarbeit mit K. H. Graf und I. A. Covalcica aus dem physikalischen Arbeitskreis von Prof. Butt, Universität Siegen mittels Kraftmikroskopie untersucht. Die Beschichtung von Graphit-, OTS-silanisierten Silicium- und hydrophilen Siliciumträgern mit **26** erfolgte durch Spin Coating und LB-Transfer-Technik. Die folgende Abbildung 36 zeigt das Prinzip der Spin Coating-Beschichtung.

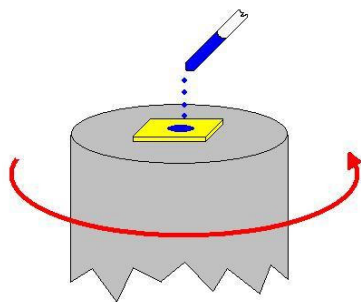


Abb. 36: Schematische Darstellung der Spin-Coating-Technik

Auf einen sich schnell drehenden Teller befindet sich das befestigte Trägermaterial für die AFM-Messung. Durch mittiges Auftropfen der Probelösung erfolgt eine spontane Verteilung der Lösung auf den Träger. Gleichzeitig erfolgt das Verdampfen des Lösemittels. Zurück bleibt ein sehr gleichmäßiger Film auf dem Träger. Häufig reicht diese einfache Methode bereits aus, um supramolekulare Schichtstrukturen für die AFM-Messungen zu erhalten.

3.2.2 Morphologie der Filme

Die durch AFM-Messung ermittelte Oberflächenmorphologie auf Graphit, präpariert durch Spin Coating ist in Abbildung 37a) dargestellt. Die unterschiedlichen Farben korrespondieren dabei mit unterschiedlichen Filmdicken. Die Genauigkeit in der Höhenauflösung bei diesen Messungen beträgt typischerweise 15 bis 20 % [Graf02]. Dabei ist die Bestimmung der Höhe dann schwierig, wenn die Filme sehr homogen sind und keine Löcher oder Lücken aufweisen. Ein Aufkratzen des Films mit der Messspitze ist dann die einzige Möglichkeit, um vom Substratuntergrund zu messen.

Auf einer Probenfläche von $25 \mu\text{m}^2$ erkennt man in Abbildung 37a) nadelartige Strukturen auf einem größtenteils homogenen Untergrund. Die mittlere Filmdicke beträgt in diesem Ausschnitt 0.5 bis 0.7 nm. Dies ist ein Wert, der mit flach aufliegenden Cyclodextrinringen in Einklang steht, wobei die 3,4-Dialkyloxybenzoesäuregruppen parallel zur Substratoberfläche aufgespreitet sein müssen. Die Nadelstrukturen können dabei auf die Oberflächenstruktur des Graphits zurückgeführt werden. Die AFM-Messung auf OTS-silanisiertem Siliciumträger zeigt dagegen mit der selben Spin Coating-Präparation eine gänzlich andere Oberflächenmorphologie. In der Abbildung 37b) erkennt man irregulär geformte kleine Inseln mit einem Durchmesser von ca. 100 bis 150 nm und einer Höhe von 0.5 bis 0.7 nm. Hier kann es sich um die selbe Anordnung wie in a) handeln mit dem Unterschied, dass der Film auf dem Träger zu Inseln aufgerissen wurde.

Die AFM-Messungen der LB-Filme zeigen wiederum andere Morphologien. Die Übertragung auf hydrophilen Silicium ist in Abbildung 38a) zu erkennen. Sie wurde bei einem Filmdruck

von 25 mN/m durchgeführt und sollte daher, wie aus der Isothermen in Abbildung 34 erkennbar, eine Monoschicht ergeben. Die Oberflächenmorphologie auf einer Probenfläche von $225 \mu\text{m}^2$ ist hier so glatt, dass eine Höhenbestimmung schwierig ist, vielleicht handelt es sich hier um eine homogene Monoschicht. Bei der LB-Filmübertragung auf hydrophoben OTS-silanisiertem Siliciumträger zeigen sich in Abbildung 38b) unregelmässige Tropfenformen, die Multischichtstrukturen mit einer Höhe von 54 bis 55 nm aufweisen. Diese riesigen Multischichtstrukturen, auch de Wetting-Strukturen genannt, sind typisch für Lipide und lipidähnliche Moleküle. Darüber hinaus ist eine punkförmige Feinstruktur zu erkennen, die die gleichen Dimensionen wie auf dem OTS-silanisierten Siliciumträger mit Spin-Coating-Präparation besitzt.

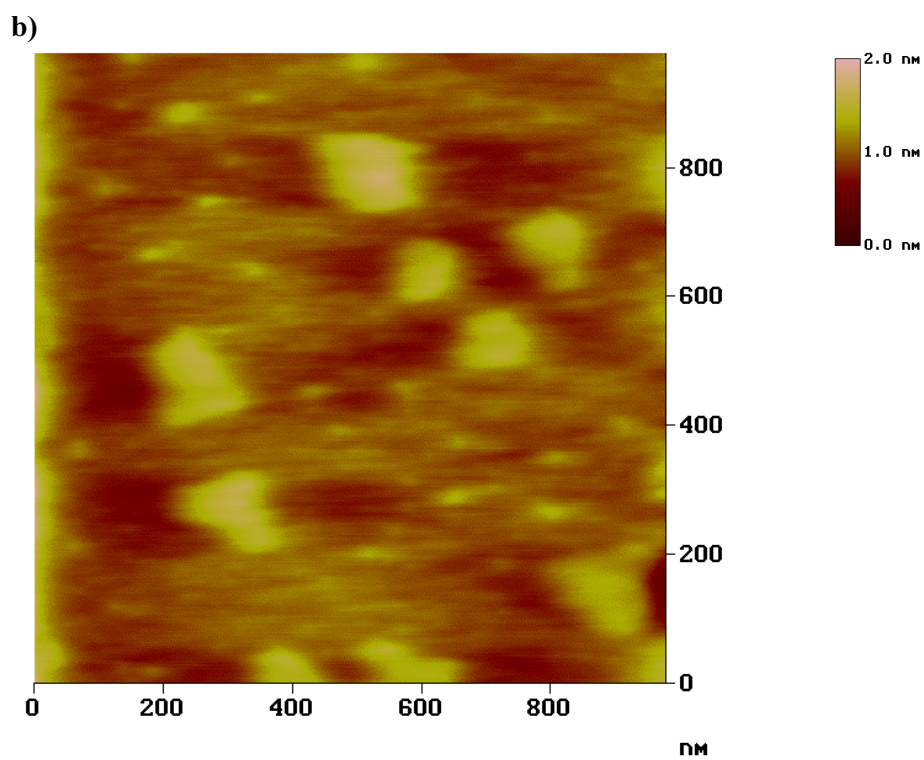
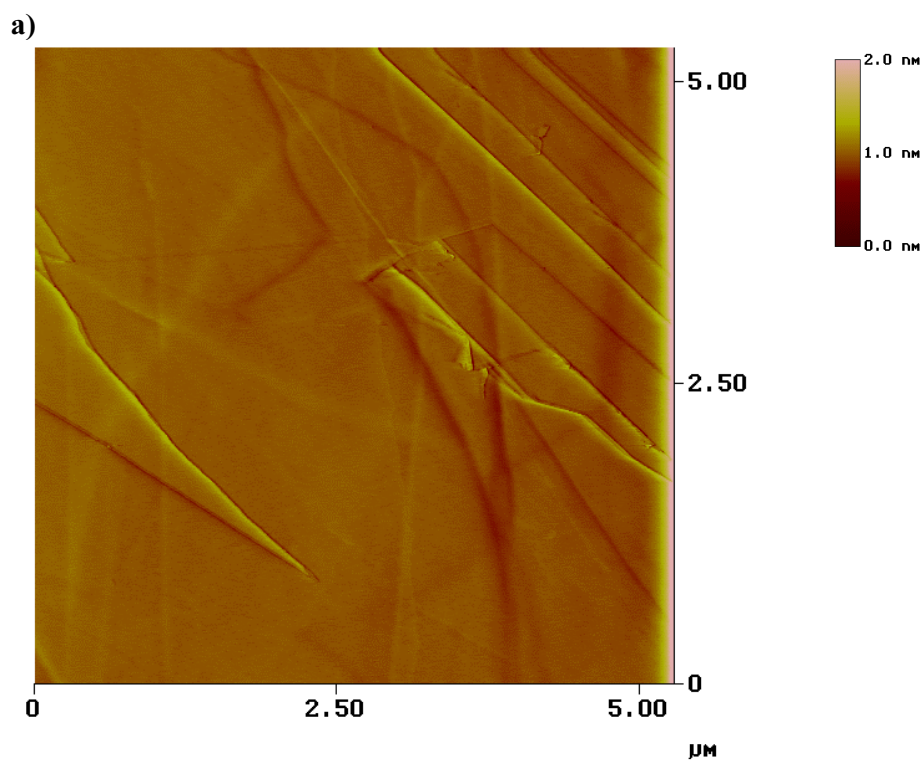


Abb. 37: AFM-Aufnahme von **26** durch Spin-Coating präpariert (verwendete Lösung: $10\mu\text{g/ml}$)

a) auf Graphit

b) auf OTS-silanisiertem Silicium)

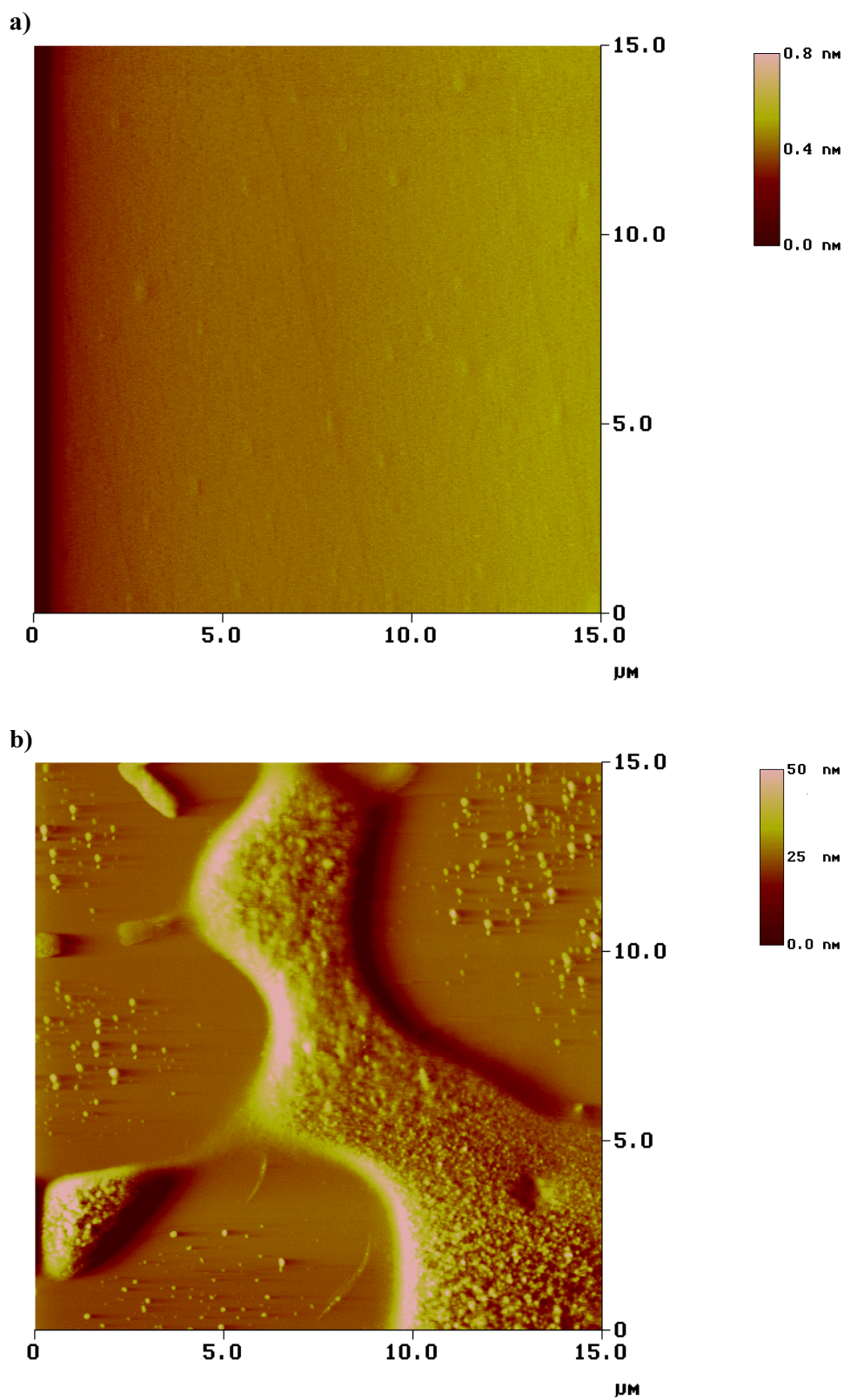


Abb. 38: AFM-Aufnahme von 26 durch LB-Transfer bei 25 mN/m präpariert

- a) auf hydrophilem Silicium
- b) auf OTS-silanisiertem Silicium

3.3 Mit 3,4-Dialkyloxybenzoesäure veresterte α - und β -Cyclodextrine

Die dritte Gruppe von modifizierten Cyclodextrinen in dieser Arbeit umfasst α - und β -Cyclodextrine mit esterverknüpften 3,4-Dialkyloxybenzoesäurederivaten. Aus der Verwendung von esterverknüpften Verbindungen werden flüssigkristalline Phasen bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei den amidverknüpften Derivaten erwartet, da die stabilisierenden H-Brücken der Amide entfallen.

Ein wesentliches Problem bei der Veresterung von Cyclodextrinen über ihre Hydroxygruppen ist die geringe Regioselektivität, weil eine Differenzierung der Hydroxygruppen hier nicht möglich ist. Zwar werden die 2- und 6-Position in den Glucoseeinheiten der Cyclodextrine bevorzugt, aber gerade bei einem angestrebten vollständigen Umsatz sind Stellungsisomere nicht auszuschließen. Dennoch wurde über Veresterungsreaktionen versucht, definierte Cyclodextrine zu erhalten. Bei der Verwendung von unmodifizierten Cyclodextrinen muß allerdings eine Veresterung auf beiden Seiten des Toruses erfolgen, nur so ist ein hoher Anteil von isomerenreinen Veresterungsprodukt wahrscheinlich. Man erhält also ein quasi symmetrisches Produkt, wie die Syntheseroute in Abbildung 39 zeigt (das Produkt ist nicht richtig symmetrisch bei einer Spiegelung längs des Cyclodextrintoruses, die Bezeichnung erleichtert aber die Unterscheidung mit den anderen Cyclodextrinderivaten in dieser Arbeit).

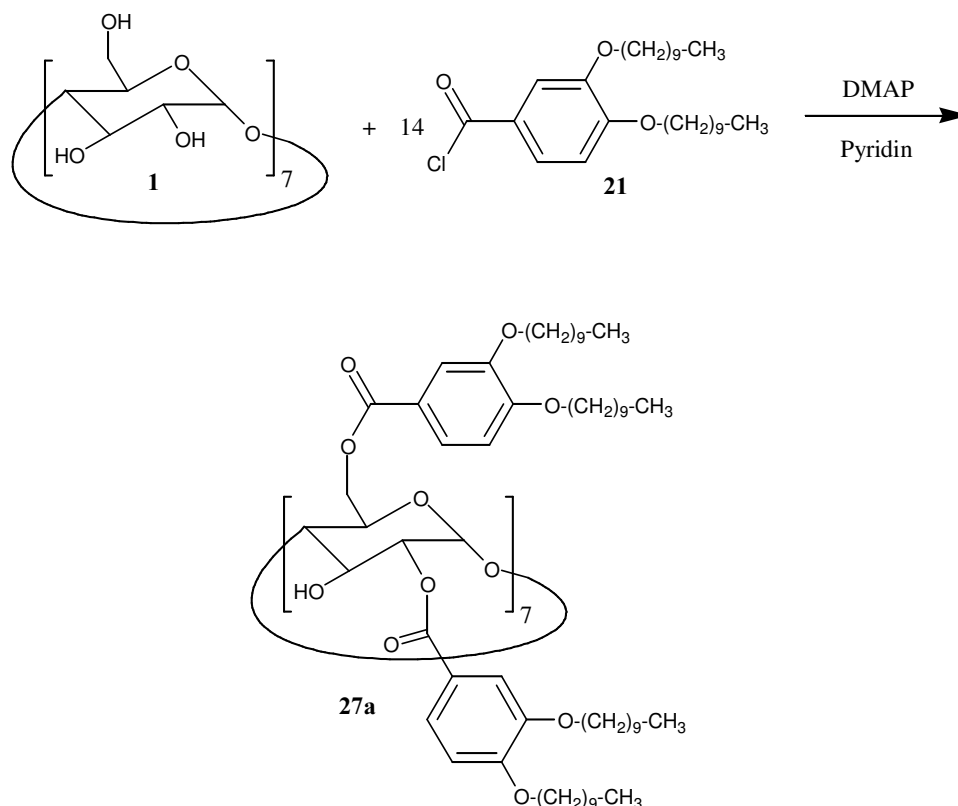
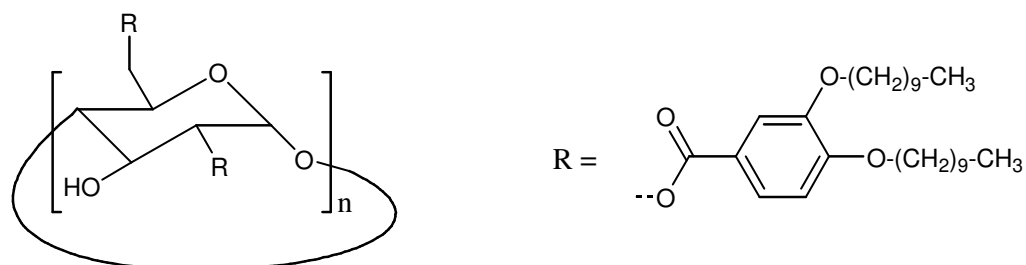


Abb. 39: Synthese des symmetrischen Per-2,6-di-(3,4-dialkyloxybenzoesäureester)- β -cyclodextrins 27a

Während die bekannte und großtechnisch genutzte Methylierung und Ethylierung der Cyclodextrine in 2- und 6-Position zu schwer trennbaren Gemischen der Isomere und homologer Substitutionsprodukte führt [Fales87], können die länger-kettigen Per(2,6-dialkyloxy)-Derivate, zum Beispiel das Per(2,6-dibutyloxy)- β -cyclodextrin in reiner Form isoliert werden [Wenz91]. Es liegt daher nahe, dass die hier verwendeten Substituenten eine

vergleichbare Regioselektivität in 2- und 6-Position der Cyclodextrine bewirken. Die Erklärung dafür liegt wahrscheinlich in der langsameren Reaktion von langkettigen Substituenten allgemein auf Grund sterischer Behinderung durch statistisch gefaltete Alkylketten.

Die Umsetzung von 3,4-Dialkyloxybenzoesäurechlorid mit nativen α und β -Cyclodextrin erfolgte in Pyridin unter Verwendung von Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator.



Tab. 2: Synthese von 2,6-Di-(3,4-dialkyloxybenzoesäureester)-cyclodextrinen

Verbindung	n	Abkürzung
27a	7	ET232
27b	7	ET234
28	6	ET236

Die Reaktionsbedingungen für die Verbindung **27a** wurden so gewählt, dass eine genaue 14-molare Menge an Säurechlorid bezogen auf β -Cyclodextrin eingehalten wurde. Die Fällung des Reaktionsproduktes in Methanol ergab dann nach GPC-Messung (Abb. 40) eine monodisperse Produktverteilung mit sehr wenig niedermolekularen Beimischungen.

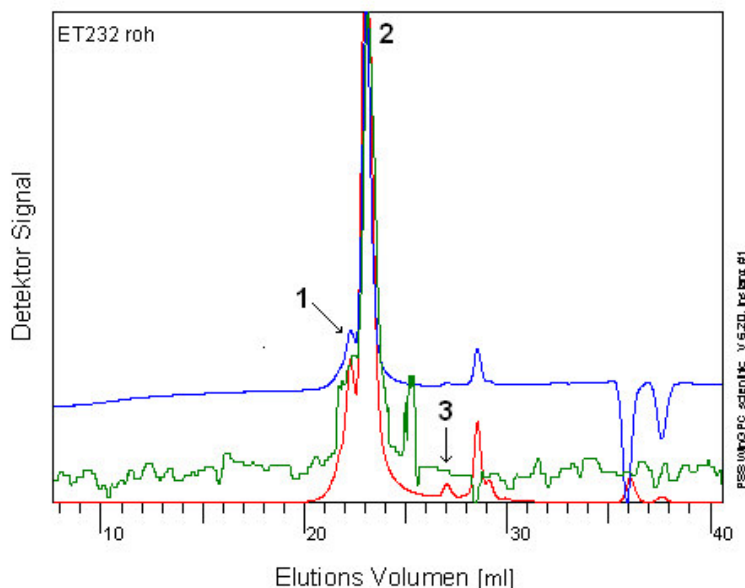


Abb. 40: GPC-Diagramm vom Rohprodukt **27a** in THF (blau: RI-Detektor, grün: Chiralitätsdetektor, rot: UV-Detektor 254 nm), **1** = Dimeres, **2** = Hauptprodukt, **3** = 3,4-Dialkyloxybenzoesäure

Allerdings zeigte sich in einer Konzentration von ca. 10% eine Komponente mit größeren Elutionsvolumen als das gewünschte Hauptprodukt, Hier könnte ein Dimeres der veresterten Cyclodextrinverbindung entstanden sein, da die Auflösung der GPC-Säulen nicht so hoch ist, dass Substitutionshomologe getrennt werden können. Die Abtrennung dieser Komponente vom Hauptprodukt erfolgte, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben mit der präparativen GPC. Weiterhin ist hier anzumerken, dass das Hauptprodukt eine deutlich chirale Eigenschaft besitzt, erkennbar durch das grüne Signal des Chiralitätsdetektors in Abbildung 40. Das so isolierte Hauptprodukt zeigte im MALDI-TOFF-Spektrum in der Abbildung 41 drei Substitutionshomologe von 11-fach, 12-fach und 13-fach substituiertem Cyclodextrinprodukt.

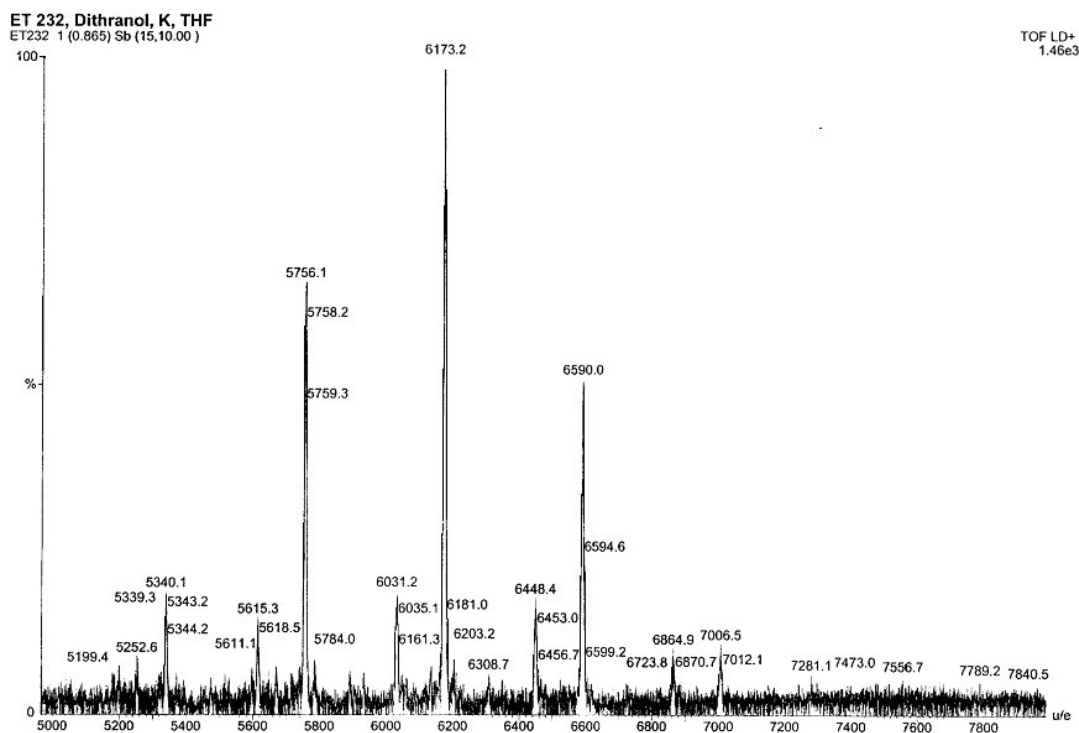


Abb. 41: MALDI-TOFF von **27a**, 11-fach substituiert: $M^{K^+} = 5756,1 D$, 12-fach substituiert: $M^{K^+} = 6173,2 D$ und 13-fach substituiert: $M^{K^+} = 6590,5 D$

Damit scheint klar zu sein, dass eine genau 14-molare Menge an Säurechlorid nicht ausreicht um eine vollständige Per-(2,6-di-(3,4-dialkyloxybenzoesäure))-Veresterung beim β -Cyclodextrin zu erhalten.

Weil die Verbindung **27a** folglich aus verschiedenen Substitutionsmustern und Homologen besteht, ist es bemerkenswert, dass trotzdem unter dem Polarisationsmikroskop thermotrope flüssigkristalline Texturen zu beobachten waren. Die in Abbildung 42a) und 42 b) erkennbaren wolkig-griesähnlichen Texturen scheinen eindeutig flüssigkristallin zu sein, da sie durch Scherung gestört werden und nach kurzer Zeit wieder hell erscheinen. Außerdem erscheinen sie im unpolarisierten Licht strukturlos durchsichtig. Allerdings konnten mit DSC-Messungen keine flüssigkristallinen Phasenübergänge in einem Temperaturintervall von 0 bis 200 °C beobachtet werden. Daher bleibt eine eindeutige Zuordnung zu flüssigkristallinen Verbindungen unklar.

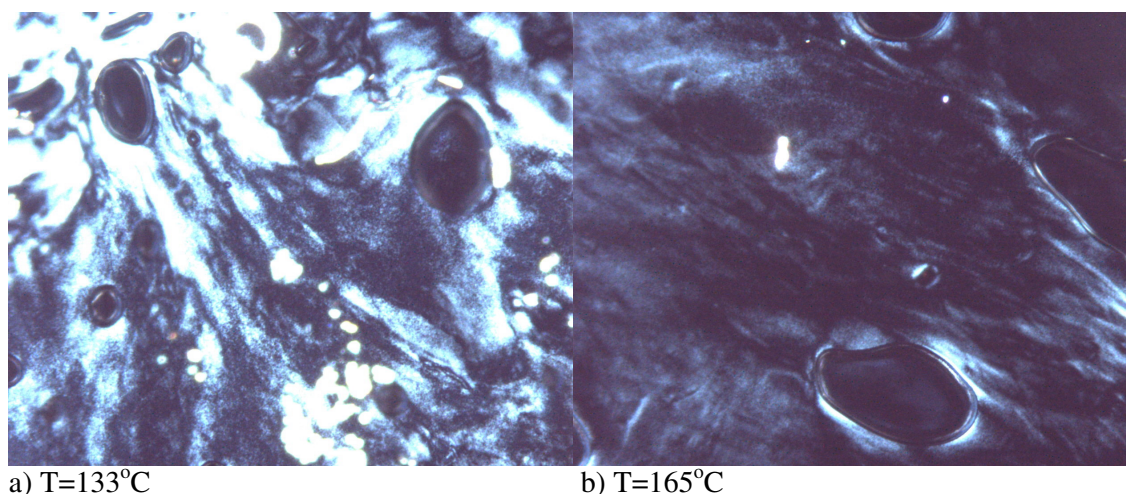


Abb. 42: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Verbindung **27a** bei einer Temperatur von (a) 133 °C und bei (b) 165 °C bei einer 150-fachen Vergrößerung.

Für die nicht vollständige Substitution in 2- und 6-Position des β -Cyclodextrins kommen zwei Erklärungen in Frage. Zum Einen ist es generell schwierig, natives Cyclodextrin vollständig wasserfrei zu erhalten. Bei der Reaktion mit Säurechlorid ist aber ein vollständiger Ausschluss von Wasser nötig. Eine undefinierter Wassergehalt in der Reaktionslösung kann also auch immer Anlass für schlecht reproduzierbare Umsätze sein [Wenz91]. Zum Anderen sind die verwendeten Säurechloride sterisch schon so anspruchsvoll, das die sekundären Hydroxygruppen in 2-Position des Cyclodextrins nicht mehr so einfach erreicht werden, wie die primären Hydroxygruppen. Daher ist ein Überschuss an Säurechlorid denkbar um in einer begrenzten Reaktionsdauer auch alle 2-Hydroxygruppen zu erreichen.

Aus dieser Überlegung heraus erfolgten die weiteren Umsetzungen von Säurechlorid und Cyclodextrin mit einem deutlichen Reagenzüberschuss. Zunächst wurde die Verbindung **27b** synthetisiert (vergl. Tab. 2, S. 36), bei der 21 mol Säurechlorid pro mol β -Cyclodextrin eingesetzt wurden. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Die GPC-Messung in THF zeigte eine zu **27a** vergleichbare Komponentenverteilung, mit dem Unterschied, dass jetzt ein größer Anteil an 3,4-Dialkyloxybenzoesäure (bei 27 mL Elutionsvolumen) zurück blieb (Abb. 43). Ebenfalls zeigt der Chiralitätsdetektor ein chirales Hauptprodukt wie bei Verbindung **27a**.

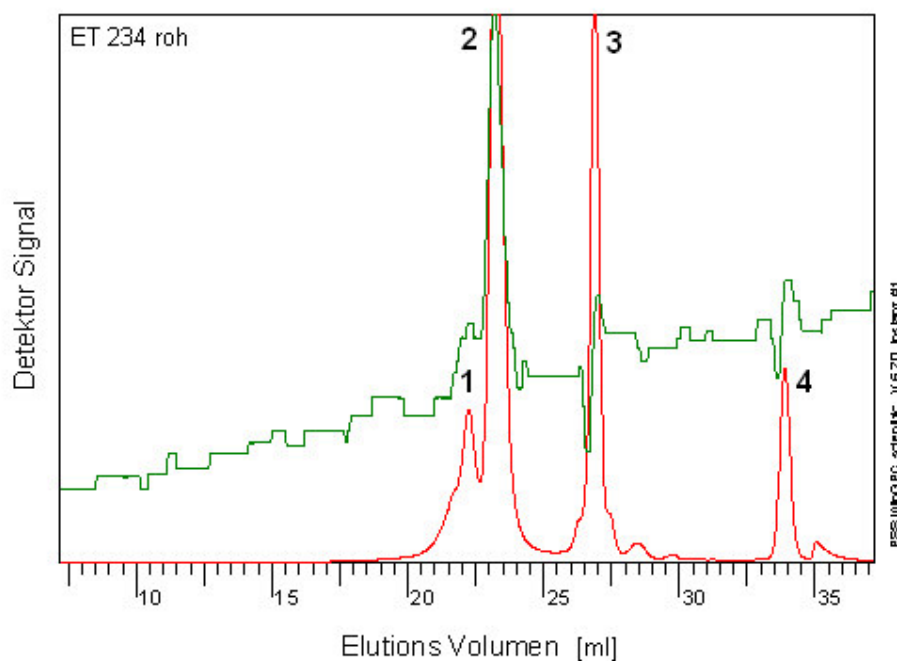


Abb. 43: GPC-Diagramm von **27b** in THF (grün: Chiraldetektor, rot: UV-Detektor 254nm), **1** = Dimere, **2** = Hauptkomponente, **3** = 3,4-Dialkyloxybenzoesäure, **4** = interner Standard Toluol

Auch hier zeigte sich das Signal einer höhermolekularen Komponente, das als Dimeres der veresterten Cyclodextrinverbindung interpretiert werden kann. Nach polystyrolanaloge Molmassen-Eichung besitzt die Hauptkomponente eine Masse von $M_n = 5400$ D und die höhermolekulare eine Masse von $M_n = 9600$ D. Ob es sich um eine Assoziation von zwei modifizierten Cyclodextrinringen handelt bzw. um eine supramolekulare Wirt-/Gastverknüpfung, oder ob eine kovalente Verknüpfung, verursacht durch eine Verunreinigung des Säurechlorids mit Oxalylchlorid, erfolgte, sollte die Abtrennung mittels präparativer GPC und anschließender Untersuchung der einzelnen Fraktionen durch MALDI-TOFF-Spektrometrie klären.

Die vermutete Dimer-Fraktion zeigte allerdings im MALDI-TOFF-Spektrum keine signifikanten hohen Massen. Würde es sich allerdings um eine dimere Assoziation handeln, hätte man die einzelne Cyclodextrinkomponente im Spektrum wieder finden müssen. Es liegt daher der Schluss nahe, dass es sich hier um ein kovalent gebundenes Dimer handeln muß, welches zu hochmolekular ist, um im MALDI-TOFF eine flüchtige Spezies zu entwickeln. Dafür zeigte sich in der Hauptfraktion von **27b** ein deutliches Massensignal von $M^{K^+} = 7004,1$ D, welches exakt einem 14-fach substituiertem β -Cyclodextrin zugeordnet werden kann. Das MALDI-TOFF-Spektrum in Abbildung 44 zeigt darüber hinaus noch eine signifikante Masse von $M^{K^+} = 7421,7$ D für eine 15-fache Substitution, die aber anteilig in weit geringerer Menge vorhanden ist. Bei den niedermolekularen Signalen handelt es sich um Fragmentierungen, da sie unter den Synthesebedingungen keine plausiblen Verbindungen ergeben.

Damit kann gezeigt werden, dass sterisch so anspruchsvolle Substituenten wie die hier verwendete 3,4-Dialkyloxybenzoesäure bei nativem β -Cyclodextrin zu einer hinreichend reinen Verbindung führt, die mit großer Reinheit in 2,6-Stellung verestert ist.

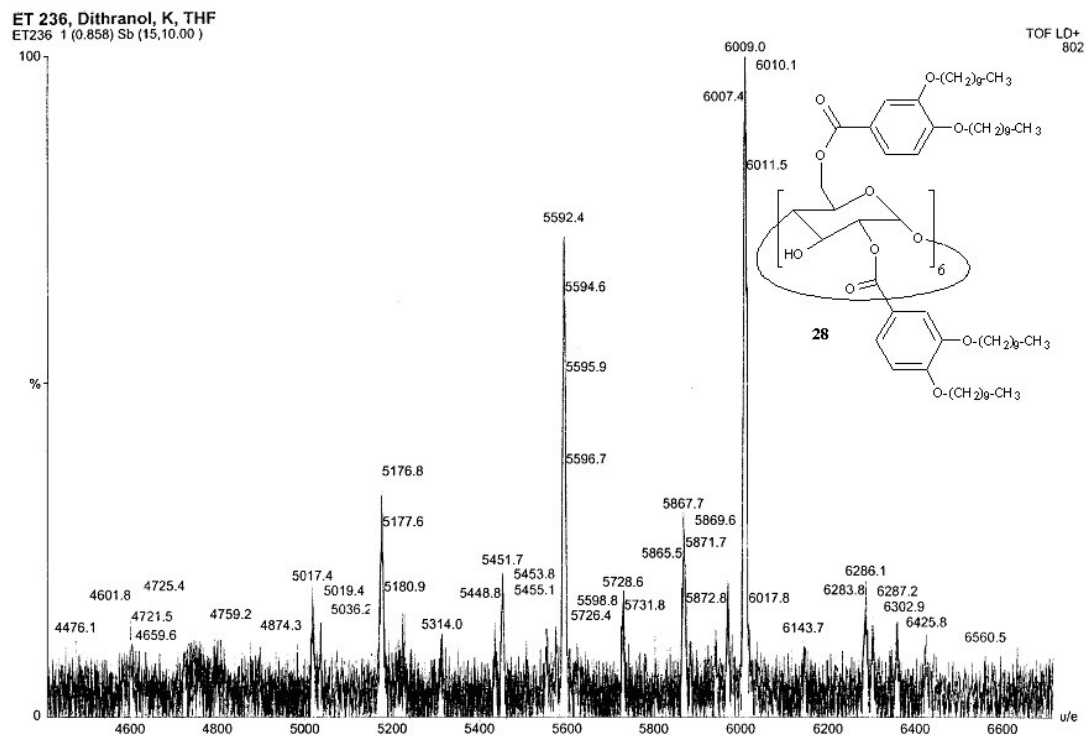
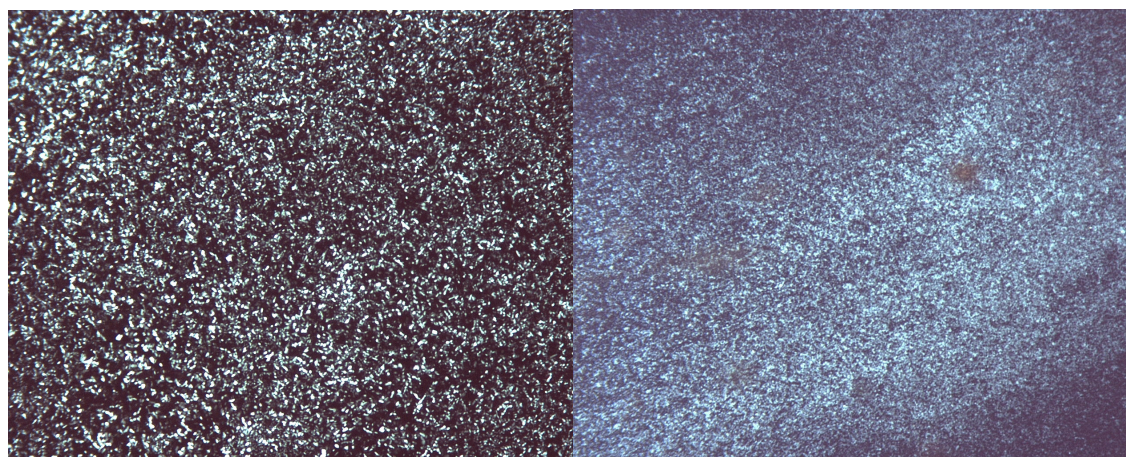


Abb. 45: MALDI-TOFF-Spektrum der Verbindung **28**, $M^{K^+} = 6009.0 D$ (10- und 11-fach substituierte Produkte bei $M^{K^+} = 5176,8$ und $5592,4 D$)

Auch die Verbindungen **27b** und **28** zeigen beide thermotrope Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Es handelt sich dabei um feinstrukturierte Mosaiktexturen, die nach mehrstündigem Tempern bei Temperaturen zwischen 150 und 220 °C auftraten (Abb. 46). Bei Verbindung **27b** liegt der Temperaturintervall, in dem diese Texturen auftreten, zwischen 150 und 200 °C. Wesentlich höher liegt der Temperaturintervall bei **28**, nämlich zwischen 200 und 240 °C. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit längerem Tempern die mosaikartigen Texturen größer werden. Offenbar ist die Bildung von größeren geordneten Bereichen durch die bei beiden Mesophasen beobachtete hohe Viskosität erschwert. Daher sind die erhaltenen Texturbilder auch wenig charakteristisch für eine genauere Zuordnung der Phasen. Die hohe Viskosität und die mosaikähnliche Textur spricht aber dafür, dass es sich um smektisch-kristalline Phasen handeln kann.

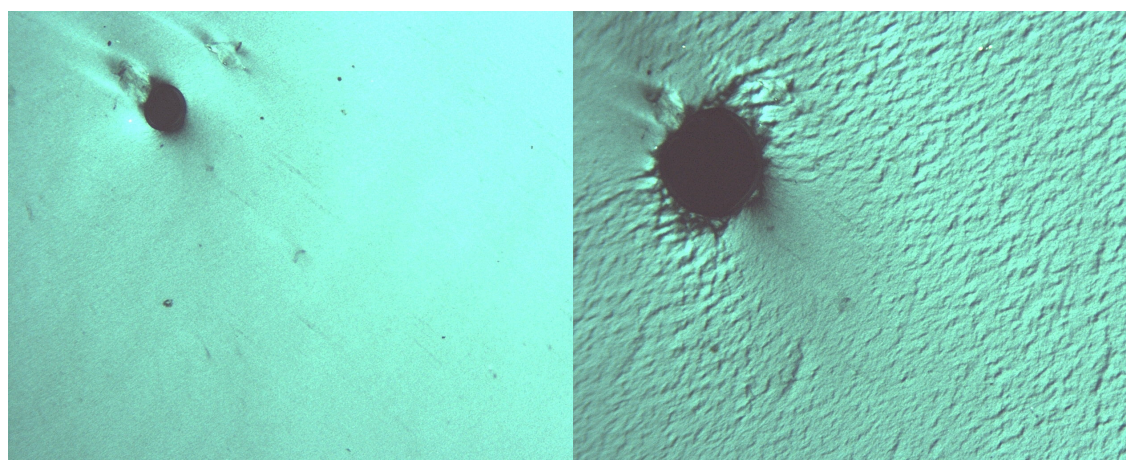


a) T=165°C

b) T=210°C

Abb. 46: a) Verbindung **27b** bei 165 °C, b) Verbindung **28** bei 210 °C jeweils unter gekreuzten Polarisatoren bei 150-facher Vergrößerung.

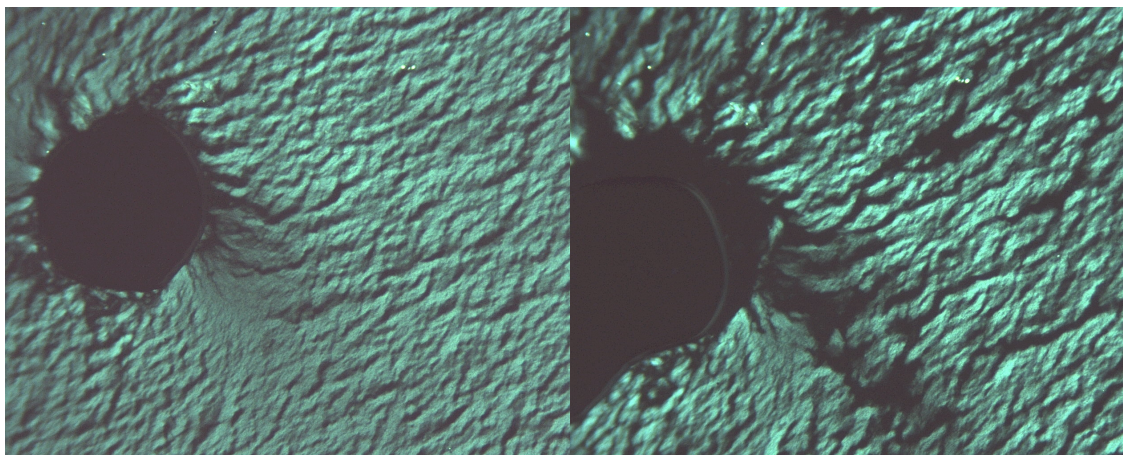
Bei weiteren polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der Verbindung **27b**, wurde zusätzlich eine starke Abhängigkeit der Texturbildung durch erzwungener Orientierung der Probe auf dem Heiztisch beobachtet. Da die Proben zwischen Objektträger und einem dünnen Deckglas aufgeschmolzen werden, kann man durch Druck- und Zugkräfte die Texturbildung beeinflussen. Übt man Druck auf das Deckglas aus, durch Drücken mit einer Nadel, so wurden alle bisher beobachteten Texturen von **26**, **27a/b** und **28** gestört und verschwanden zeitweise oder gänzlich. Bei Verbindung **27b** konnte allerdings durch lineares Verschieben des Deckglases um 3 mm bei ca. 130 °C eine homogene Textur beobachtet werden. Diese linearen seitlichen Scherkräfte begünstigen offenbar eine gleichmäßige Orientierung der Moleküle in der hochviskosen Mesophase. Die so erhaltene Textur zeigte bei 140 °C eine homogene helle blaue Farbe (Abb. 47a), die beim Abkühlen auf 100 °C verschwand. Beim Hochheizen hellte sich die Textur wieder auf, erreichte ihre maximale Helligkeit bei 140 °C, um dann beim weiteren Hochheizen unter Bildung einer körnigen Struktur wieder zu verdunkeln (Abbildung 47b-47d). In Bezug zu dem Temperaturintervall, stehen diese Beobachtungen im Einklang mit den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der unorientierten Probe von Verbindung **27b**.



a) T=140°C

b) T=150°C

Abb. 47: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der linear orientierte Probe von **27b** bei 150-facher Vergrößerung, a) 140 °C, b) 150 °C



c) T=180°C

d) T=185°C

Abb. 47: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der linear orientierte Probe von **27b** bei 150-facher Vergrößerung, c) 180 °C, d) 185 °C

Zusätzlich zeigen die Aufnahmen in Abbildung 47a-d aber sehr eindrucksvoll, wie mit steigender Temperatur die Textur langsam in den isotropen Zustand übergeht.

Des Weiteren lässt die Chiralität der beiden Verbindungen eine chiral-smektische Phase erwarten. So wurden von Demus et al. [Demus78] sehr ähnliche Texturen, wie die hier erhaltenen als verschmierte, unscharfe Schlierentextur von chiral- S_C -Phasen interpretiert, welche nicht homogen orientiert sind. Aus diesem Grund wurde versucht, die für chirale Phasen typische aus der helicalen Strukturausbildung resultierende Ganghöhe mit der Grandjano-Cano Methode [Cano67] zu bestimmen. Bei den Verbindungen **27b** und **28** ließen sich mit dieser Methode jedoch keine Deklinationslinien erkennen. Wie auch bei den vorangegangenen Texturuntersuchungen erwies sich die hohe Viskosität der beiden Mesophasen als hinderlich um eine homogene Orientierung auf den beschichteten Glasträgern zu erhalten. Eine Orientierung durch lineare Scherkräfte, wie bei Verbindung **27b** zwischen planparallelen Glasplatten, kam hier nicht zum Tragen, da durch Verwendung der Glaslinse keine planparallelen Flächen vorlagen und daher die nötige vertikale Ausrichtung der Helices durch seitliche Scherkräfte nicht erfolgen konnte.

Die DSC-Kurven von Verbindung **27b** und **28** untermauern die durch polarisationsmikroskopische Untersuchung beobachteten Phasenübergänge. In Abbildung 48 ist die Heizkurve wiedergegeben, die nach einstündigem Tempern bei 120 °C von Verbindung **27b** aufgenommen wurde. Erkennbar ist ein schwach ausgeprägter Phasenübergang bei 182 °C sowie ein sehr breiter Phasenübergang bei 188 °C, der ein polymorpher Übergang sein könnte. Solche polymorphen Übergänge spalten häufig in der Kühlkurve in schärfere Signale auf. Bei dieser Verbindung zeigten sich aber keine Phasenübergänge beim Abkühlen, so dass eine Charakterisierung schwierig wird. Offenbar ist ein längeres Tempern für die Ausbildung der Mesophasen bei dieser Verbindung notwendig oder es handelt sich um eine monotrop flüssigkristalline Verbindung.

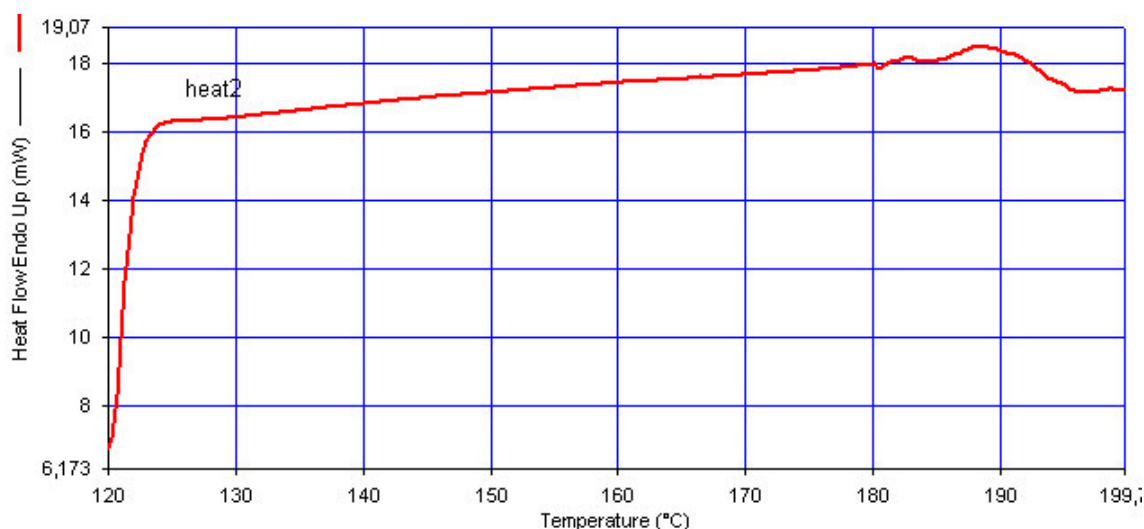


Abb. 48: 2. DSC-Heizkurve von **27b**

Die DSC-Kurve der Verbindung **28** in Abbildung 49 zeigt dagegen nach 15 min Tempern bei 100 °C einen enantiotropen Phasenübergang bei 235 °C in beiden Heizkurven. In der Kühlkurve zeigt dieser Übergang eine starke Unterkühlbarkeit, die für flüssigkristalline Übergänge eher untypisch ist. Auch hier ist der Phasenübergang sehr breit.

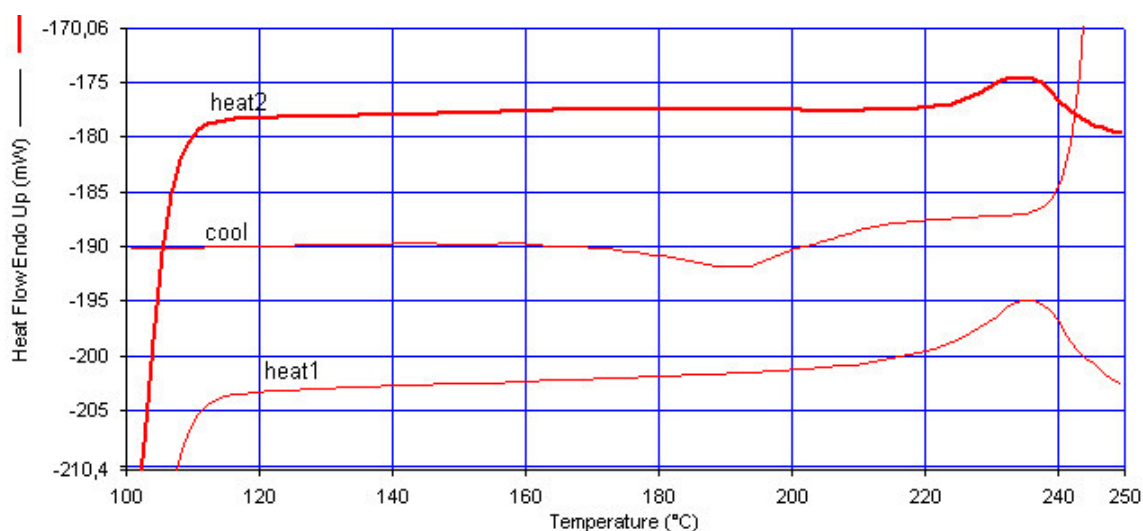
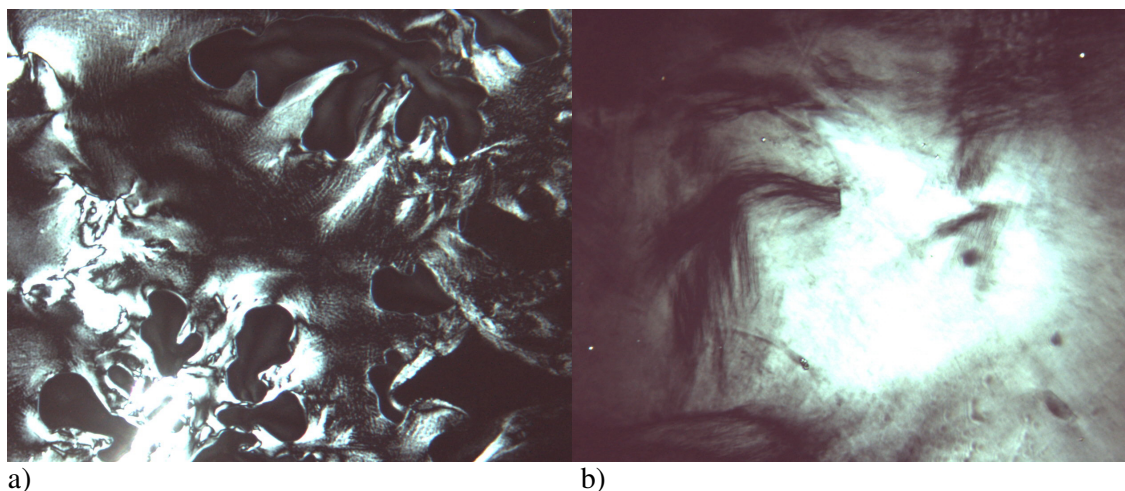


Abb. 49: DSC-Heiz- und Kühlkurven von **28**

Ebenfalls konnten bei beiden Verbindungen lyotrope Texturen in Toluol und in Ethylenglykoldiethylester als Kontaktpräparat beobachtet werden (Abb. 50a und 50b). Die Texturen traten bei sehr hohen Substanzkonzentrationen auf und zeigten daher auch eine hohe Viskosität. Diese Eigenschaft der Verbindungen **27b** und **28** rühren wahrscheinlich von ihrem amphiphilen Charakter her.



a) b)
 Abb. 50: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von lyotropen flüssigkristallinen Texturen in ca. 50%igen Toluollösungen bei Raumtemperatur von a) Verbindung **27b** und b) Verbindung **28**.

Die hohe Viskosität der hier untersuchten thermotropen Mesophasen, sowie die Defektstrukturen bei Verbindung **28**, die aus den zum Teil nur 10- und 11-fach substituierten Cyclodextrinring resultieren, ließ die Untersuchung einer Mischung von **28** mit dem freien Benzesäuresubstituenten **20** sinnvoll erscheinen. Denkbar ist nämlich, dass ungebundene Benzesäuresubstituenten frei gebliebene Lücken in den Strukturen auffüllen. In der Tat wurden bei einer Mischung interessante Texturen beobachtet. In Abbildung 51 erkennt man eine sogenannte „fingerprint“-Textur, die der „oily streaks“-Textur sehr verwandt ist. Der Anteil an 3,4-Dialkyloxybenzoesäure beträgt hier ca. 15%. Die „finger print“-Textur wird durch helicale Strukturen chiraler Mesophasen hervorgerufen. Allerdings bleibt die Frage offen, ob die erhaltene Textur eine Ursache der höheren Ordnung, bedingt durch die Besetzung von Lücken in der Molekülstruktur ist, oder ob eine Verringerung der Viskosität als Ursache in Frage kommt. Eine Untersuchung nach der Grandjean-Cano-Methode erbrachte ebenfalls keine weiteren Erkenntnisse.

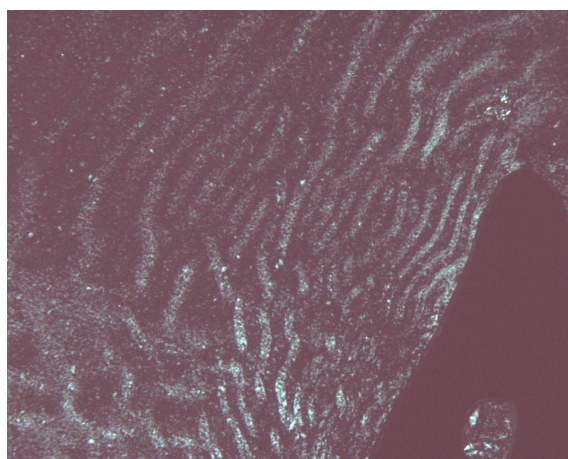


Abb. 51: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Verbindung **28** mit 15% 3,4-Dialkyloxybenzoesäure **20** bei 100 °C und 150-facher Vergrößerung.

3.3.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchung von Verbindung 27b

Eine genauere Phasenzuordnung als mit der Texturbestimmung im Polarisationsmikroskop, wurde mit der röntgendiffraktometrischen Methode versucht.

Das Diffraktogramm, das exemplarisch von Verbindung **27a** aufgenommen wurde (Abb. 52), zeigt bei 160 °C im Kleinwinkelbereich neben einem systembedingten Reflex bei $2\theta = 2.677^\circ$, einen Reflex bei $2\theta = 3.040^\circ$, der bei tieferen Temperaturen nicht auftritt, und einem Schichtabstand von 2.905 nm entspricht. Im Weitwinkelbereich zeigt sich ein schwacher Halo bei $2\theta = 19.066^\circ$, der für eine ungeordnete laterale Packung der Mesogene in polymeren Verbindungen typisch ist und einem Netzebenenabstand von 0.467 nm entspricht.

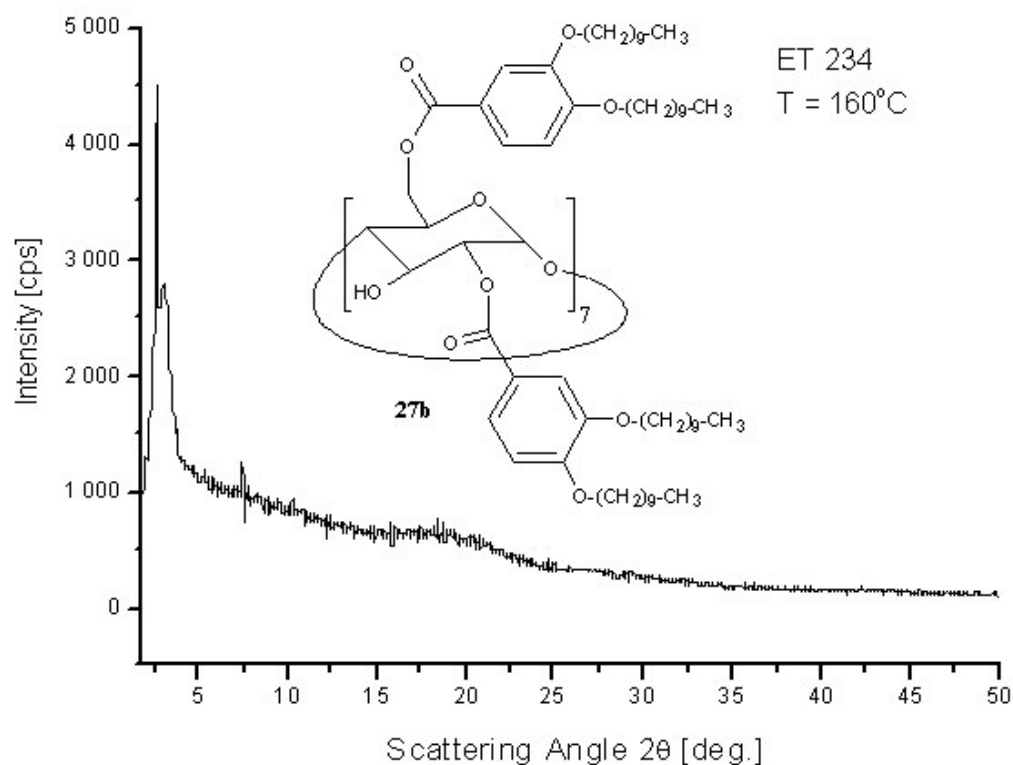


Abb 52: Röntgendiffraktogramm der Verbindung **27b** bei 160 °C

Weitere Röntgendiffraktionsaufnahmen bei 170 °C und 180 °C zeigten die gleichen Reflexe. Das Vorliegen des Kleinwinkelreflexes zeichnet diese Phase eindeutig als smektisch aus, da nematische Phasen (einschließlich cholesterische Phasen) keine Kleinwinkelreflexe besitzen. Der Reflex bei $2\theta = 3.04^\circ$ ist allerdings der kleinste messbare Winkel weil das verwendete Gerät eigentlich für den Kleinwinkelbereich nicht konzipiert ist. Daher kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass der beobachtete Kleinwinkelreflex der einzige auftretende Reflex ist.

Mit großer Sicherheit auszuschließen sind aber kristallin smektische Phasen, da diese mehrere Kleinwinkelreflexe bei größeren Winkeln besitzen, die verschiedenen Netzebenenabständen zuzuordnen sind. Der aus dem gemessenen Kleinwinkelreflex berechnete Schichtabstand von 2.905 nm korreliert mit dem geneigten Cyclodextrinring und lässt eine chirale S_C -Phase erwarten. Der breite und schwach ausgebildete Halo deutet ebenfalls darauf hin, dass eine chirale S_C -Phase vorliegen kann. Dies stünde im Einklang mit

den nach [Demus78] interpretierten Texturbild der Verbindung **27b**. Beugungsexperimente an orientierten Proben, die einen zusätzlichen Hinweis erbringen würden, konnten bisher noch nicht durchgeführt werden.

3.3.2 Untersuchungen an Monoschichten von Verbindung **27b** und **28**

Die Spreitung von monomolekularen Schichten auf der Luft/Wasser-Grenzfläche führt bei amphiphilen Molekülen zu einer spontanen Selbstorganisation. Daher stellt sich die Frage, ob sich die hergestellten mesogenen Cyclodextrine **27b** und **28** außer in der Mesophase auch noch als Monoschicht ordnen können, wie dies bereits für das asymmetrische Cyclodextrinderivat **26** gezeigt werden konnte, das auf grund seiner Struktur ein stärker ausgeprägtes Amphiphil ist.

Die Isothermen von **27b** und **28** (Abb. 53) wurden bei 20 °C aufgenommen und zeigen beide eine ausgeprägte festanaloge Phase, die bei einem Oberflächendruck von 27 mN/m in ein Plateau übergeht. Bei diesem handelt es sich wahrscheinlich um einen Bereich in dem mehrere Phasen koexistieren. Daran schließt sich bei beiden Verbindungen eine weitere festanaloge Phase an, die bei Verbindung **27b** ein Kollapsdruck von 52 mN/m und im Fall von Verbindung **28** einen Kollapsdruck von 46 mN/m zeigt. Die Kollapsdrücke liegen damit in einem Bereich, der für amphiphile Verbindungen typisch ist.

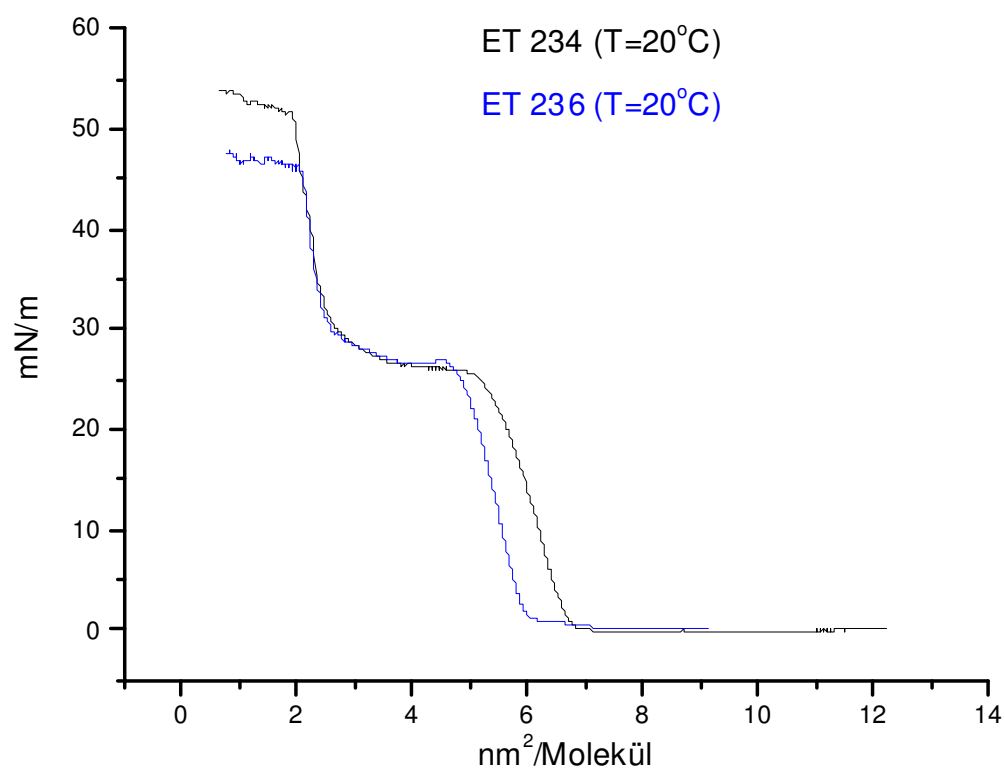


Abb. 53: Druck/Flächen-Isothermen von **27b** (—) und **28** (—) bei 20 °C

Während bei dem asymmetrischen Cyclodextrinderivat **26** die Interpretation des Schub/Flächen-Diagramms auf grund von gut untersuchten vergleichbaren Strukturen

eindeutig ausfallen konnte, ist die Interpretation bei den symmetrisch substituierten Cyclodextrinen **27a** und **28** (Tab. 2, S. 36) schwierig. Für diese Art von Cyclodextrinderivaten liegen bisher keine Erkenntnisse vor. Darüber hinaus ergeben sich durch die Symmetrie dieser Verbindungen eine Vielzahl von möglichen Anordnungen auf der Wasser/Luft-Grenzfläche. In der Tabelle 3 sind die Messwerte aller Schub/Flächen-Diagramme zusammen gefasst.

Tab. 3: Messdaten der Schub/Flächen-Diagramme

Verbindung	1. Flächenbedarf [nm ²]	Druck beim Plateau [mN/m]	2. Flächenbedarf [nm ²]	Kollapsdruck [mN/m]
26	3.3	–	–	~40
27b	6.7	27	3.2	52
28	6.0	27	3.2	46

Der aus dem 1. Druckanstieg extrapolierte molekulare Flächenbedarf von **27b** und **28** mit 6.7 bzw. 6.0 nm² korreliert mit auf der Wasser/Luft-Grenzfläche in „edges on“-Anordnung orientierten Cyclodextrinringen. Durch die an den Stirnseiten der Cyclodextrinringe angebrachten 2,3-Dialkylbezoessäure Substituenten ergeben sich Zylinder mit einem hydrophilen Mittelteil und hydrophoben Seitenteilen. Voraussetzung für diese Anordnung ist aber, dass die Zylinder den Durchmesser von nativem α - bzw. β -Cyclodextrin annehmen und dass die gestreckten Alkylketten zweier benachbarter Zylinder etwas ineinander geschoben sind. Wenn diese Zylinder zusätzlich parallel angeordnet wären, ließe sich leicht ein Zustandekommen einer zweiten Schicht erklären. Die Zylinder könnten dann bei Verkleinerung der Oberfläche, mittels Schubbarriere, übereinander rollen (Abb. 54). Der Flächenbedarf von 3.2 nm² aus dem 2. Druckanstieg könnte damit bei beiden Verbindungen erklärt werden.

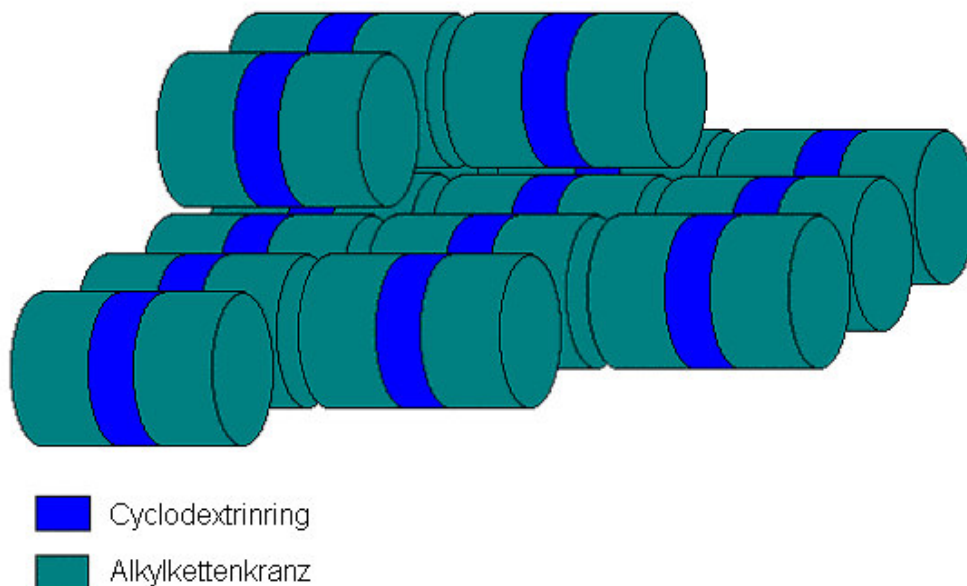


Abb. 54: Mögliche Anordnung von **27b** und **28** auf der Wasser/Luft-Grenzfläche bei Drücken über 30 mN/m

Es gibt aber mehrere Gründe, die gegen die „edges on“-Anordnung sprechen. Zum Einen muss davon ausgegangen werden, dass sich die Durchmesser von Cyclodextrin-derivatisierten Verbindungen bei Verknüpfung mit aromatischen Substituenten in 2- und 3-Position deutlich vergrößern, wie dies auch bei der asymmetrischen Verbindung **26** beobachtet wurde. Zum Anderen ist eine vollständige parallele und kompakte Packung der Zylinder auf der Wasser/Luft-Grenzfläche unwahrscheinlich. Beide Gründe würden aber zu wesentlich größeren Platzbedarf der Moleküle führen als die gemessenen Flächen von 6.7 bzw. 6.0 nm² im 1. Druckanstieg.

Daher wird auch eine sogenannte „side on“-Anordnung der Verbindungen **27b** und **28** auf der Wasser/Luft-Grenzfläche diskutiert, in der die Cyclodextrinringe flach auf dem Wasser liegen und die Alkylketten wie bei einem Regenschirm flach abgespreizt werden. Da diese Verbindungen keinen so ausgeprägten amphiphilen Charakter wie Verbindung **26** besitzen, muss man aber von einer Verknäulung der Alkylketten ausgehen (Abbildung 55a). Anderenfalls würden starke Wechselwirkungen zwischen der hydrophilen Wasseroberfläche und den hydrophoben Alkylketten resultieren. Bei weiterer Komprimierung der Filme ist dann eine Aufrichtung der Alkylketten möglich, vergleichbar wie bei der Verbindung **26** (Abbildung 55b).

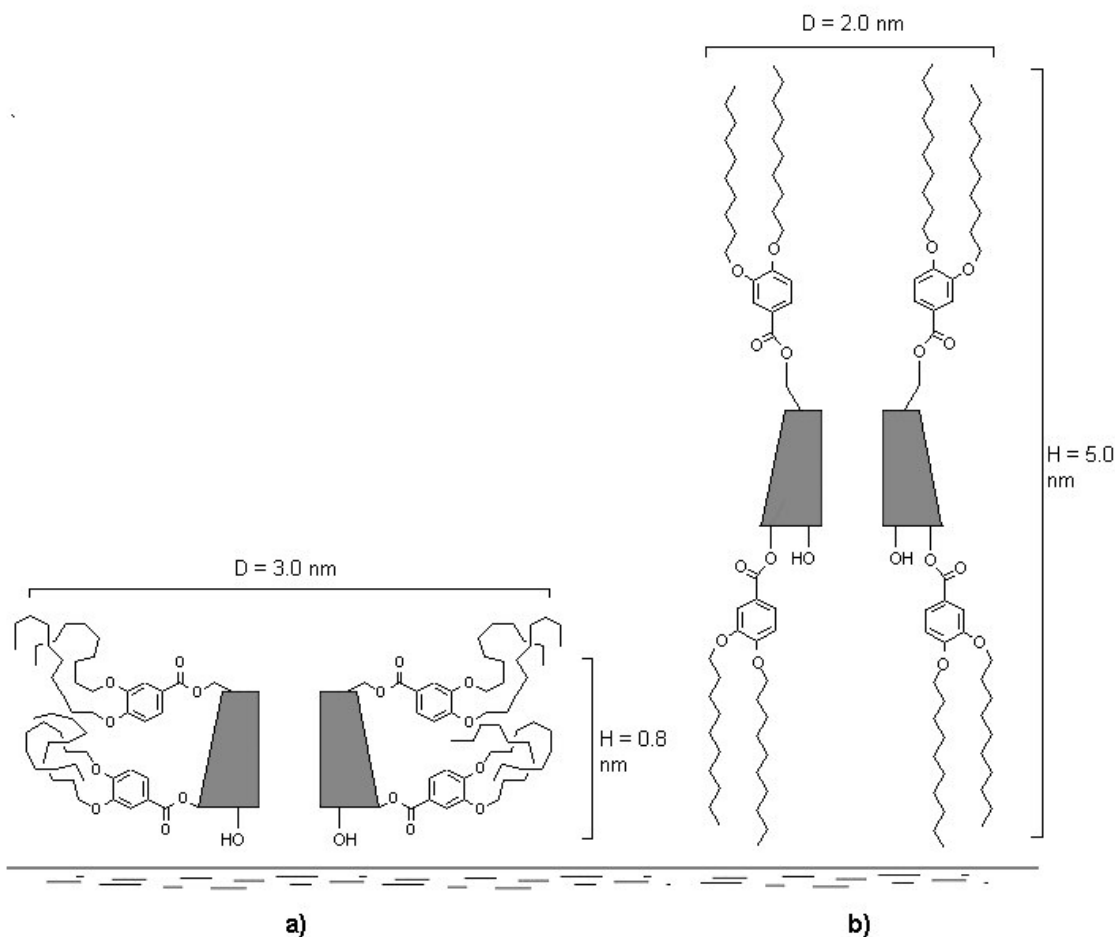


Abb. 55: Mögliche „side on“-Anordnung und Dimensionen von **27b** bei a) 20 mN/m und b) 30 mN/m auf der Wasseroberfläche

Die annähernd runde Form der Auflagefläche ist auf jeden Fall günstiger für eine dichte Packung der Monoschicht, als dies bei den Zylindern der „edges on“-Anordnung der Fall wäre. Weil auch der 2. extrapolierte Flächenbedarf mit 3.2 nm^2 gut zu der angenommenen Anordnung in Abbildung 55 b) passt, wird dieses Verhalten der Verbindung **27b** und **28** als das Wahrscheinlichste angenommen.

Eine Stützung dieser Annahme lieferte die Aufnahme eines Schub/Flächen-Diagramms von **27b** bei 40°C . Der Vergleich mit der entsprechenden Aufnahme bei 20°C zeigt in Abbildung 56 einen deutlich niedrigeren Druck im Plateau-Bereich.

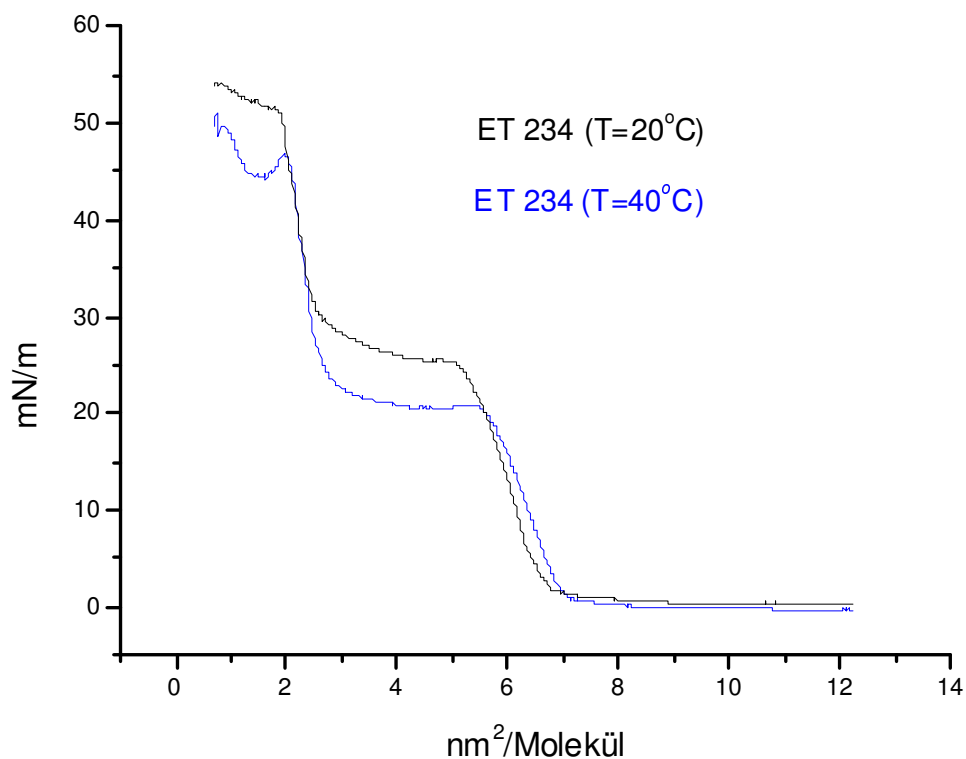


Abb. 56: Schub/Flächen-Diagramm von **27b** bei 20°C (—) und 40°C (---)

Dieser Effekt ist typisch für Verbindungen bei denen durch Temperaturerhöhung eine bessere Packung der Monoschicht resultiert. Die Verknäulung der Alkylketten in der „side on“-Anordnung sind hier ein möglicher Grund, da in der „edges on“-Anordnung bereits von einer hohen Ordnung der Alkylketten ausgegangen werden musste um den gemessenen Flächenbedarf zu erklären.

3.3.3 AFM-Untersuchungen der Verbindung **28**

Analog zu Verbindung **26** wurden AFM-Aufnahmen von Verbindung **28** auf verschiedenen Substraten, übertragen durch Spin-Coating und LB-Transfer-Technik, durchgeführt. Diese

Messungen wurden ebenfalls von K. H. Graf und I. A. Covalcica aus dem Arbeitskreis Prof. Butt der Universität Siegen vorgenommen.

In der Abbildung 57a ist die AFM-Aufnahme wiederzusehen, die von **28**, die durch Spin-Coating auf hydrophilem MICA präpariert wurde. Eine ausgeprägte granulare Oberflächenstruktur wurde erhalten, die bei Verwendung höher konzentrierter Lösungen ineinander verschmilzt (Abb. 57b). Diese granularen Strukturen weisen eine Dicke von 0.5-0.7 nm auf und liegen damit in der Höhe der Cyclodextrinringe. Offenbar ergibt sich aufgrund des dominierenden hydrophoben Charakters der Verbindung eine geringe Benetzung der hydrophilen Substratoberfläche und daher die Tendenz zur Tröpfchenbildung. Aufgrund der gemessenen Dicke von 0.5-0.7 nm, kann man von einer Anordnung ausgehen, wie sie in Abbildung 55a für die Verbindung **27b** auf der Wasser/Luft-Grenzfläche bei 20 mN/m Oberflächendruck angenommen wird.

Eine gänzlich andere Orientierung zeigt die Verbindung auf OTS-silanisiertem Silicium Substrat. Die ebenfalls durch Spin-Coating erhaltene Präparation ergibt irreguläre geformte Inseln, mit homogener Größenverteilung und einer Höhe von 1.2-1.5 nm (Abbildung 58a/ 58b), die mit dem Durchmesser von α -Cyclodextrinringen korreliert. Somit kann hier von liegenden Zylindern ausgegangen werden, wie sie auch Anfangs für die LB-Filme von **27b** und **28** diskutiert wurden. Bemerkenswert ist auch, dass diese AFM-Aufnahme derer von Verbindung **26** sehr gleicht, die ebenfalls auf OTS-silanisiertem Silicium durch Spin-Coating präpariert wurde (vergl. Abb. 37, S. 33).

Die letzte Präparation durch Spin-Coating-Technik erfolgte auf Graphitsubstrat. In Abbildung 59a/ 59b erkennt man Strukturen, die in größeren Bereichen eine homogene Monoschicht mit einer Dicke von 0.5-0.7 nm zeigen. Die Monoschicht orientiert sich tendenziell am Kristallgitter des Graphitsubstrates. Diese Beobachtung ist durch die geraden Linien, die sich in einem Winkel von 120° treffen erkennbar. In Substratdefekten ist zusätzlich eine Aggregatbildung zu beobachten. Grundsätzlich scheint hier aber die gleiche Orientierung wie auf MICA vorzuliegen.

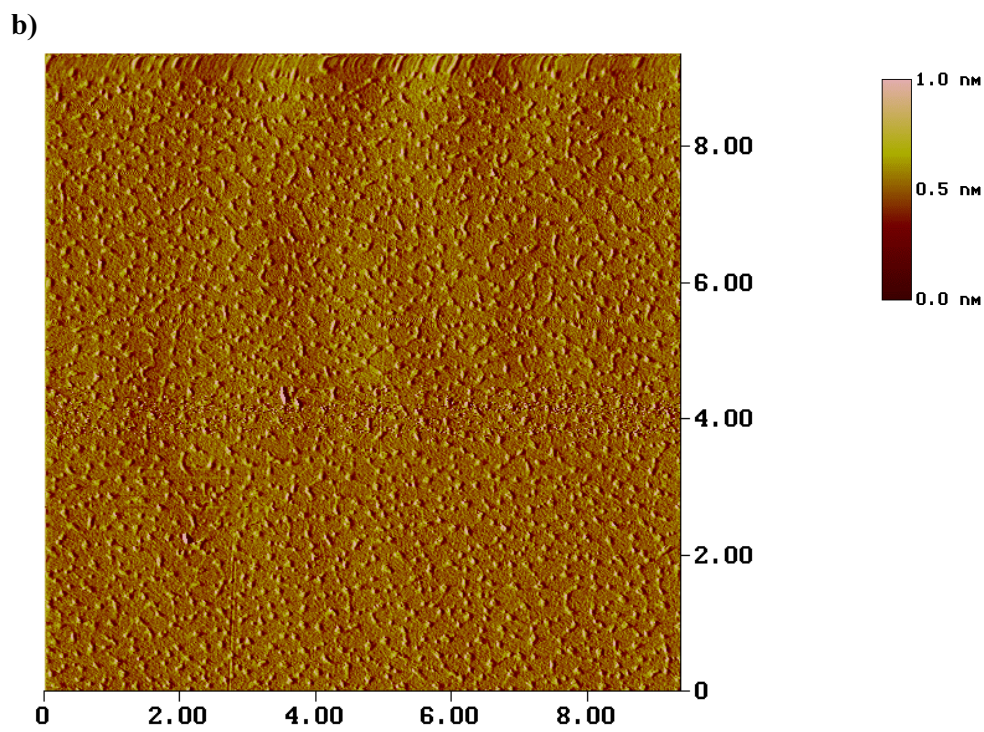
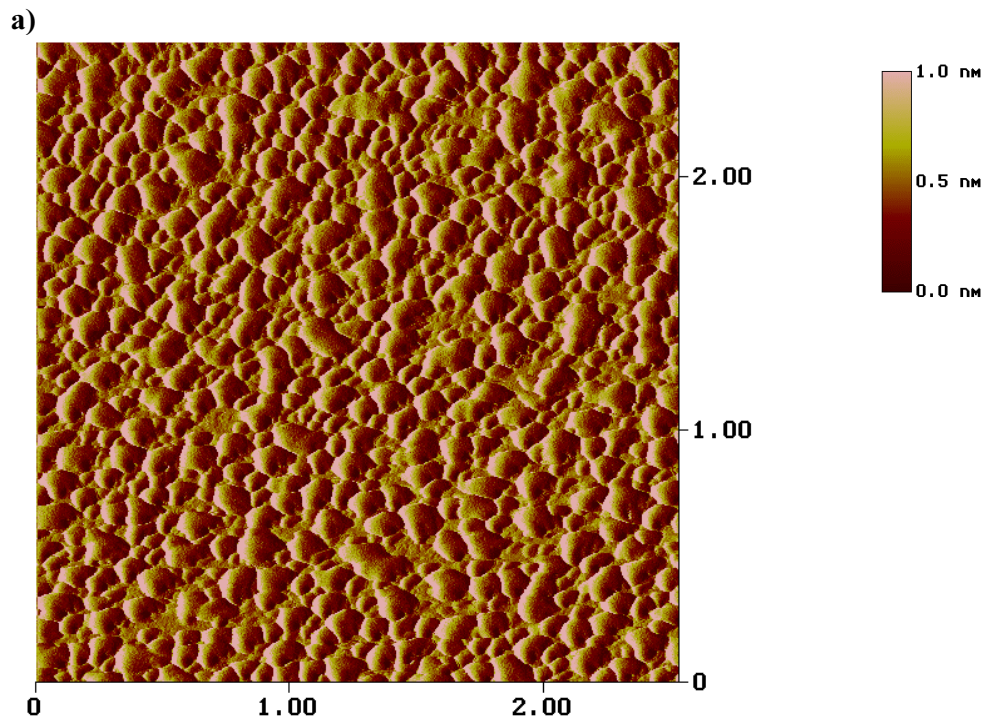


Abb. 57: AFM-Aufnahme von **28** durch Spin-Coating auf MICA präpariert.

a) Konzentration = 20 $\mu\text{g/ml}$

b) Konzentration = 200 $\mu\text{g/ml}$

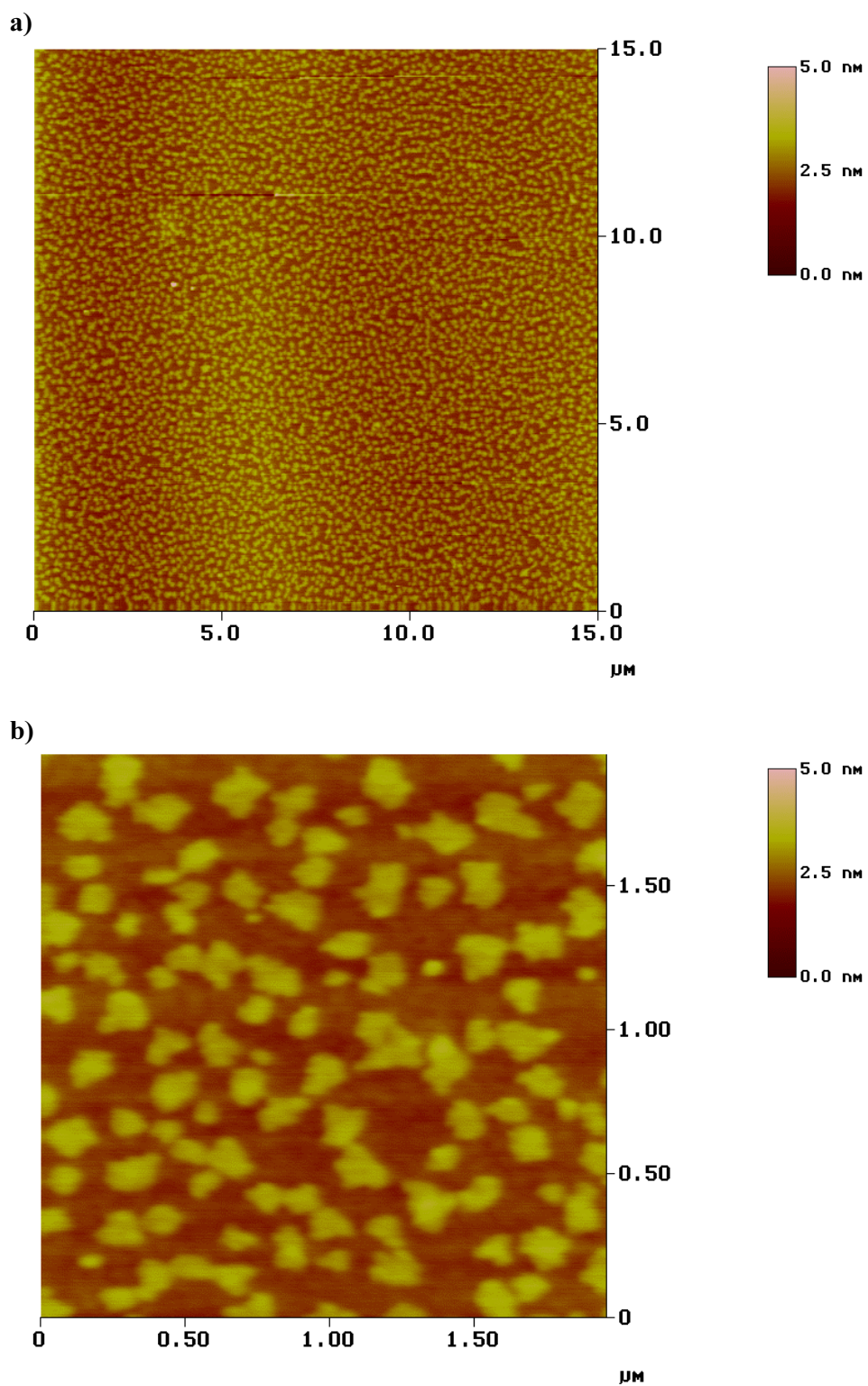


Abb. 58: AFM-Aufnahme von **28** durch Spin-Coating auf Silicium-OTS präpariert

a) $225 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt

b) $4 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt

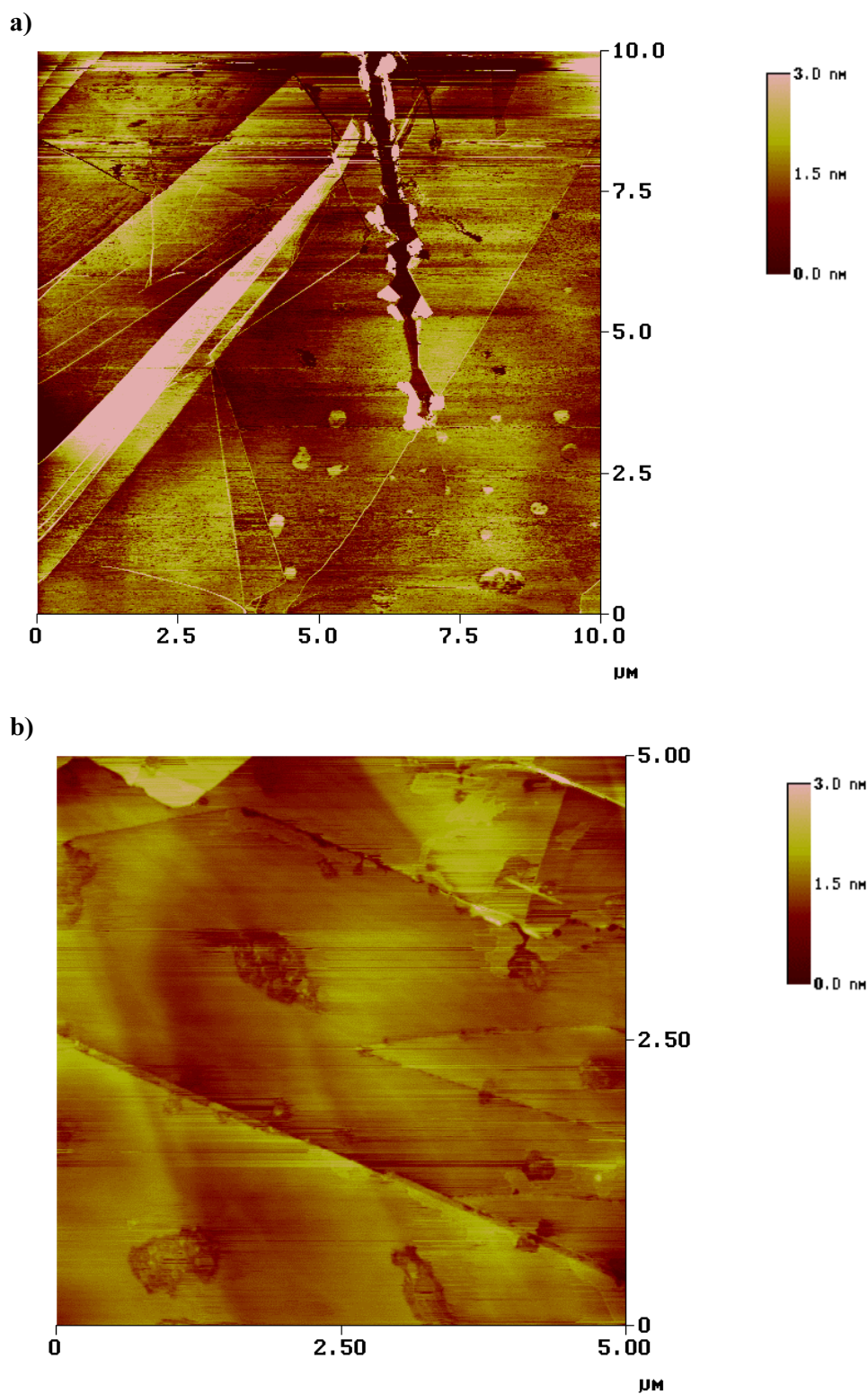


Abb. 59: AFM-Aufnahme von **28** durch Spin-Coating auf Graphit präpariert

a) $100 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt

b) $25 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt

Weitere AFM-Aufnahmen von Verbindung **28** erfolgten durch Präparation auf hydrophilem Silicium und hydrophoben OTS-silanisiertem Silicium mittels LB-Transfer. Die Abbildung 60 zeigt die Aufnahme einer bei 20 mN/m übertragenen LB-Schicht auf Silicium. Die Schicht erscheint, abgesehen von einigen wenigen und sehr kleinen Inseln, so homogen zu sein, dass eine großflächige LB-Übertragung angezweifelt werden muss. Vor allem deshalb, weil das Molekül im Gegensatz zu Verbindung **26** einen überwiegend hydrophoben Charakter besitzt. Die Inseln allerdings haben eine Höhe von 0.5-0.7 nm und sprechen daher für eine „side on“-Anordnung von Verbindung **28** in diesen Bereichen.

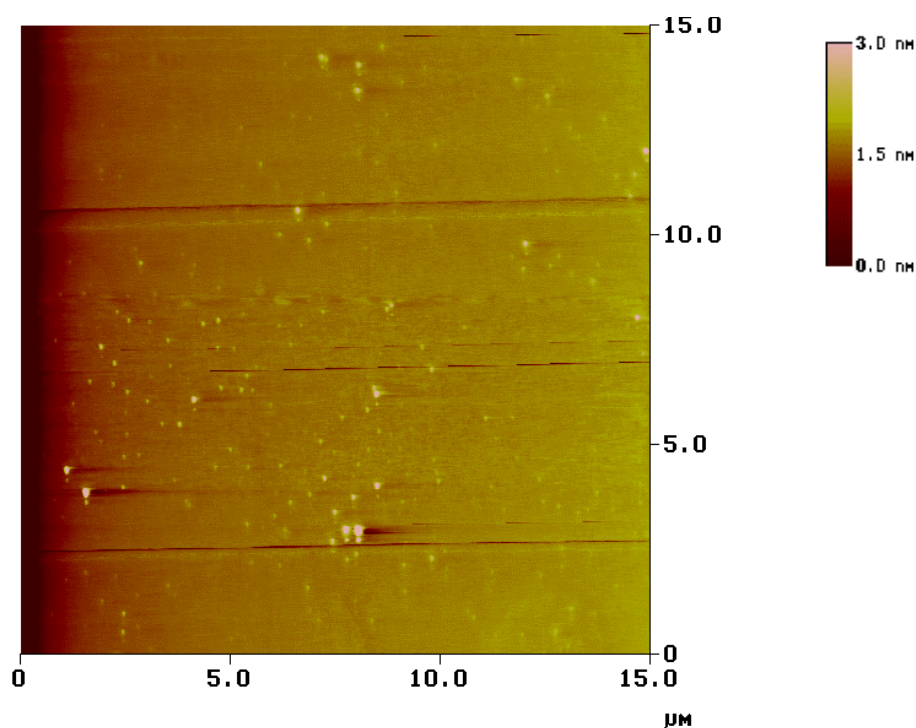


Abb. 60: AFM-Aufnahme von **28** durch LB-Transfer auf Silicium präpariert

Auf Grund der vermutlich schlechten Übertragungseigenschaft des hydrophilen Siliciums, wurden mit diesem Substrat keine weiteren Versuche bei anderen Filmdrücken vorgenommen. Stattdessen erfolgten zwei LB-Transfers bei 20 und 30 mN/m Filmdruck auf hydrophoben OTS-silanisiertem Silicium.

In Abbildung 61a erkennt man große, rund strukturierte Inseln mit einer Höhe von 1.5-3.3 nm. Der Transfer erfolgte hier bei 20 mN/m, also kurz vor dem Plateau im Schub/Flächen-Diagramm. Die Höhe der Inseln lässt nur den Schluss zu, dass die Moleküle in Form von geneigten Zylindern in den Bereichen dieser Monoschicht angeordnet sind. Eine weitere LB-Übertragung bei 30mN/m Filmdruck ergab ein schwer interpretierbares Bild (Abbildung 61b). Auf flachen, runden Inseln mit einer Höhe von 0.2-0.35 nm ruhen kreisförmige Aggregate von 0.65-0.7 nm Höhe. Geht man hier von einer Monoschicht geneigter Zylinder als Unterlage aus, so scheint sich die zweite Schicht bei Filmdrücken, die über dem Plateau liegen, in Form von liegenden Zylindern („edges on“-Orientierung) anzuordnen. Die flachen runden Zonen um diese Schicht bleiben dagegen unerklärlich.

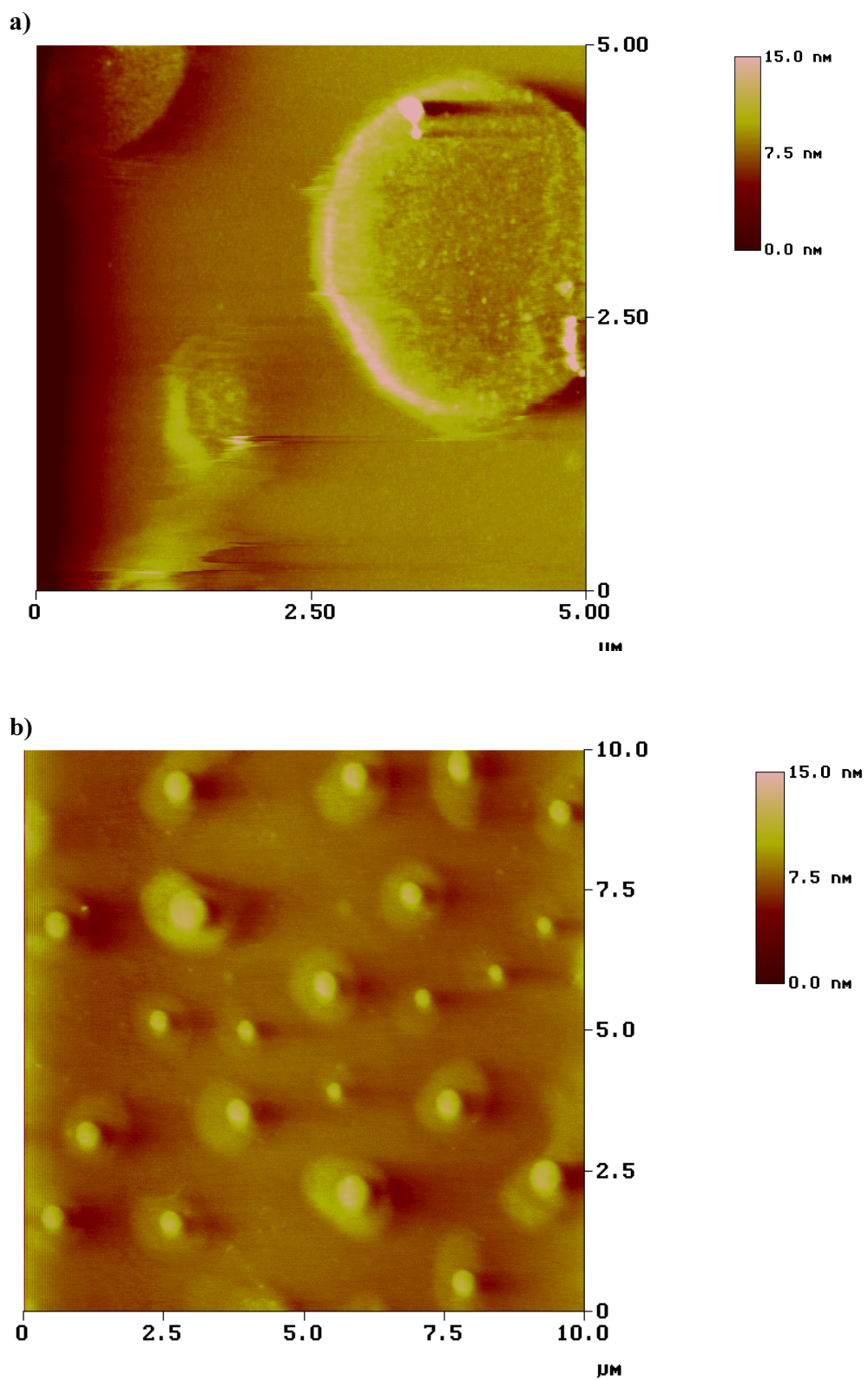


Abb. 61: AFM-Aufnahme von **28** durch LB-Transfer auf Silicium-OTS präpariert

a) bei einem Filmdruck von 20 mN/m

b) bei einem Filmdruck von 30 mN/m

4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Synthesen von neuartigen, zur Selbstorganisation befähigten, Cyclodextrinderivaten realisiert. Dabei war die zentrale Anforderung, flüssigkristalline Eigenschaften bei diesen Cyclodextrinderivaten zu erhalten. Die vorgegebene Ringstruktur der Cyclodextrine ermöglichte darüber hinaus die Synthese von hochgeordneten und einheitlichen Makromolekülen, ohne vorhandene Spacergruppen zwischen den Mesogenen. Daher kann man bei den Cyclodextrinderivaten mit flüssigkristallinen Eigenschaften von Makromesogenen sprechen, bei denen die Einordnung in eine neuartigen Gruppe von flüssigkristallinen Molekülen denkbar ist.

4.1 Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften

Bei den einseitig mit Phenylamidderivaten substituierten Cyclodextrinen **22** bis **25** (asymmetrische Cyclodextrine), bei denen die nicht verwendeten OH-Gruppen in 2- und 3-Position verethert wurden, können keine eindeutigen flüssigkristallinen Eigenschaften durch DSC-Messungen und polarisationsmikroskopische Untersuchungen festgestellt werden. Lediglich die Verbindung **25** mit dem 3,4-Di-(decyloxy)- Substitutionsmuster an den Aromaten zeigen einen schwachen Phasenübergang in der DSC-Kurve, der flüssigkristallin sein könnte. Bei der ebenfalls einseitig mit Phenylamidderivaten substituierten Verbindung **26** erfolgte keine Veretherung der nicht verwendeten OH-Gruppen. Das Substitutionsmuster der Aromaten ist hier identisch mit Verbindung **25**. Obwohl sich hier bei Temperaturen von 230 °C Texturen unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, die allerdings unspezifisch bleiben, erbringt die DSC-Messung keine flüssigkristallinen Phasenübergänge. Vielmehr zeigen sich hier Zersetzungseffekte der Verbindung die auf eine starke Wechselwirkung der Amidgruppen schließen lassen.

Die daraufhin synthetisierten zweiseitig mit Phenylesterderivaten substituierten Cyclodextrine **27b** und **28** (der Einfachheit halber auch symmetrische Cyclodextrine genannt) zeigen wesentlich deutlichere flüssigkristalline Eigenschaften. Neben mosaikähnlichen Texturen unter dem Polarisationsmikroskop können auch breite Phasenübergänge in den DSC-Kurven flüssigkristallinen Phasen zugeordnet werden. Die Ausbildung von thermotropen Texturen ist wahrscheinlich durch eine hohe Viskosität der flüssigkristallinen Phasen behindert, so dass keine eindeutige Phasenzuordnung möglich ist. Besonders im Hinblick auf erwartete chirale Phasen ist die Charakterisierung mittels Texturbilder unmöglich.

Erst die röntgendiffraktometrische Untersuchung von Verbindung **27b** ergibt nähere Hinweise auf die Phasenzuordnung, die eine chirale S_C -Phase vermuten lässt.

4.2 Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Die Verbindungen **26**, **27b** und **28** bilden nur festanaloge Phasen als Monoschichten aus. Die molekularen Flächenbedarfe lassen in allen Fällen auf side-on-Anordnungen der Cyclodextrinringe schließen. Die Schub/Flächen-Diagramme von **27b** und **28** lassen zwar auch auf Multischichtbildung in edges-on-Anordnung schließen, aber die gemessenen Flächenbedarfe ergeben keine plausible Strukturen für eine solche Annahme. Viel wahrscheinlicher ist die side-on-Anordnungen, wie sie in Abbildung 62 für die Verbindung **27b** skizziert ist.

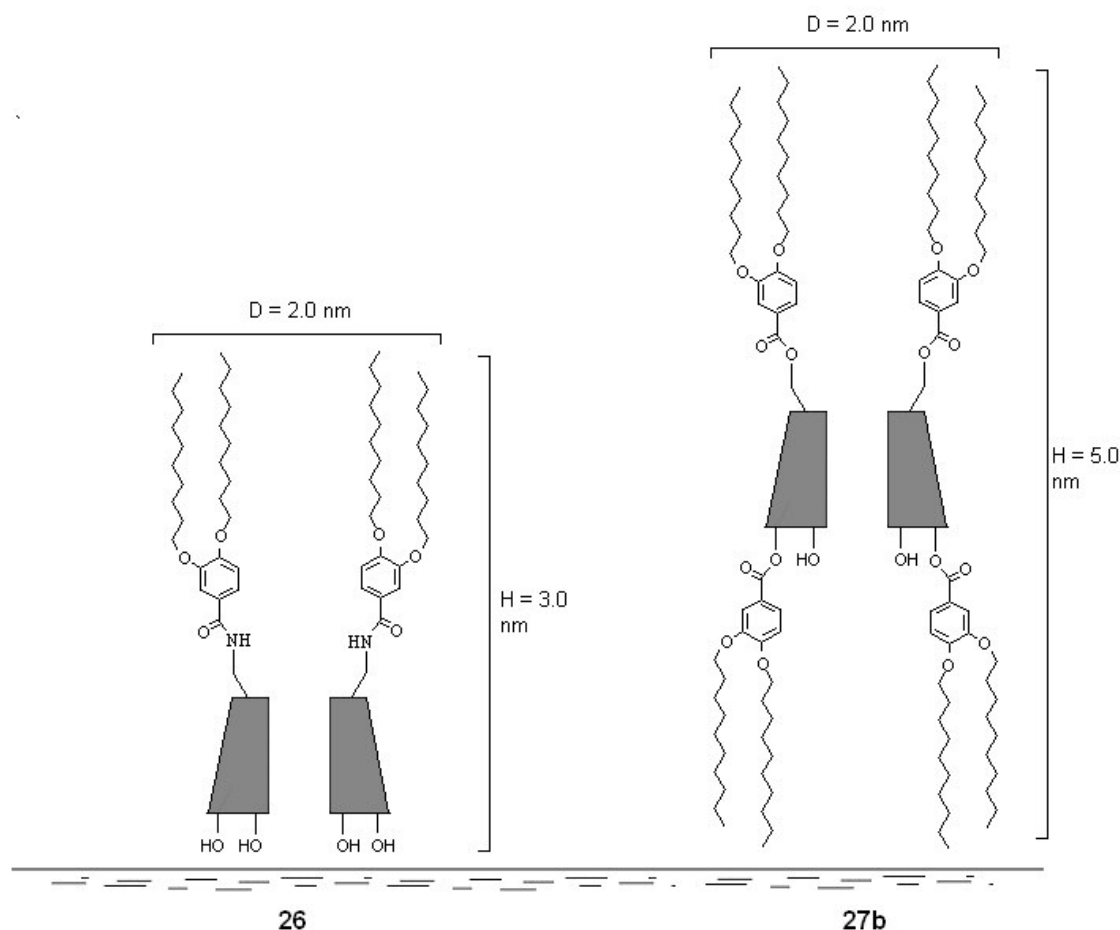


Abb. 62: Wahrscheinlichste Anordnung des Cyclodextrinderivates **26** bei einem Filmdruck von 25 mN/m sowie **27b** bei 30 mN/m auf der Luft/Wasser-Grenzfläche

4.3 AFM-Messungen

Die von den Verbindungen **26** und **28** exemplarisch durchgeführten AFM-Messungen zeigen bei den Spin-Coating-Präparationen auf Grund der Höhenprofile größten Teils die side-on-Anordnung (Abb. 63 und 64a), die den Molekülen das Aussehen von aufgeklappten Regenschirmen gibt. Auf OTS-silanisiertem Silicium zeigt die Verbindung **26** dagegen eine edges-on-Anordnung (Abb. 64b) wahrscheinlich resultierend aus der hohen Symmetrie der Verbindung und der sehr glatten Oberfläche des hydrophobisierten Siliciums.



Abb. 63: „Asymmetrisches“ Cyclodextrin **26** nach Spin-Coating auf Si-OTS (hydrophob) und auf Graphit (hydrophob)

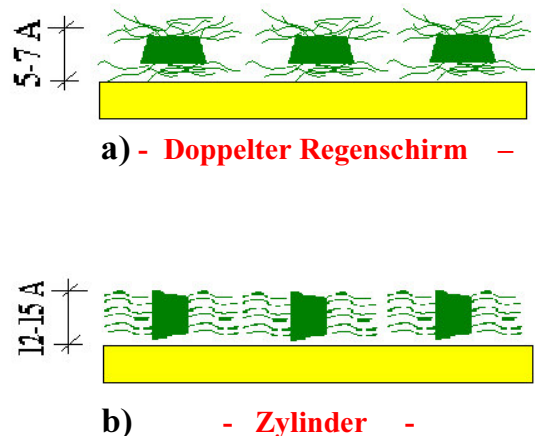


Abb. 64: „Symmetrisches“ Cyclodextrin **28** nach Spin-Coating
 a) auf MICA (hydrophil) und auf Graphit (hydrophob)
 b) auf Si-OTS (hydrophob)

Die LB-Filme der beiden Verbindung **26** und **28** ergeben in den AFM-Messungen ein anderes Bild. Der Filmtransfer bei einem Filmdruck von 25 mN/m auf OTS-silanisiertem Silicium ergibt bei der Verbindung **26** Oberflächenmorphologien mit 55 nm Höhe, die auf große Multischichtstrukturen (De Wetting-Strukturen) hinweisen und damit typische Lipideigenschaften zeigen (Abb. 65a). Die Filmübertragung auf hydrophilem Silicium ergibt sehr glatte zusammenhängende Beschichtungen, die eine Höhenbestimmung nicht ermöglichen. Daher ist die in Abbildung 65b dargestellte Anordnung der Moleküle eine Vermutung, die sich aus der AFM-Messung mit hydrophoben Silicium ergibt.

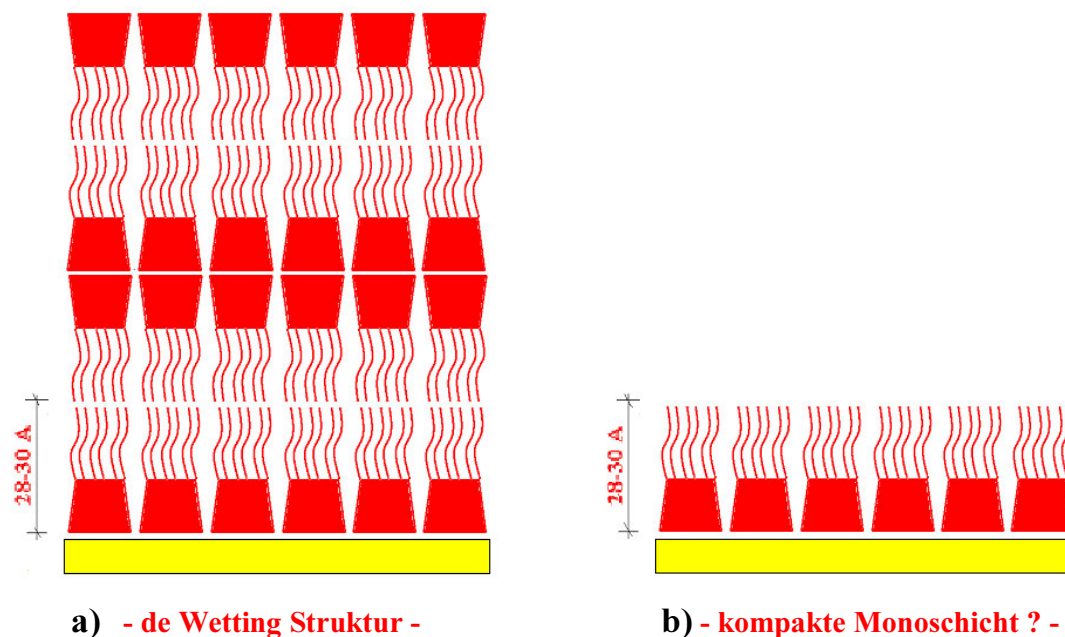


Abb.65: Verbindung **26** nach LB-Filmtransfer bei 25 mN/m auf
 a) Si-OTS (hydrophob)
 b) Si (hydrophil)

Auch bei dem „symmetrischen“ Cyclodextrinderivat **28** muss man auf grund der gemessenen Höhen von gestreckten Alkylketten und aufgerichteten bzw. leicht geneigten Molekülen ausgehen.

Allerdings ist die angenommene Anordnung der Moleküle auf hydrophilem Träger aus dem gleichen Grund wie bei Verbindung **26** spekulativ (Abb. 66a).

Auf hydrophobisiertem Silicium dagegen ergeben die gemessenen Höhenprofile bei 20 mN/m Filmdruck eindeutig gestreckte aber leicht geneigte Moleküle (Abb. 66b). Bei einem Filmdruck von 30 mN/m erhält man Höhenprofile, die eine Stapelung zu Grunde liegen (Abb. 66c)

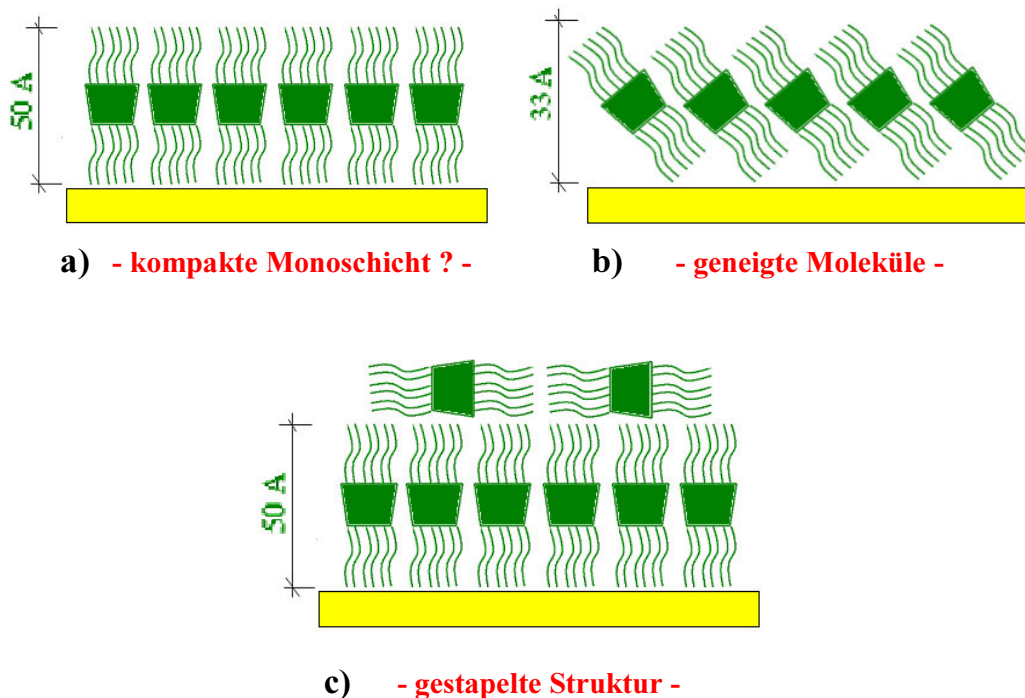


Abb.66: Verbindung **28** nach LB-Filmtransfer

- bei 20 mN/m auf hydrophilem Silicium
- bei 20 mN/m auf Si-OTS
- bei 30 mN/m auf Si-OTS

4.4 Perspektiven

Die esterverknüpften Cyclodextrinderivate **27b** und **28** lassen am meisten von den untersuchten Verbindungen auf supramolekulare Eigenschaften schließen. Allerdings bleibt ein Synergie-Effekt von flüssigkristallinen Eigenschaften und der Fähigkeit zur Monoschichtbildung auf der Wasser/Luft-Grenzfläche im Unklaren. Auf jeden Fall werden Cyclodextrinderivate benötigt, die günstigere flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Zu nennen sind hier deutlich niedrigere Phasenübergangstemperaturen, sowie wesentlich weniger viskose Mesophasen. Da sich in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen auf eine Mesogen-Gruppe konzentriert hat, sollten sich die Eigenschaften von flüssigkristallinen Cyclodextrinderivaten durch weitere Variationen der aromatischen Komponente verbessern lassen, beziehungsweise noch neue interessante Eigenschaften finden.

5 Einfluß von Cyclodextrinen auf die Synthese und das thermoreversible Lösungsverhalten von *N*-Isopropylacrylamid-Copolymeren mit Adamantylresten in den Seitenketten (Teil B)

5.1 Einleitung

5.1.1 Phasenverhalten von thermoreversiblen Polymeren

Die Thermoreversibilität beschreibt eine Eigenschaft von in Wasser oder Lösemitteln gelösten Polymeren, die ein inverses Phasenverhalten zeigen. Gewöhnlich tritt bei Polymerlösungen unter Atmosphärendruck dann eine Phasenseparation auf, wenn die Temperatur der Lösung unter einen kritischen Wert absinkt. Bei Polymeren, die thermoreversible Eigenschaften besitzen, tritt dagegen eine Phasenseparation ein, wenn die Polymerlösung über eine kritische Temperatur hinaus erwärmt wird. Im ersten Fall spricht man von der oberen kritischen Entmischungstemperatur („upper critical solution temperature“, UCST), im zweiten spezielleren Fall des inversen Phasenverhaltens spricht man von der unteren kritischen Entmischungstemperatur („lower critical solution temperature“, LCST). In beiden Fällen ist die durch Temperaturabsenkung bzw. Temperaturerhöhung induzierte Phasenseparation der Polymerlösungen nicht vollständig. Zum Beispiel liegt bei dem LCST-System oberhalb der Entmischungstemperatur weder das reine Lösemittel, noch das reine Polymer vor, sondern nur eine polymerreiche und eine polymerarme Phase. Ein Vergleich der Phasendiagramme von UCST- und LCST-Systemen verdeutlicht noch einmal den Unterschied (Abb. 67).

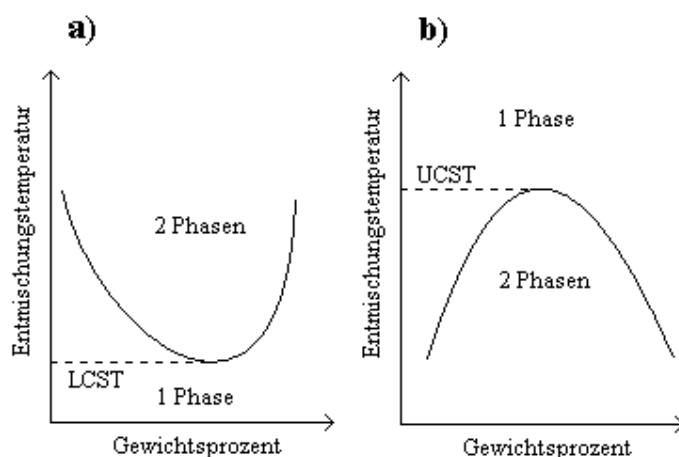


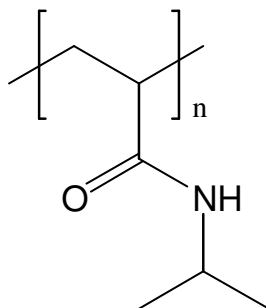
Abb. 67: Schematisiertes Phasendiagramm der Entmischungstemperatur als Funktion des Gewichtsprozentes eines gelösten Polymers:

- a) mit einer unteren kritischen Entmischungstemperatur
- b) mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur

Bei den LCST-Systemen sowie auch bei den UCST-Systemen ist die Phasenseparation bei ausreichend konzentrierten Lösungen mit bloßem Auge zu erkennen, da mit dem Ausfallen der Polymere eine Trübung der Lösung einhergeht. Daher läßt sich die Eintrübung der Lösung am Phasenübergang mit Hilfe einer visuellen Methode zur Bestimmung der Entmischungstemperatur heranziehen. Zwecks besserer Reproduzierbarkeit, ist allerdings die Verwendung eines Trübungsphotometers, dessen Küvette mit einem programmierbaren Thermostaten gekoppelt ist, vorzuziehen.

Weitaus interessanter als die UCST ist die LCST weil es eine Vielzahl von Polymeren gibt, die in wässriger Lösung ein inverses Phasenverhalten in einem bemerkenswert kleinen

Temperaturintervall zeigen. Außerdem ist die Phasenseparation reversibel und beliebig oft reproduzierbar. Die LCST dieser Polymerlösungen reagieren darüber hinaus sehr empfindlich auf unterschiedliche Bemischungen zum Lösemittel. Nicht zu letzt auf Grund dieser Eigenschaften haben solche Polymere bereits eine intensive Untersuchung von vielen Arbeitsgruppen erfahren. Beispiele für LCST-Systeme in Wasser sind unter anderem Methylcellulose mit einer Übergangstemperatur von ca. 63 °C [Sarkar79] und Poly-(vinylmethylether) mit einer Übergangstemperatur von 34 °C [Horne71]. Eines der populärsten Polymertypen mit thermoreversiblen Eigenschaften ist das Poly (*N*-isopropylacrylamid) **29**, das sich leicht durch radikalische Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid herstellen lässt.

**29**

Sein LCST-Übergang liegt in der Nähe der Raumtemperatur zwischen 30 und 35 °C, wobei die exakte Temperatur von der Mikrostruktur des Makromoleküls abhängt [Schild92]. Die Phasenseparation an der LCST basiert auf einem entropischen Effekt. Phänomenologisch betrachtet resultiert sie aus einer sehr empfindlichen Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen. Taylor und Cerankowski formulierten 1975 erstmalig aufgrund von mehreren hundert Synthesen von LCST-Polymeren eine allgemeine Regel für wässrige LCST-Systeme:

„Wenn bei einem Polymeren, das in Wasser bei allen Temperaturen löslich ist, die Hydrophobie so weit erhöht wird, dass eine vollständige Unlöslichkeit gerade noch nicht erreicht ist, so wird eine Reihe von Kompositionen gefunden, die bezüglich der Temperatur ein inverses Phasenverhalten aufweisen. Und je hydrophober der Zuwachs ist, desto niedriger ist die LCST“ [Taylor75]

Diese Aussage lässt sich am Beispiel des Poly-(*N*-isopropylacrylamid) überprüfen: Durch Wegfall der Isopropylgruppe im Polymer liegt das Polyacrylamid vor, das in Wasser bei allen Temperaturen löslich ist. Erst die Isopropylgruppe am Stickstoff erhöht die Hydrophobie soweit, dass ein inverses Phasenverhalten zwischen 30 und 35 °C eintritt. Allerdings führt ein Austausch der Isopropylgruppe gegen hydrophobere Alkylketten, z.B. *t*-Butyl nicht zu einer niedrigeren LCST, da das betreffende Polymer in Wasser gänzlich unlöslich wird. Die Änderung der Hydrophobie scheint hier zu drastisch zu sein, um einen LCST-Übergang zwischen 0 und 100 °C zu ergeben.

Tab. 4: LCST-Werte von Acrylamidhomopolymeren [Taylor75]

Polymer	Trübungspunkt [°C]
Poly-(<i>N</i> -methylacrylamid)	Löslich
Poly-(<i>N</i> -ethylacrylamid)	74
Poly-(<i>N</i> -isopropylacrylamid)	32
Poly-(<i>N</i> -tert-butylacrylamid)	Unlöslich

Aus der Tabelle 4 wird deutlich, dass nur die beiden Homopolymere aus *N*-Isopropylacrylamid und *N*-Ethylacrylamid auf Grund ihres hydrophoben Anteils einen LCST-Übergang in Wasser zeigen.

Feinere Abstufungen des Hydrophobieanteils gelingen aber durch Copolymerisationen von *N*-Isopropylacrylamid mit länger-kettigen *N*-Alkylacrylamiden. Damit lässt sich die Regel von Taylor und Cerankowski auf eine Vielzahl von LCST-Polymeren anwenden. Die Fähigkeit den LCST-Übergang durch Copolymerisation zwischen 0 und 100 °C zu verschieben, führt gerade bei *N*-Isopropylacrylamid-analogen Polymeren zu einer exzellenten Flexibilität für „maßgeschneiderte Übergänge“ [Schild92].

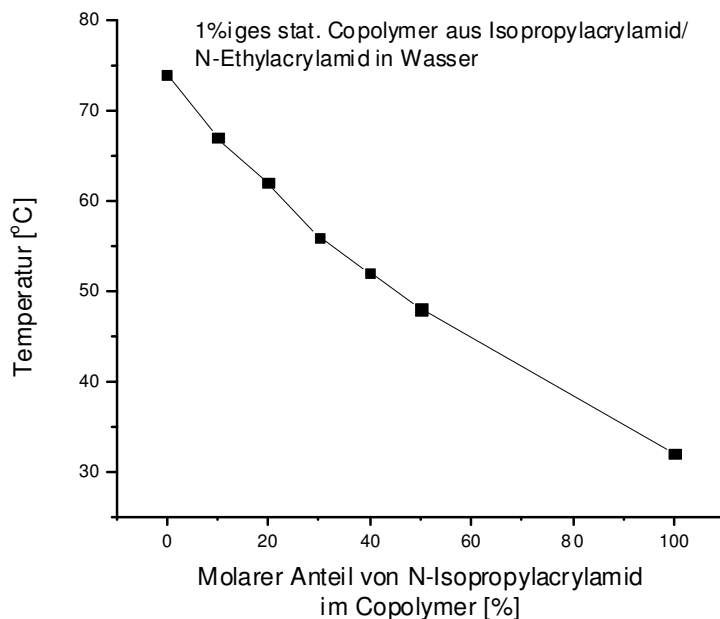


Abb. 68: Abhängigkeit des Trübungspunktes vom Comonomerverhältniss von *N*-Isopropylacrylamid/ *N*-Ethylacrylamid bei einem statistischen Copolymer [Taylor75]

Mit der Abbildung 68 lässt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der LCST vom Comonomerverhältniss *N*-Isopropylacrylamid und *N*-Ethylacrylamid bei einem Copolymer, ermittelt durch Trübungsphotometrie, demonstrieren. Auch ist es möglich, den gleichen LCST-Übergang mit einem kleinen Anteil eines sehr hydrophoben Comonomeres (z.B. *N*-Decylacrylamid) zu erreichen, wie auch mit einem größeren Anteil eines weniger hydrophoben Comonomeres (z.B. *N*-tert-Butylacrylamid).

Allgemein gilt für LCST-Systeme, dass die Temperatur der Phasenseparation auch von der Zugabe weiterer Komponenten zur Polymerlösung abhängig ist. Im einfachsten Fall kann das die Zugabe eines weiteren Lösemittels sein. Für Poly-(*N*-isopropylacrylamid) hat man herausgefunden, dass es auch in anderen reinen Lösemitteln, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, löslich ist. Berichtet wurde unter anderem von Aceton, Methyläthylketon, Chloroform, Dioxan, Ethanol, Methanol und Tetrahydrofuran als Lösemittel [Fujis87]. In allen Fällen zeigte sich aber kein LCST-Übergang bis zum Siedepunkt der Lösemittel. Wendet man die Regel von Taylor und Cerankowski an, könnte man daher auf die Schlussfolgerung kommen, dass ein für die hydrophoben Komponenten des Polymeres besseres Lösemittel, die LCST heraufsetzt. Und zwar in reinen organischen Lösemitteln soweit, dass die LCST über den Siedepunkten der Lösemittel liegt. Dann müsste durch Zumischung dieser Lösemittel in kleineren Anteilen zu einer wässrigen Lösung von Poly-(*N*-

isopropylacrylamid) der LCST-Übergang, ähnlich wie bei der Copolymerisation, linear ansteigen. Das Verhalten von Poly-(*N*-isopropylacrylamid) mit Cosolventien ist aber wesentlich komplizierter, wie die folgende Abbildung 69 mit Methanol als Beispiel zeigt.

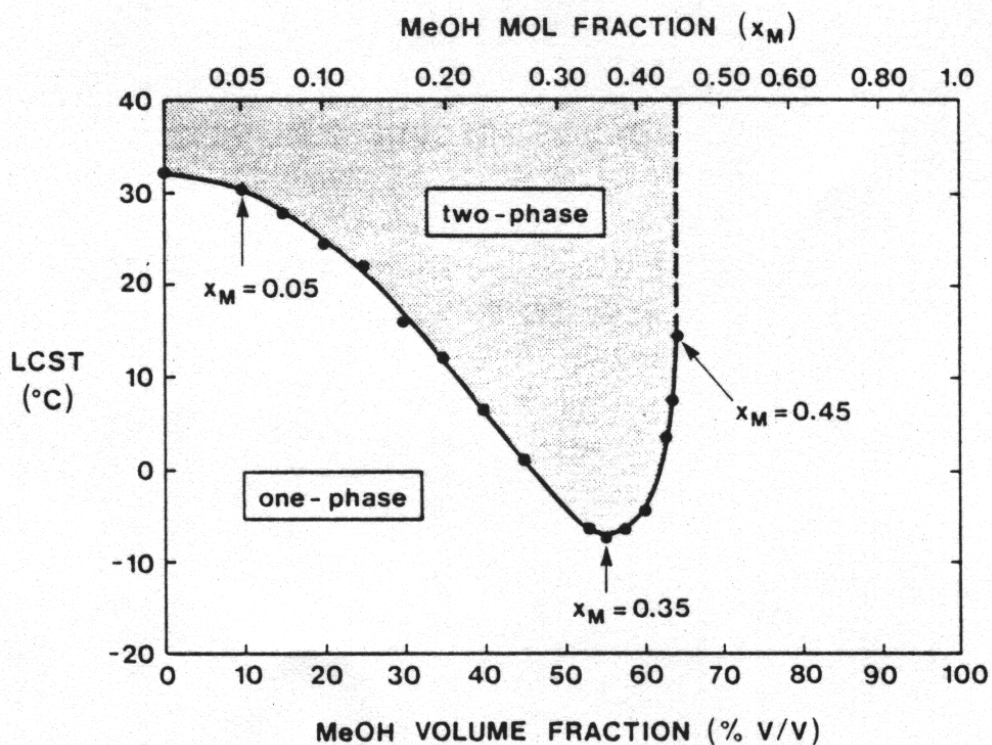


Abb. 69: Phasendiagramm von Poly-(*N*-isopropylacrylamid) (1.0 g/l) als Funktion der Lösemittelzusammensetzung in einem Methanol-Wasser-Gemisch [Winnik90]

Kann man noch Anfangs einen stetigen Abfall der LCST mit steigendem Methanolanteil beobachten, so findet man bei 55% Methanol einen Umkehrpunkt, dem ein steiler Anstieg der LCST folgt. Diese überraschende Beobachtung kennzeichnet ein cononsolventes System. Ähnliche Effekte wurden auch mit DMSO und THF festgestellt. Einfacherer Wechselwirkungen zeigen sich bei der Zumischung von Salzen zu wässrigen Lösungen von Poly-(*N*-isopropylacrylamid). So führt eine Zumischung von beispielsweise NaCl oder LiCl immer zu einer Absenkung der LCST bei Poly-(*N*-isopropylacrylamid) [Elaiss78]. Einen gegenteiligen Effekt konnte durch Zusatz von Detergentien beobachtet werden. Schild und Tirell konnten zeigen, dass mit steigendem Anteil von Natriumdodecylsulfat zu Poly-(*N*-isopropylacrylamid)-Lösungen der LCST-Übergang kontinuierlich steigt. Bei 1% Natriumdodecylsulfat bleibt der LCST-Übergang bis zum Siedepunkt der Lösungen ganz aus [Schild92].

5.1.2 Thermodynamische Beschreibung der LCST

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, beruht das Phasenverhalten thermoreversibler Polymeren in Wasser auf einer bestimmten Balance zwischen hydrophoben/hydrophilen Wechselwirkungen. So sind unterhalb der LCST Wasser/Polymer-Wechselwirkungen energetisch bevorzugt, werden aber beim Erhitzen durch die hydrophoben Polymer/Polymer-Wechselwirkungen ersetzt. Ein thermodynamischer Vergleich einer idealen Lösung mit einer realen Lösung macht das Phänomen der LCST deutlich:

Bei der idealen Lösung ist die treibende Kraft für den Lösungsvorgang die Zunahme der Mischungsentropie S^M_{ideal} , weil die Moleküle des Lösungsmittels und der Substanz in Lösung mehr Möglichkeiten haben sich anzuordnen als im reinen Lösungsmittel bzw. bei der reinen Substanz. Da in einer idealen Lösung keine Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten bestehen, ist die Mischungsenthalpie H^M_{ideal} gleich 0. Daher wird die freie Mischungsenthalpie G^M_{ideal} negativ und der Lösungsvorgang verläuft spontan:

$$G^M_{\text{ideal}} = H^M_{\text{ideal}} - TS^M_{\text{ideal}}$$

$$<0 = 0 - >0$$

Bei einem LCST-System, also einer Lösung, die bei Temperaturerhöhung ein Zweiphasensystem bevorzugt, sind dagegen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten vorhanden. Daher liegt hier eine reale Lösung vor. Damit die freie Mischungsenthalpie G^M_{real} bei Temperaturerhöhung positiv wird, muss jetzt die Mischungsenthalpie H^M_{real} und die Mischungsentropie S^M_{real} negativ sein:

$$G^M_{\text{real}} = H^M_{\text{real}} - TS^M_{\text{real}}$$

$$>0 = <0 - <0$$

Die thermodynamischen Eigenschaften realer Lösungen lassen sich auch mit Hilfe der sogenannten Überschussfunktionen G^E , H^E und S^E beschreiben, indem die Differenz zwischen der beobachteten thermodynamischen Mischungsfunktion und der betreffenden Funktion für die ideale Lösung betrachtet wird. Für LCST-Systeme müssen daher folgende Bedingungen erfüllt sein [Taylor75]:

$$G^E = G^M_{\text{real}} - G^M_{\text{ideal}} > 0 \quad \text{positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz}$$

$$H^E = H^M_{\text{real}} - H^M_{\text{ideal}} < 0 \quad \text{exotherme Mischung}$$

$$S^E = S^M_{\text{real}} - S^M_{\text{ideal}} \ll 0 \quad \text{große Verluste in der Entropie bei der Bildung der Lösung}$$

Zu der positiven Überschussfunktion G^E tragen die sich zwischen den polaren Gruppen und den Wassermolekülen ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen bei. Warum aber für LCST-Systeme eine starke negative Abweichung der Mischungsentropie vorhanden sein muss ($S^E \ll 0$), konnte bisher nicht eindeutig erklärt werden. In der Literatur werden hauptsächlich zwei Gründe kontrovers diskutiert:

a) Der hydrophobe Effekt

In der Polymerlösung ordnen sich die Wassermoleküle um die hydrophoben Bereiche des thermoreversiblen Polymeren, wie z.B. um die Methylengruppen, in einer clathrat-ähnlichen, also hochgeordneten Struktur, an. Dieses als hydrophober Effekt bezeichnete Phänomen bewirkt die starke negative Mischungsentropie S^M_{real} . Bei höheren Temperaturen dominiert der Entropieterm TS^M_{real} gegenüber dem Enthalpieterm H^M_{real} , so dass die freie Mischungsenthalpie G^M_{real} positiv wird und eine Phasentrennung erfolgt [Schild90].

b) Der hydrophile Effekt

In der Polymerlösung erzeugen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Gruppen der thermoreversiblen Polymeren, wie z.B. -O-, -C=O oder -NHR und den

umgebenden Wassermolekülen eine hohe Ordnung. Diese hohe Ordnung bewirkt die große negative Mischungsentropie S^M_{real} . Mit steigender Temperatur werden die Wasserstoffbrückenbindungen schwächer, so dass die Lösung instabil wird und das Polymer schließlich ausfällt [Walker87].

Viele Autoren sind aber der Meinung, dass diese beiden Effekte nicht unabhängig voneinander wirken [Heskins69]/ [Winnik90A]. Zwar spricht für den hydrophoben Effekt als Triebkraft der LCST der Umstand, dass bei fast allen bisher synthetisierten thermoreversiblen Polymeren die LCST um so niedriger liegt, je höher der Anteil an hydrophoben Gruppen ist. Aber der für einen hydrophilen Effekt vorausgesetzte generell vorhandene LCST-Übergang bei allen wasserlöslichen Polymeren mit polaren Gruppen, lässt sich durch LCST-Übergänge die oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels auftreten, ebenfalls erklären. Für beide Effekte gleichermaßen gelten aber die Affinitäten der hydrophoben Gruppen untereinander, die mit steigender Temperatur zur Assoziation und letztlich zu intermolekularer Aggregation der Polymerteilchen führen, die man dann durch die Trübung der Lösung optisch nachweisen kann.

So haben weiterreichende Untersuchungen von Poly-(*N*-isopropylacrylamid) in Wasser eine charakteristische Dimensionsänderung der Polymerknäule beim Erhitzen der Lösung ergeben. Durch Einbau von Chromophoren [Winnik90] und durch Lichtstremessungen [Fujis89] konnte festgestellt werden, dass in der Nähe des Phasenübergangs eine abrupte Konformationsänderung stattfindet, bei der die Polymerknäule zu dicht gepackten Kugeln kollabieren. Eine umfassende theoretische Beschreibung des LCST-Phänomens ist aber auch mit diesen Untersuchungen bisher nicht gelungen.

6. Untersuchungsmethoden

6.1 Trübungsphotometrie

Als zentrale Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der LCST-Eigenschaften findet in diesem Teil der vorliegenden Arbeit die Trübungsphotometrie Anwendung. Sie wurde aus der sehr einfachen visuellen Beobachtung beim Aufheizen einer LCST-Lösung entwickelt und ist allgemein als Trübungspunkt Methode bekannt geworden [Wolf85]. Diese Methode wurde dann von vielen Forschern durch Verwendung eines Standard UV-VIS Spektrophotometers mit thermostatisierbarer Küvette quantifiziert [Fujis89]/[Winnik90B]/[Schild90].

Wie bereits beschrieben, entstehen beim LCST-Übergang durch intramolekulare Aggregation der zu dicht gepackten Kugeln kollabierten Polymerknäule optisch nachweisbare Partikel. Dabei konnte festgestellt werden, dass der LCST-Übergang eines bestimmten Polymerart so gut wie nicht vom Molekulargewicht abhängt. So fanden Fujishige und Mitarbeiter, dass die Trübungspunkt-Kurven für PolyNIPAAM-Lösungen in einem Molekulargewichtsbereich von 50.000 bis 8.400.000 Dalton deckungsgleich sind [Fujis89]. Die Konzentration des gelösten Polymers zeigt ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf den LCST-Übergang [Schild90]. Eine typische Trübungspunkt-Kurve, bei der die Lichttransmission durch die Probelösung gegen die Temperatur aufgetragen ist, zeigt die Abb. 70.

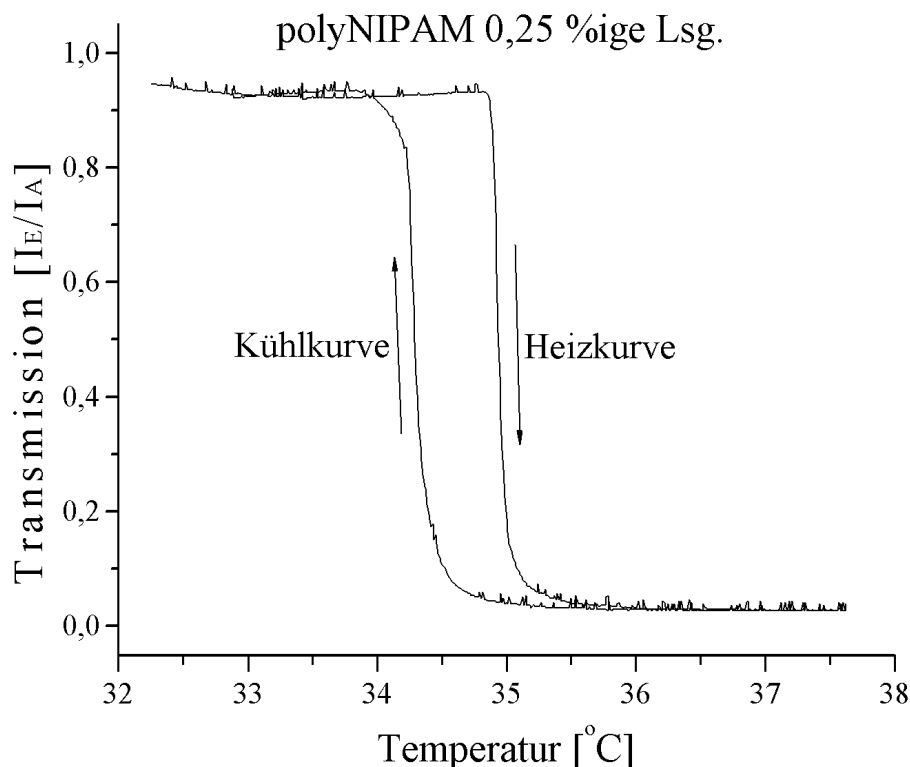


Abb. 70: Lichttransmission einer wässrigen Lösung von PolyNIPAAm ($M_n=70960$, $PD=6,18$) als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Heizrate von $1^{\circ}\text{K}/\text{min}$

Diese Trübungspunkt-Kurve wurde wiederum von PolyNIPAAm **29** aufgenommen und zeigt sehr eindrucksvoll den sehr schmalen Temperaturintervall des LCST-Übergangs in der Heizkurve von ca. $0,1^{\circ}\text{C}$. Ebenfalls typisch in diesem Diagramm ist der Thermohystereseverlauf von Heiz- und Kühlkurve. Hier gibt es Vermutungen, dass sie ein Merkmal von kinetischen Effekten sind, die durch langsame Wechsel der supramolekularen Strukturen entstehen [Vogt01].

Obwohl die LCST nahezu unabhängig vom Molgewicht des Polymeren ist, zeigte sich allerdings deutlich, dass die Molekulargewichtsverteilung die Übergangstemperatur beeinflusst. Auch zeigt ein LCST-Polymer mit einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung in der Regel eine deutlich flacher verlaufende Trübungspunktkurve als ein vergleichbares Polymer mit einer schmalen Verteilung [Schild90]/ [Sarkar79]. Dies wird besonders bei modifizierter Cellulose deutlich (Abb. 71), die auf Grund ihrer natürlichen Rohstoffe eine besonders breite Verteilung besitzt.

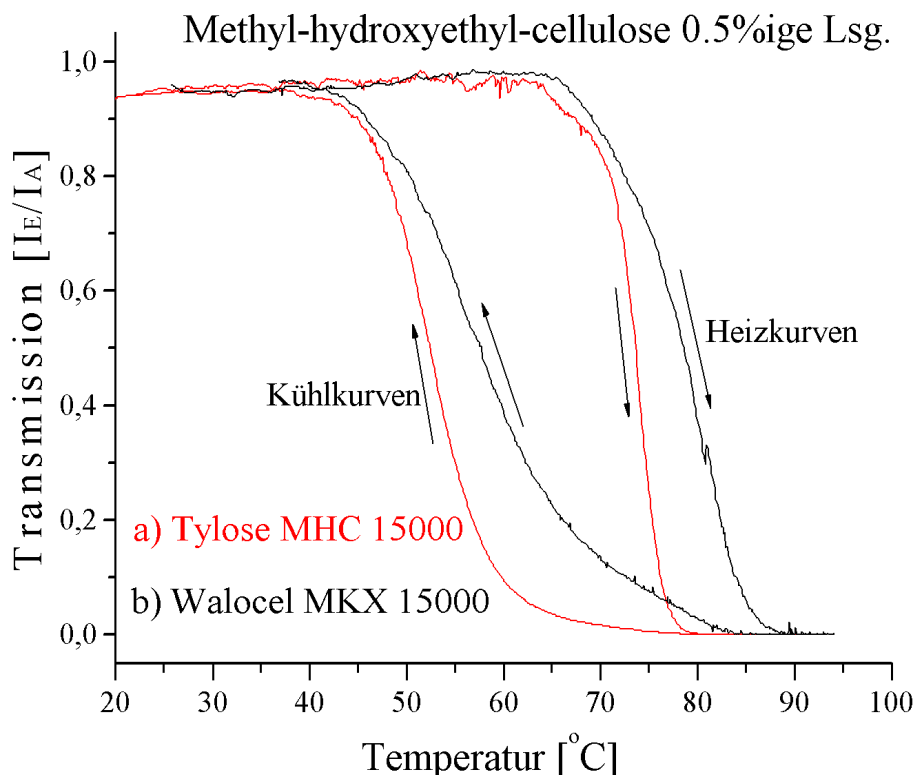


Abb. 71: Trübungspunktkurven zweier vergleichbarer Methyl-hydroxyethyl-cellulosen von verschiedenen Herstellern.

Kurve a): Tylose MHC 15000 ($M_n=259.000$, $PD=17,9$)

Kurve b): Walocel MKX 15000 ($M_n=286000$, $PD=12,7$)

Besonders ausgeprägt ist hier die Thermohystereseurve, die für eine Methyl-hydroxyethyl-cellulose-Probe eine Breite von ca. 20 °C erreicht, während sie bei dem PolyNIPAM aus der Abb. 70 nur eine Breite von 0,5 °C besitzt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich die Einheitlichkeit des LCST-Polymers auf die Geschwindigkeit von kinetischen Effekten auswirkt.

Alle, in dieser Arbeit verwendeten Trübungspunkt-Kurven, werden mit einer Selbstbau-Apparatur (Abb. 72) vorgenommen, die sich in ihrem Prinzip von einem Gerät aus dem ehm. Arbeitskreis Prof. Vogt, Universität Mainz ableitet. Aus der Abbildung 73 ist der schematische Aufbau des verwendeten Gerätes veranschaulicht. Wesentlicher Unterschied zu dem Gerät aus dem Arbeitskreis Prof. Vogt und vielen anderen, ist die Verwendung eines Peltierelementes zur Temperaturregelung. Dadurch fällt die sonst übliche Temperierung mit einem Badumlaufthermostaten weg, welche gerade bei der Abkühlung auf Grund des großen Badvolumens zu träge arbeitet. Als Lichtquelle findet ein Halbleiterlaser-Modul mit einer Wellenlänge von 670 nm Anwendung. Auf eine Referenzstrahlaufnahme wird in diesem Fall verzichtet, da das Lasermodul über eine interne Intensitätsregulierung verfügt. Nach Durchtritt durch das runde Probenglas mit einem inneren Durchmesser von 12mm, trifft das Licht durch einen Tubus auf eine Photodiode. Die Temperatur in dem Probenglas wird mit einem Halbleiterwiderstands-Thermofühler gemessen und zusammen mit der Photospannung über einen AD-Wandler und Microcontroller auf einem PC im ASCII-Format übertragen. Sämtliche, in dieser Arbeit verwendeten Messkurven, werden mit einer Heiz-/Kühlrate von 1°C/min aufgenommen.

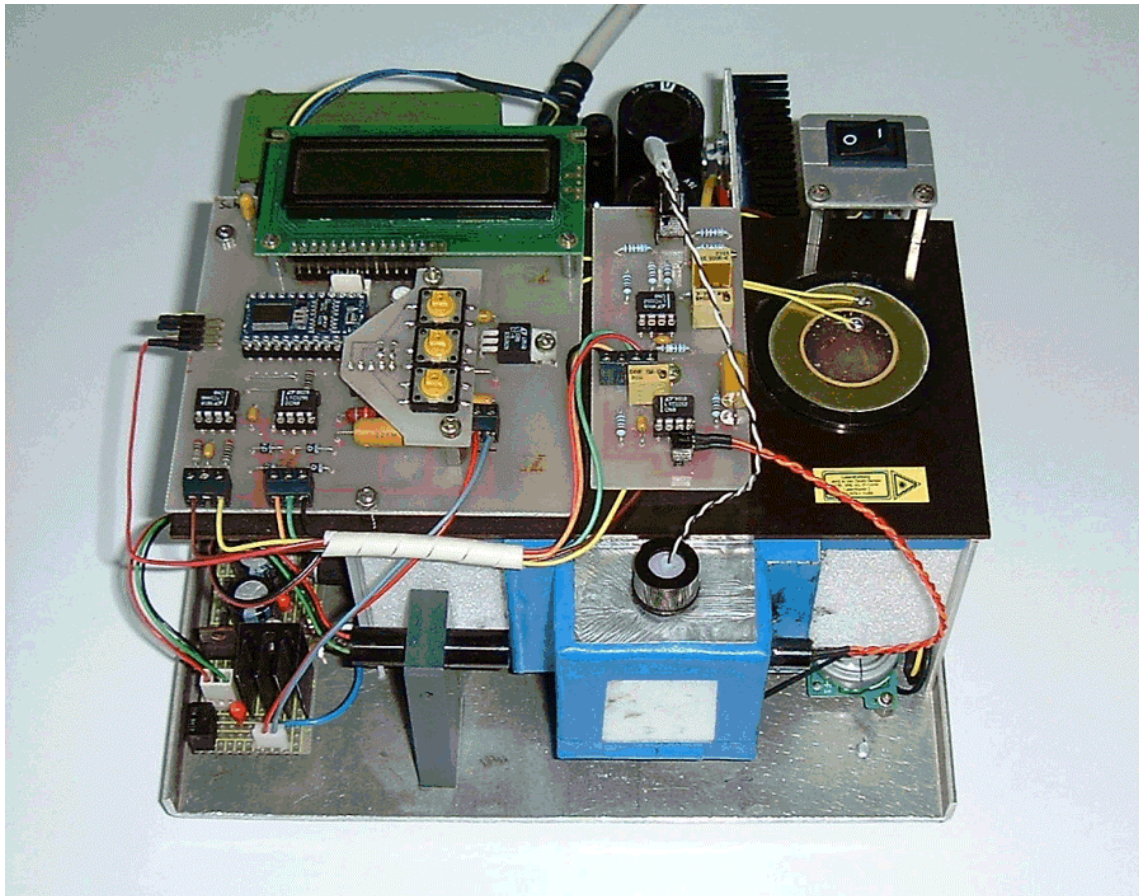


Abb. 72: Selbstbauapparatur zur Bestimmung der Trübungspunkt-Kurven [Tepper01]

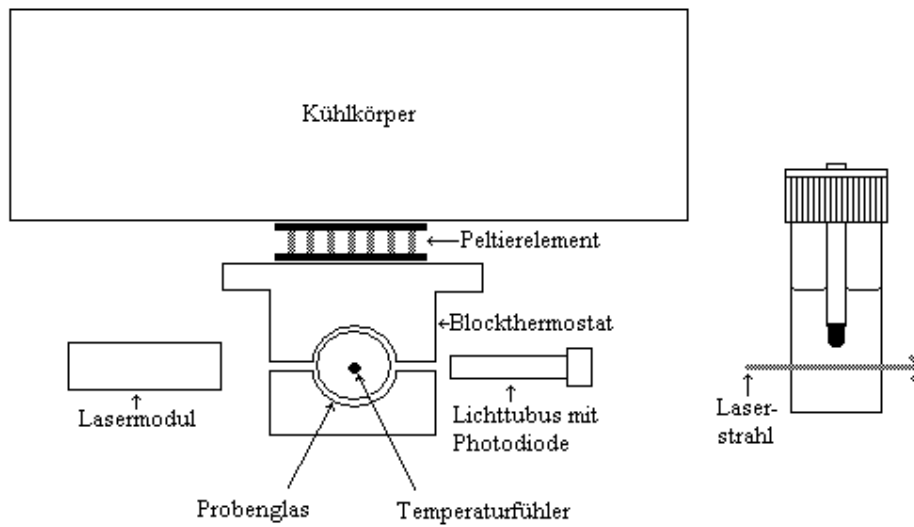
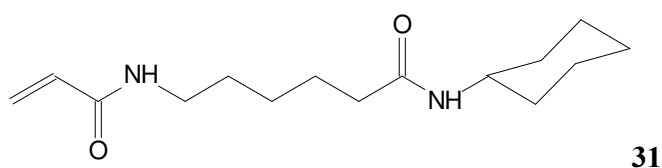
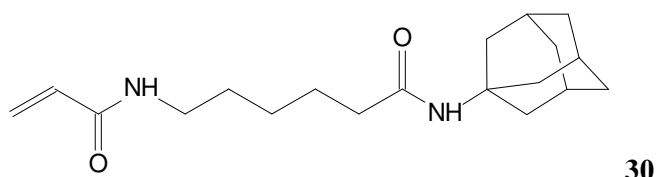


Abb. 73: Schematische Ansicht des verwendeten Trübungsphotometers von oben

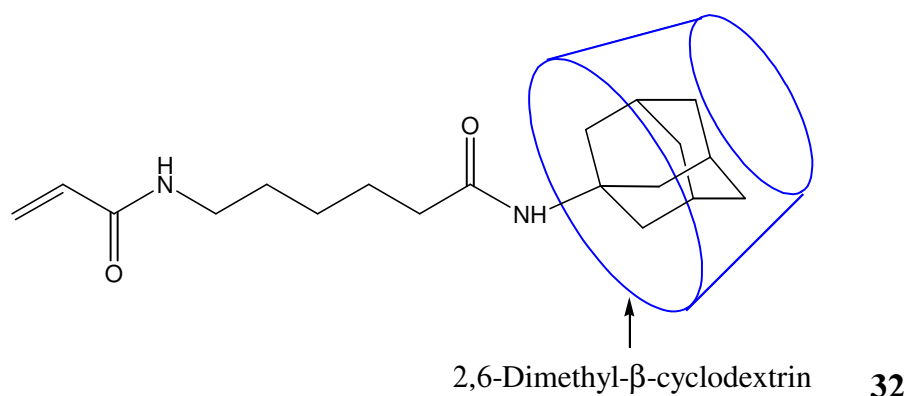
7 Allgemeiner Teil B

7.1 Synthese der Copolymere aus NIPAAM und ACAA bzw. ACCA

Um Polymere zu erhalten, die aus Poly-(*N*-isopropylacrylamid) bestehen und in kleinerem Anteil über Spacer-Gruppen Adamantan- bzw. Cyclohexylgruppen tragen, wurden die beiden synthetisierten Monomere **30** und **31** jeweils mit *N*-Isopropylacrylamid **29** copolymerisiert.



Vinylmonomere werden industriell überwiegend radikalisch in Substanz, teilweise auch in Lösung oder in wässriger Emulsion polymerisiert. Bei der typischen Emulsionspolymerisation sind aber nur solche Monomere verwendbar, die noch eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen und die außerdem flüssig sind. Um diese Einschränkungen zu überwinden, werden seit einigen Jahren das umweltfreundliche Polymerisationsverhalten von Monomeren, die sich vorab als Gast in CD-Wirte einschließen lassen, untersucht [Ritter00]/ [Ritter01]. Dem entsprechend werden in dieser Arbeit die Polymerisationen in einer wässrigen Lösung von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAM) und den mit 2,6-Dimethyl- β -CD komplexiertem Monomer **30** durchgeführt. Dieses Verfahren bietet sich an, da das nahezu wasserunlösliche Monomer **30** erst nach Zugabe einer äquimolaren Menge von 2,6-Dimethyl- β -CD spontan einen wasserlöslichen Komplex **32** bildet, der nun mit einem Redoxinitiatorsystem in Wasser emulgatorfrei polymerisierbar wird. Die Struktur des Komplexes **32** ergibt sich aus der perfekten Raumfüllung des Adamantanrestes in der Cavität des β -Cyclodextrins. Andere Anordnungen sind thermodynamisch so ungünstig, dass sie vernachlässigt werden können. Die dominierenden Faktoren der Komplexbindung sind dabei van der Waals Kräfte sowie hydrophobe Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Cyclodextrincavität und dem ebenfalls hydrophoben Adamantanrest (siehe auch Kap. 1.1.4.).



Die Komplexbildungskonstante von Adamantanverbindungen mit Cyclodextrin ist besonders beim β -Cyclodextrin sehr groß (Tab. 5)

Tab. 5: Komplexbildungskonstanten von versch. 1:1 Komplexen mit Cyclodextrinen [Inoue98]

	Log K (α -Cyclodextrin)	Log K (β -Cyclodextrin)	Log K (2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin)
1-Adamantancarboxylat	2,15	4,60	-
Ammonium-1-adamantan	1,70	3,92	3,90
Cyclohexancarboxylat	1,70	2,42	-
Benzoat	1,02	1,20	-

Für die, in der Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen 1-Adamantancarboxylat und Ammonium-1-adamantan, ist die Komplexbildungskonstante mit β -Cyclodextrin, ebenso wie mit methylierten β -Cyclodextrinen um den Faktor 150 bis 300 höher als bei α -Cyclodextrin. Ähnlich hoch ist der Faktor im Vergleich zu Verbindungen wie Cyclohexancarboxylat und Benzoat mit α - und β -Cyclodextrin. Daher ist anzunehmen, dass die spontane Löslichkeit von **30** in wässriger 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrinlösung ebenfalls auf eine vergleichbar hohe Komplexbildungskonstante zurückzuführen ist, da diese Verbindung in reinem Wasser nicht löslich ist.

Die Stabilität des Komplexes **32** ist so gut, dass er auch noch bei einer wässrigen Gelchromatographie nach dem Größenausschlussprinzip als Komplex eluiert. Mit Hilfe eines solchen Systems kann man daher die Bildung des Komplexes durch Zugabe von Cyclodextrin chromatographisch verfolgen. Sehr gut geeignet ist eine Gelchromatographie basierend auf Sephadexgelen. Dieses Säulenmaterial besteht aus quervernetzten Dextran- und Agarosepartikeln. Für die Untersuchung des hier vorliegenden Komplexes findet ein spezielles Sephadexgel mit spärlichen Partikeln in einer engen Größenverteilung Verwendung (Superdex PE). Dieses Gel trennt in einem Molekulargewichtsbereich von 100 bis 10.000 D auf Grund des sehr großen Porenvolumens mit exellenter Auflösung. Die Abbildung 74 zeigt die Trenncharakteristik anhand von Polyethylenglykolen in Wasser als Elutionsmittel. Für wasserlösliche Cyclodextrine ist diese Trenncharakteristik sehr gut geeignet, da der lineare Trennbereich die Molmasse der Cyclodextrine breit abdeckt. In Abbildung 75 sind die Elugramme von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin und dem korrespondierenden Komplex **32** als Refraktivindexsignal wiedergegeben.

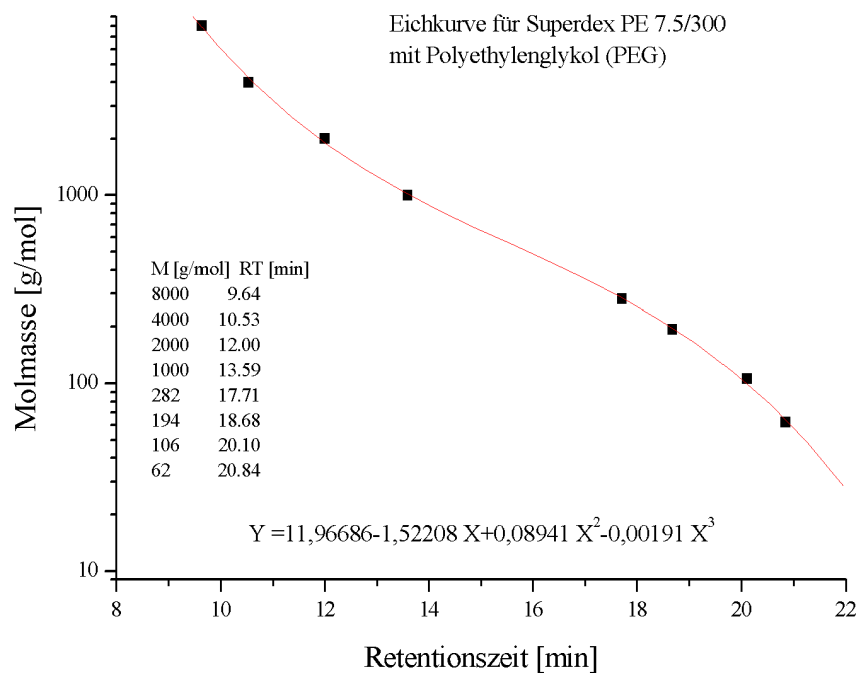


Abb. 74: Eichkurve der verwendeten Sephadex-Säule (Superdex PE) mit Polyethylenglykolen (Laufmittel: Wasser)

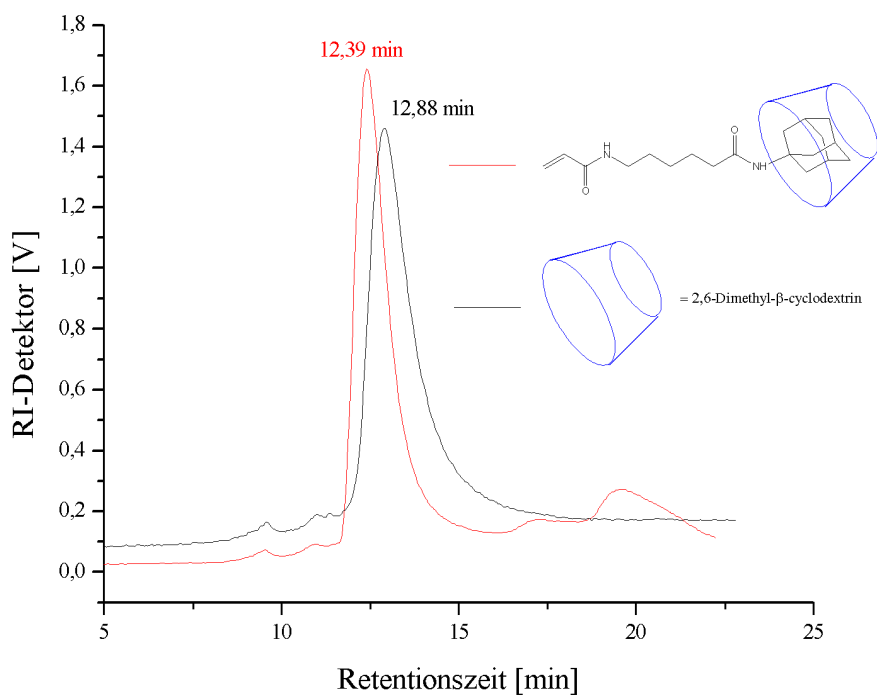


Abb. 75: RI-Signale von Cyclodextrin und Cyclodextrin Komplex 32 mit der Sephadex-Säule (Laufmittel: Wasser)

Deutlich erkennt man in der Abbildung 75, dass der Komplex etwas früher eluiert als das reine Cyclodextrin. Rechnerisch passt diese Verschiebung sehr gut zu den korrespondierenden Molmassen wenn man die vorliegende Molmasseneichung mit PEG's aus Abbildung 74 als Grundlage nimmt. Ob allerdings die Komplexbildung eines Moleküls mit der Molmasse von 318 g/mol durch 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin zu einer signifikanten Verschiebung der Größenausschlusselution führen kann, ist allerdings aus zwei Gründen in Frage zu stellen. Zum einen weil ein signifikanter Teil der Adamantylverbindung **30** durch 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin eingeschlossen wird und daher nicht das Ausschlussvolumen erhöht, zum anderen kann man auch vermuten, dass der aus dem Komplex herausragende hydrophobe Rest des Monomers **30** eine hydrophobe/ hydrophile Wechselwirkung in Form einer Abstoßung mit dem Sephadexgel eingeht und daher zu einer früheren Elution des Komplexes führen kann. Ein deutlicher Hinweis für die Größenausschlusstrennung des Komplexes **32** erbringen aber die Elugramme von Komplex und Cyclodextrin als UV-Signal. Bei einer Wellenlänge von 220 nm zeigt 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin auf Grund fehlender Chromophore keine Absorption.

In der Abbildung 76 erkennt man nun eine starke Absorption bei 220 nm in einem Elutionsbereich, in dem der Komplex **32** auf Grund seiner Molmasse eluieren muss.

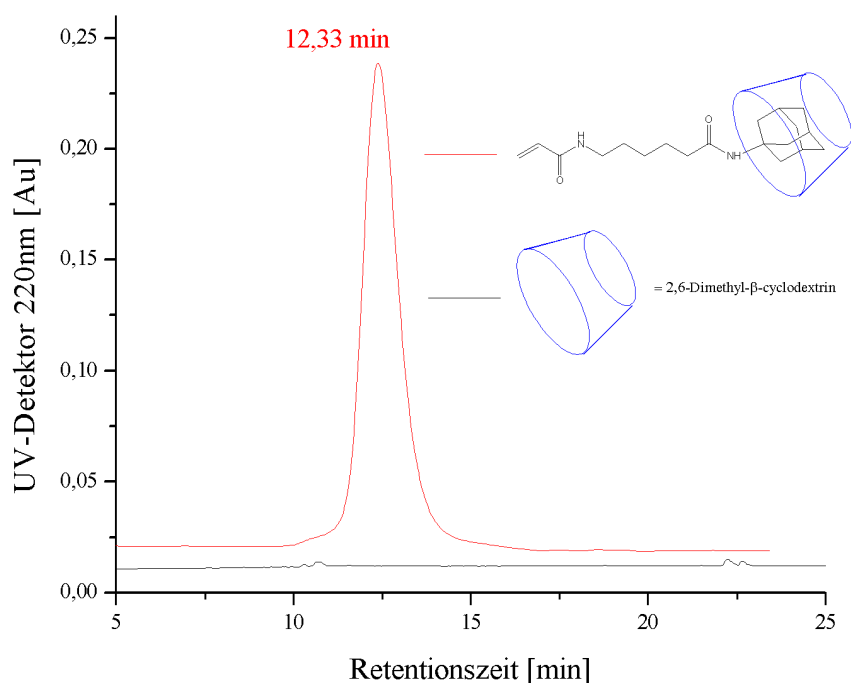
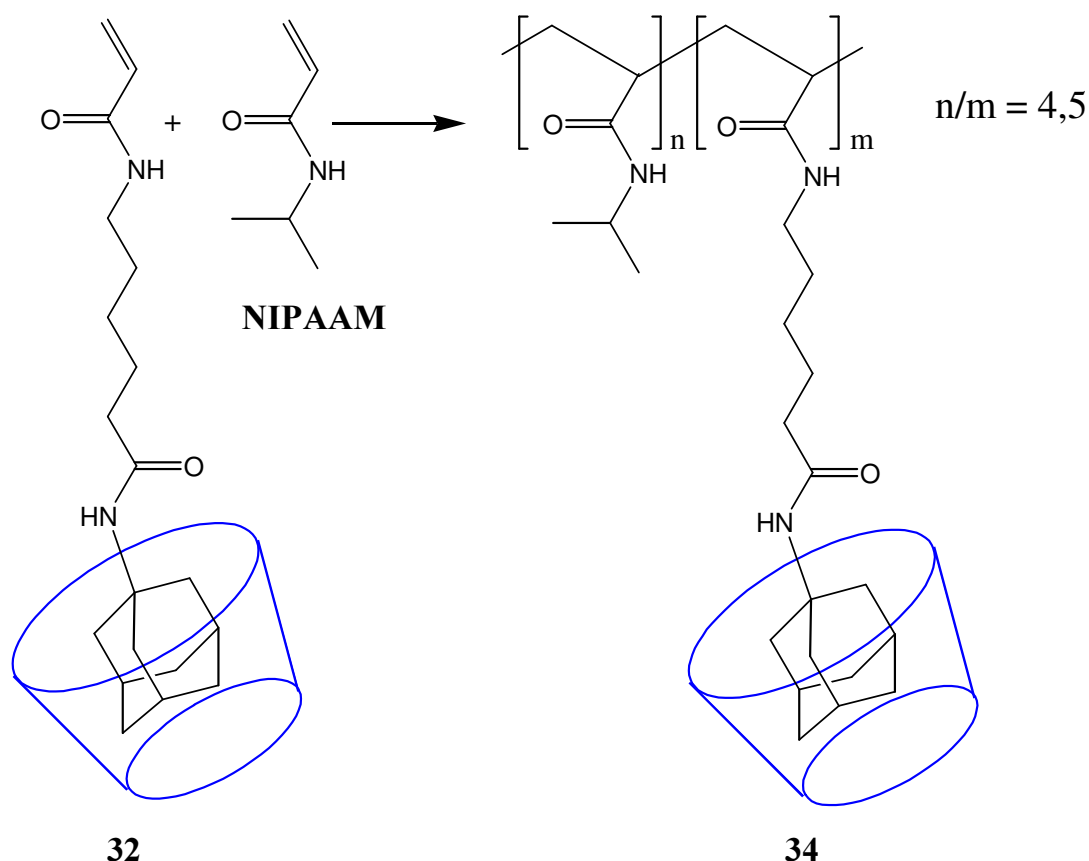


Abb. 76: UV-Signale von Cyclodextrin und Cyclodextrin Komplex **32** mit der Sephadex-Säule (Laufmittel: Wasser)

Hier führen die Doppelbindung und die zwei Amidgruppen zu einer deutlichen Absorption bei einer Wellenlänge von 220 nm. Es handelt sich also hiermit um den Beweis, dass das Monomer **30** als Cyclodextrinkomplex nach einem Größenausschlussmechanismus in der wässrigen Gelchromatographie eluiert.

Für die Durchführung der Polymerisation dieses Komplexes hat sich das folgende Verfahren als günstig herausgestellt:

Das Adamantyl enthaltende Monomer **30** wird in einem Reaktionskolben in einer wässrigen Phosphatpufferlösung von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Standard-Ultraschallbad beschallt. Dabei wird der Komplex **32** gebildet und eine klare Reaktionslösung erhalten. Anschließend wird das zweite wasserlösliche Monomer *N*-Isopropylacrylamid zugegeben, entgast und unter Heliumatmosphäre die Redoxinitiatorlösung zugegeben. Die Polymerisation werden so lange durchgeführt, bis kein freies Monomer GPC-chromatographisch nachweisbar ist.



Mit der Copolymerisation vom Cyclohexyl enthaltenen Monomer **31** und NIPAAm wird genauso verfahren. Hier wird allerdings keine klare Lösung durch Komplexierung mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin erhalten. Auch der chromatographische Nachweis eines Komplexes gelingt mit diesem Monomer nicht. Dies ist schon ein Hinweis auf eine wesentlich niedrigere Komplexbildungskonstante der Cyclohexylverbindung und steht im Einklang mit den tabellierten Konstanten analoger Verbindungen (Tab. 5).

Nach diesem Verfahren werden Copolymere von *N*-Isopropylacrylamid und 6-Acryloylamidocapronsäure-1-adamantylamid **30** mit verschiedenen Comonomeranteilen synthetisiert (Tab. 6). Auf Grund der strukturidentischen polymerisierbaren Acrylamidgruppen bei allen verwendeten Monomeren, kann von statistischen Copolymeren ausgegangen werden. Dabei ergibt sich das Einbauverhältnis aus den eingesetzten Monomerkonzentrationen, da die Polymerisationen bis zur Erschöpfung der Monomere fortgeführt werden.

Nach Ende der Reaktion werden die Lösungen dialysiert und anschließend gefriergetrocknet.

Tab. 6: Mengenverhältnisse der eingesetzten Monomere und das resultierende Comonomer Verhältnis

Polymer	W [mg] NIPAAM	W[mg] ACAA	W[mg] ACCA	W[mg] 2,6- Dimethyl- β - cyclodextrin	Comonomer Verhältnis [ACAA/ ACCA : NIPAAM]	V[mL] Puffer
33	300	180	-	820	1 : 4.52	14
34	300	100	-	490	1 : 7.69	10
35	300		81	490	1 : 7.7	10
36	500	100	-	490	1 : 12.8	14
37	500	50	-	240	1 : 25.6	12
38	500	-	-	-	-	12

Die dialysierten Polymerlösungen ergeben bei einer anschließend durchgeführten GPC-Messung in DMF, dass alle Polymere bis auf das Cyclohexylcopolymer **35** und das Homopolymer **38**, ihre Initialkonzentration an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin nahezu behalten haben (Die GPC-Analyse erfolgt hier auf HEMA-Säulen in DMF, da der Molmassenbereich der Sephadexsäule bei 10.000 D endet). Die Messergebnisse sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Unter den Bedingungen der GPC in DMF als Eluent, fädeln die Cyclodextrinringe im Gegensatz zur Dialyse vom Polymer ab und eluieren getrennt von der Säule, so dass eine Quantifizierung leicht möglich ist.

Die Molmasse des cyclohexylhaltigen Polymers **35** fällt hier deutlich aus dem Rahmen. Dies lässt sich mit dem Umstand erklären, dass hier eine Komplexierung des Cyclohexyl-Monomers **31** mit Cyclodextrin nur teilweise gelingt und eine trübe Reaktionslösung die Folge ist. Wahrscheinlich erfolgt hier teilweise eine Emulsionspolymerisation, was für die hohe Molmasse eine Erklärung wäre. Außerdem kann bei diesem Polymer eine vollständige Entfernung des Cyclodextrins mittels Dialyse beobachtet werden. Eine klare Folge der im Vergleich zu den adamantanhaltigen Polymeren wesentlich kleineren Komplexbildungskonstante.

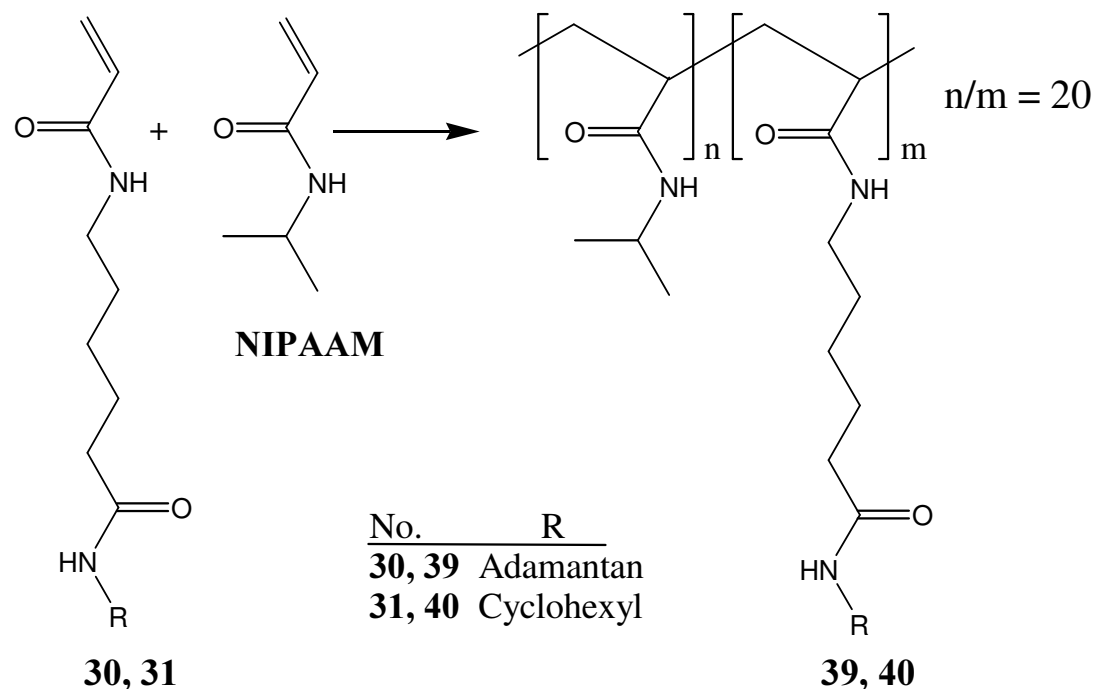
Tab. 7: GPC-Messdaten der synthetisierten Polymere

*Werte wurden aus den GPC-Messungen in DMF durch Integration der Cyclodextrin-Signale des RI-Detektors bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte durch Aufnahme einer Eichkurve mit verschiedenen Cyclodextrin-Konzentrationen.

Polymer	Molmasse Mn [Dalton]	Polydispersität	Gemessener Cd-Gehalt [%]*	Theoretischer Cd-Gehalt [%]
33	35400	3.09	59	62
34	44600	3.22	48	52
35	332000	6.78	0	52
36	62200	3.70	34	43
37	71400	8.72	16	29
38	70960	6.18	-	-

Aufgrund der Schwierigkeiten, die komplexgebundenen Cyclodextrine der Polymere **33,34 36** und **37** durch Dialyse zu entfernen, wurden noch zwei weitere Copolymere ohne Zusatz von

Cyclodextrin und daher in DMF als Lösemittel hergestellt. Als Initiator wurde hier AIBN verwendet (Tab. 8).



Tab. 8: Monomerkomposition und Copolymerverhältnis der Polymerisationen in DMF

Polymer	W[mg] NIPAAm	W[mg] ACAA	W[mg] ACCA	Co-Monomer Verhältnis [ACAA:NIPAAm]	V[ml] DMF
39	600	80	-	1:20	6
40	600	-	65	1:20	6

Zur Reinigung der Polymere **39** und **40** wird die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt und 24 h lang dialysiert. Die GPC-Messung ergibt deutlich kleinere Molmassen als bei den entsprechenden Polymeren **33** bis **38** (Tab. 9), die mittels Cyclodextrin hergestellt wurden.

Tab. 9: GPC-Messdaten der in DMF synthetisierten Polymere

Polymer	Molmasse Mn [Dalton]	Polydispersität
39	17460	2.90
40	16080	3.58

7.2 Trübungsphotometrie der Polymere 33 bis 40

Die Abhängigkeit des LCST-Übergangs der in Wasser gelösten Polymere von der zugesetzten Konzentration an β -Cyclodextrin zu bestimmen, ist das maßgebliche Interesse an dieser Messmethode. Aber auch der Einfluss von anderen Zusätzen wie Elektrolyte und Detergentien, sowie Glucose als Cyclodextrinbaustein auf den LCST-Übergang, wird untersucht. Zuerst aber werden alle Polymere ohne Cyclodextrin mit Hilfe der Trübungsphotometrie vermessen (Tab. 10).

Tab. 10: LCST-Übergänge der Polymere ohne Zusätze (die Polymere **33**, **34**, **36** und **37** enthalten einen nicht entfernbaren Anteil an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin Cyclodextrin). Die Polymerkonzentration betrug bei allen Proben 0.25%.

* Temperaturen wurden durch Extrapolation auf 0% Licht-Transmission angegeben.

	33	34	35	36	37	38	39	40
LCST-Übergang [°C]*	-	-	42	-	-	35	-	31

Es zeigt sich, dass alle adamantanhaltigen Copolymere keinen LCST-Übergang bis 95 °C haben. Neben dem PolyNIPAAM Homopolymer **38** zeigen nur die beiden Cyclohexylhaltigen Copolymere **35** und **40** einen LCST-Übergang unter 95 °C. Im Vergleich mit dem Homopolymer ist aber nur die LCST von Copolymer **40** durch die Regel von Taylor Carankowski zu interpretieren. Die LCST von Copolymer **35** müsste demnach unter 31 °C liegen, da es anteilmäßig mehr hydrophobe Gruppen aufweist als **40**. Das Copolymer **35** fällt aber aus dieser Reihe wahrscheinlich heraus weil ein anderer Polymerisationsprozess auf Grund der schlechten Komplexbildungskonstante vorgelegen hat. Die in diesem Fall doppelt so hohe Polydispersität (vergl. Tab. 7 und 9) ist möglicherweise der Grund für diese signifikante Abweichung im LCST-Verhalten.

Noch schwieriger zu erklären, ist aber das LCST-Verhalten der adamantanhaltigen Copolymere **33**, **34**, **36** und **37** nach Zugabe von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin. Diese Copolymere enthalten auch nach der Dialyse den größten Teil der bei der Komplexierung der Adamantanmonomere verwendeten Cyclodextrine. Aber erst ein weiterer Zusatz von Cyclodextrin zu den Polymeren bewirkt eine für LCST-Systeme typische Phasenseparation (Tab. 11).

Tab. 11: LCST's der Adamantanhaltigen Copolymere nach Zusatz von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin

Polymer	LCST-Übergang [°C] bei maximaler Trübung	Zusatz an 2,6-Dimethyl- β - cyclodextrin [mg/mg Polymer] für maximale Trübung	Co-Monomer Verhältnis [ACAA:NIPAAM]
33	51	4.0	1 : 4.52
34	49	7.3	1 : 7.69
36	45	4.0	1 : 12.8
39	37	1.3	1 : 20
37	36	2.7	1 : 25.6

Am Beispiel des Polymers **33** wird in Abbildung 77 der Verlauf der LCST-Kurven in Abhängigkeit von der Cyclodextrinkonzentration gezeigt.

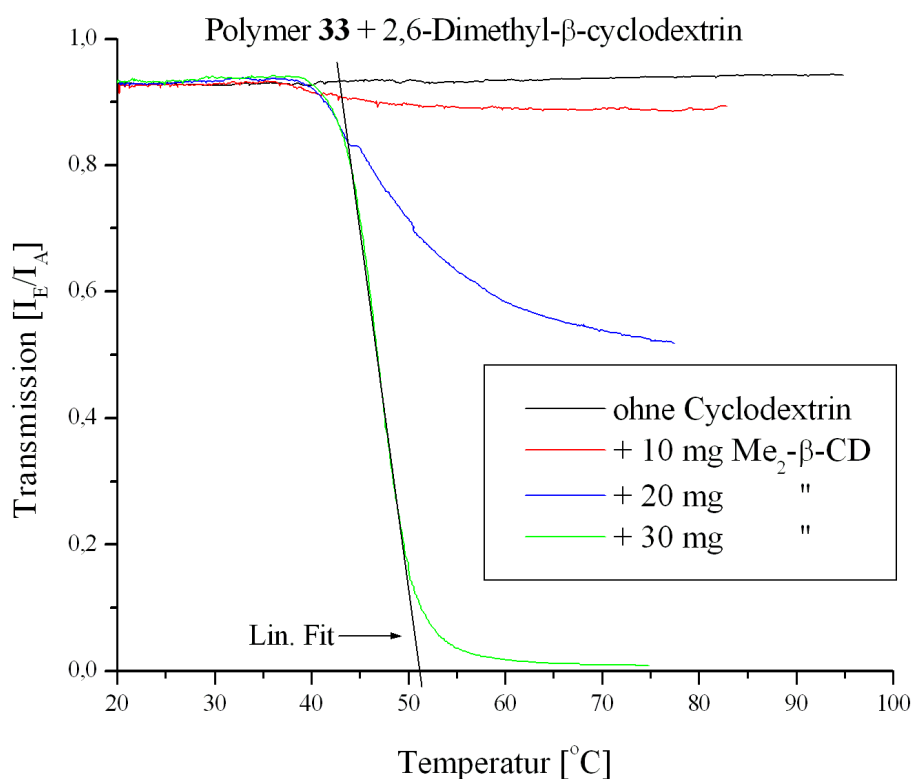


Abb. 77: Verlauf der LCST-Kurven beim Polymer **33** in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Einwaage: 7,5 mg Polymer auf 3 mL Wasser, entspr. 0.25 %ige Lsg.)

Es wird deutlich, dass bei einer Temperatur von ca. 45 $^{\circ}\text{C}$ eine Phasenseparation beginnt, sobald Cyclodextrin zugesetzt wird. Mit steigendem Cyclodextrinzusatz erhöht sich dabei der Trübungsgrad bis die maximale Trübung erreicht ist ($I_E/I_A = 0$). Bei weiterem Cyclodextrinzusatz verändert sich diese Kurve nicht mehr. Beim Polymer **33** ist das bei einer Menge von 30 mg Cyclodextrin der Fall. Durch Extrapolation der linear angefitzten letzten Kurve auf eine Transmission von $I_E/I_A = 0$ ergibt sich die LCST mit 51 $^{\circ}\text{C}$. Als weiteres Merkmal erkennt man, dass die Trübungskurven mit steigender Cyclodextrinkonzentration steiler abfallen.

Beim Polymer **39**, das nicht aus komplexierten Monomeren polymerisiert wurde, also keine Initialkonzentration an Cyclodextrin besitzt, erfolgt eine Phasenseparation schon bei deutlich kleineren Mengen an Cyclodextrinzusatz (Abb. 78). Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, dass ein weiterer Zusatz an Cyclodextrin beim Polymer **39** zu einer Verschiebung der Trübungskurven und damit zu einer Erhöhung der LCST führt. Ebenso kann man beobachten, dass hier die Kurven für den maximalen Trübungswert steiler abfallen als beim Polymer **33**. Aus der Tabelle 11 ist weiterhin zu entnehmen, dass der LCST-Übergang bei maximaler Trübung mit dem adamantanhaltigen Comonomeranteil korreliert. Je höher der Anteil an adamantanhaltigem Comonomer ist, desto höher ist die gemessene LCST. Hier steht die Tendenz der LCST-Übergänge offensichtlich im Einklang mit der Regel von Taylor und Cerankowski, wenn man davon ausgeht, dass die Adamantanseitengruppen durch das komplexgebundene, hydrophile Cyclodextrin an Hydrophobie verlieren. Allerdings ist aus der

Tabelle 11 auch zu entnehmen, dass die Menge an zugesetztem Cyclodextrin bei den einzelnen Polymeren keiner Systematik folgt.

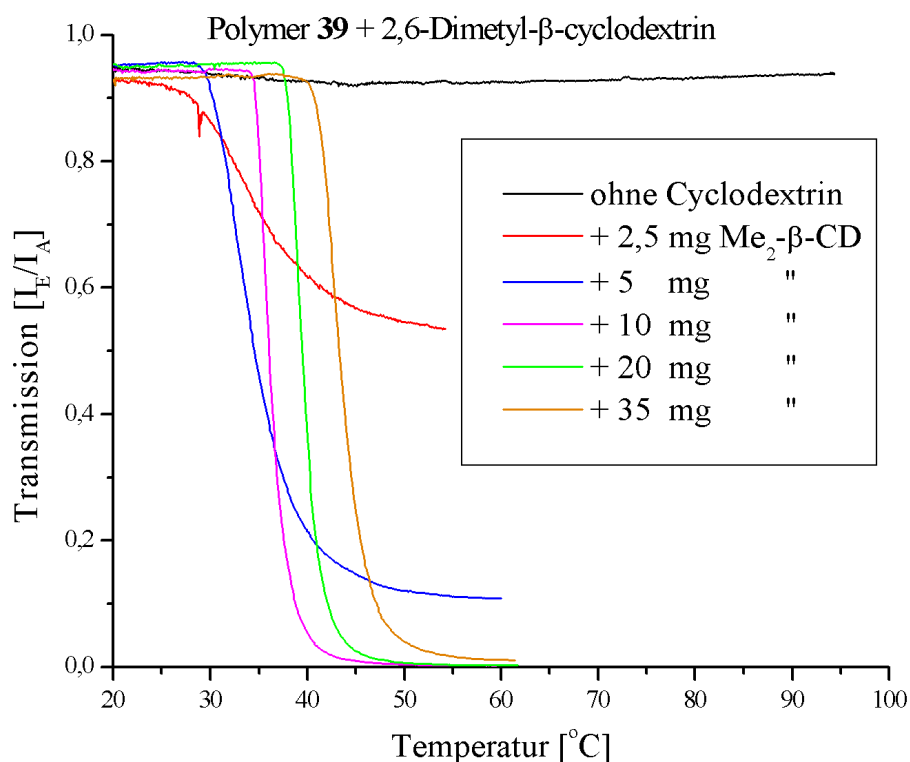


Abb. 78: Verlauf der LCST-Kurven beim Polymer **39** in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Einwaage: 7,5 mg Polymer auf 3 mL Wasser)

Als nächstes ist noch festzustellen, welchen Einfluss Cyclodextrin auf die Cyclohexylhaltigen Copolymere **35** und **40** hat. Diese beiden Copolymere zeigen schon ohne Cyclodextrinzusatz einen typischen LCST-Übergang unter 95 °C. In der Abbildung 79 sind die LCST-Kurven von Polymer **40** in Abhängigkeit von Cyclodextrinzusätzen abgebildet. Mann erkennt, dass ein signifikanter Einfluss von Cyclodextrin auf dieses Copolymere nicht vorhanden ist. Das Copolymer **39** zeigt das gleiche Verhalten, auch hier ist keine Abhängigkeit der LCST von Cyclodextrinzusätzen zu erkennen. Mit diesem Ergebnis steht fest, dass die Beeinflussung der LCST durch Cyclodextrine bei den adamantanhaltigen Copolymeren auf eine hohe Komplexbildungskonstante zurückzuführen ist. Die Komplexierung von Cyclodextrin bewirkt bei diesen Copolymeren offensichtlich eine Veränderung der Mikrostruktur soweit, dass schon bei Temperaturen unter 95 °C eine Phasenseparation eintritt.

Ähnliche Ergebnisse im LCST-Verhalten zeigen die adamantanhaltigen Polymere bei Zusatz von unmodifiziertem β -Cyclodextrin. In der Abbildung 80 sind die LCST-Kurven von Polymer **39** in Abhängigkeit von der Cyclodextrin-Konzentration gezeigt. Die Kurvenverläufe, sowie die Mengen an zugesetzten β -Cyclodextrin sind weitgehend identisch mit der Messung mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrinzusätzen (Abb. 78).

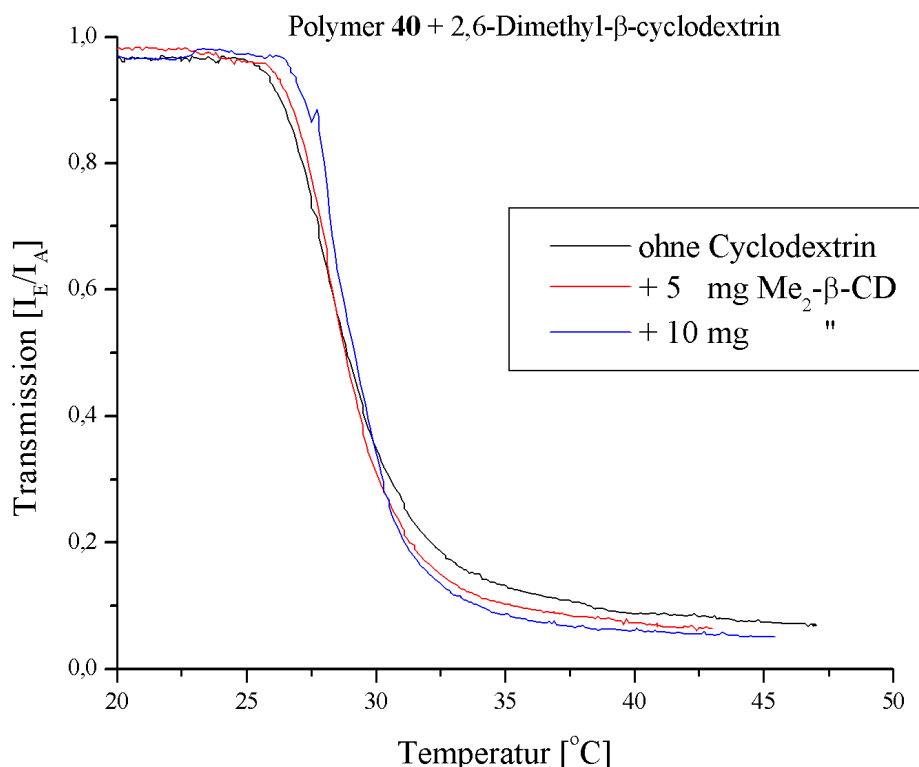


Abb. 79: Verlauf der LCST-Kurven beim Polymer **40** in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Einwaage: 7,5 mg Polymer auf 3 mL Wasser)

Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der LCST-Übergang der adamantanhaltigen Polymere im komplexierten Zustand überwiegend durch sterische Effekte beeinflusst wird. Effekte durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplexgebundenen Cyclodextrinringen und benachbarten Amidgruppen erscheinen daher ebenso unwahrscheinlich wie intermolekulare Wechselwirkungen komplexgebundener Cyclodextrinringe untereinander. Denn die Assoziationsfähigkeit von β -Cyclodextrin und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin über Wasserstoffbrückenbindungen sind deutlich verschieden auf Grund des Methylierungsgrades beim 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin.

Eine andere Erklärung ergibt sich allerdings aus dem Umstand, dass in beiden Fällen der hydrophobe Einfluss des voluminösen Adamantanrestes durch den Einschluss aufgehoben wird. Dabei dürfte es keine Rolle spielen, ob es sich bei dem umschließenden Molekül um natives β -Cyclodextrin handelt oder um eine methylierte Form. Aus diesem Grunde bleiben zwei mögliche Effekte für den LCST-Übergang der adamantanhaltigen, komplexierten Polymere bestehen. Ein sterischer Effekt über die großen raumfüllenden, komplexgebundenen Cyclodextrinringe und ein hydrophober/ hydrophiler Effekt durch den Einschluss der Adamantangruppen.

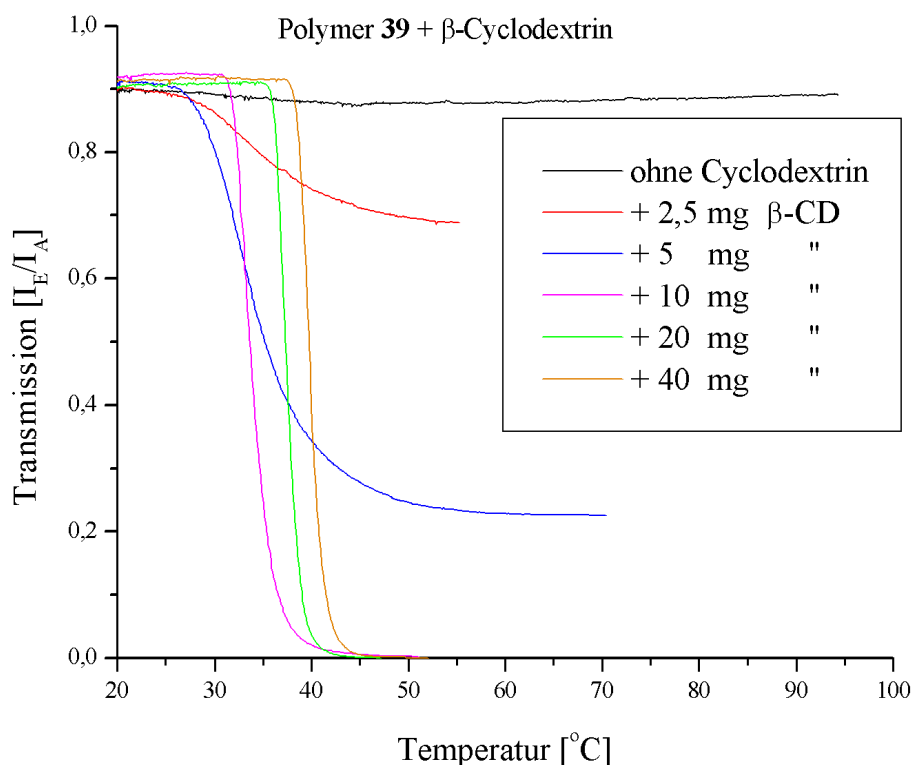


Abb. 80: Verlauf der LCST-Kurven beim Polymer **39** in Abhängigkeit von der Konzentration an β -Cyclodextrin (Einwaage: 7,5 mg Polymer auf 3 mL Wasser)

7.2.1 Untersuchung der LCST-Übergänge von Polymer **33** mit weiteren Zusätzen

Ein weiterer Aspekt bei der Untersuchung der adamantanhaltigen Polymere mit der Trübungsphotometrie war die Frage, wie andere Zusätze neben Cyclodextrin auf die LCST wirken. Aus diesem Grund kommt nur die Verwendung von Copolymer **39** in Frage, um die Anwesenheit von Cyclodextrin in den Polymerlösungen auszuschließen, bzw. quantitativ genau festzulegen.

Zuerst wird die Reversibilität der durch Komplexbildung hervorgerufenen LCST-Übergänge untersucht. Dazu wird zunächst eine wässrige Lösung von Copolymer **39** mit einer Menge $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ versetzt, die gerade eine maximale Trübung beim LCST-Übergang hervorruft (10 mg $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$). Anschließend wird die Lösung mit einer steigenden Menge an niedermolekularem Kalium-1-adamantylcarboxylat **41** versetzt, welches mit den polymergebundenen Adamantangruppen konkurrieren sollte.

Die eingeschränkte Beweglichkeit der polymergebundenen Adamantylgruppen dürfte daher den Ausschlag für die überwiegend vom Kalium-1-adamantylcarboxylat besetzten CD's geben. Es sollte also relativ einfach die Cyclodextrine vom Polymer verdrängen. Gemäß Abbildung 81 wird tatsächlich dieser erwartete Effekt sehr gut anhand der zurückgehenden Trübungsintensität sichtbar. Bei einer doppeltäquivalenten Menge Kalium-1-adamantylcarboxylat (4 mg) wird offensichtlich das CD nahezu vollständig vom Polymer verdrängt. Das Cyclodextrin befindet sich dabei weiter in Lösung, kann aber zum größten Teil keinen Einfluss auf das LCST-Verhalten des Polymers ausüben, da es durch die Kalium-1-

adamantyl-carboxylatmoleküle blockiert wird. Da aber die beiden konkurrierenden Adamantanverbindungen strukturanalog sind, können sich die entsprechenden Komplexbildungskonstanten nur geringförmig voneinander unterscheiden. Es erfolgt daher bei einem Verhältnis von 1:1 zwischen Kalium-1-adamantylcarboxylat und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin noch keinen vollständigen Rückgang der Trübung. Die schematische Darstellung dieses Effektes verdeutlicht die Abbildung 82.

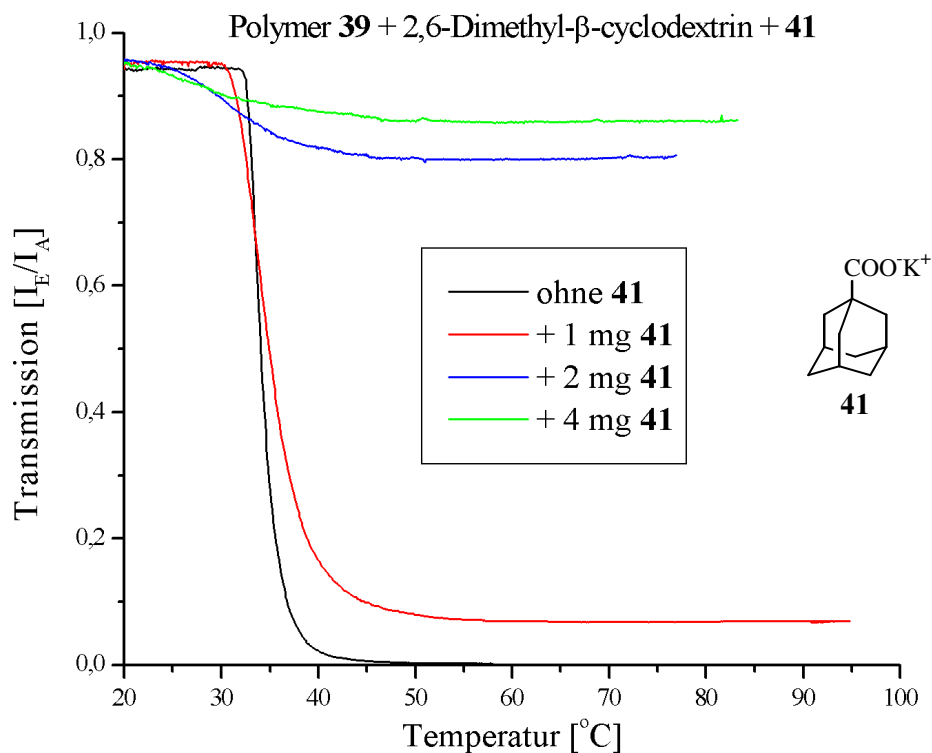


Abb. 81: Temperaturabhängige Trübungskurven von Me_2 - β -CD-komplexiertem Copolymer 39 (7.5 mg Polymer und 10 mg CD in 3 mL Wasser) in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen Kalium-1-adamantylcarboxylat 41.

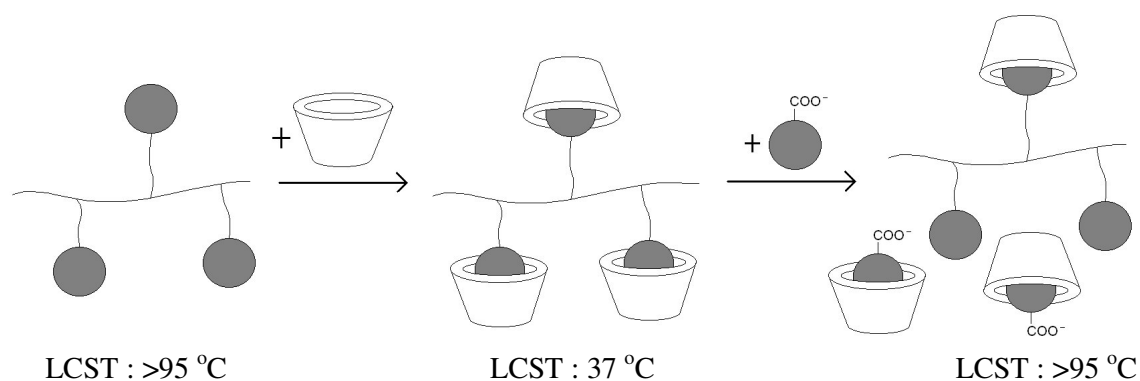


Abb. 82: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Copolymer 39 mit CD und Kalium-1-adamantylcarboxylat.

Als weitere Additive zu den Polymerlösungen werden Kaliumchlorid als Elektrolytzusatz, Natriumdodecylsulfat als oberflächenaktiver Zusatz und D(+)Glucose untersucht. Auch bei den Elektrolytzusätzen haben Schild und Tirrell systematische Studien an Poly-NIPAM – Lösungen durchgeführt [Schild92]. Bei der Zugabe von verschiedenen Salzen konnten sie eine Erniedrigung der LCST-Übergänge feststellen. Die erhaltenen Kurvenverläufe wurden aber als rätselhaft beschrieben. Daher wird bei dem hier untersuchten Copolymer ebenfalls der Einfluss von Salz untersucht. Es zeigt sich bei dem adamantanhaltigen Copolymeren **39**, dass auch Salze wie Kaliumchlorid die LCST-Übergänge ähnlich wie Zusätze von Cyclodextrin herabsetzen können. Die Kurvenverläufe sind aber tatsächlich gänzlich anders als bei den Cyclodextrin-haltigen Polymerlösungen, wie im folgenden Diagramm 83 gezeigt werden kann.

Mit zunehmendem Salzanteil zeigt sich beim Polymer **39** eine Phasenseparation, die schon unter 20°C beginnt. Die Trübungswerte zeigen beim weiteren Hochheizen ein Plateau bis ca. 70°C und darüber hinaus eine weitere sehr langsame Zunahme der Trübungswerte. Die Kühlkurven besitzen dazu eine ausgeprägte Hysterese, welche vergleichbar mit denen von Methyl-hydroxyethyl-cellulosen (vergl. Abb. 71, aus Kap. 6.1.) ist.

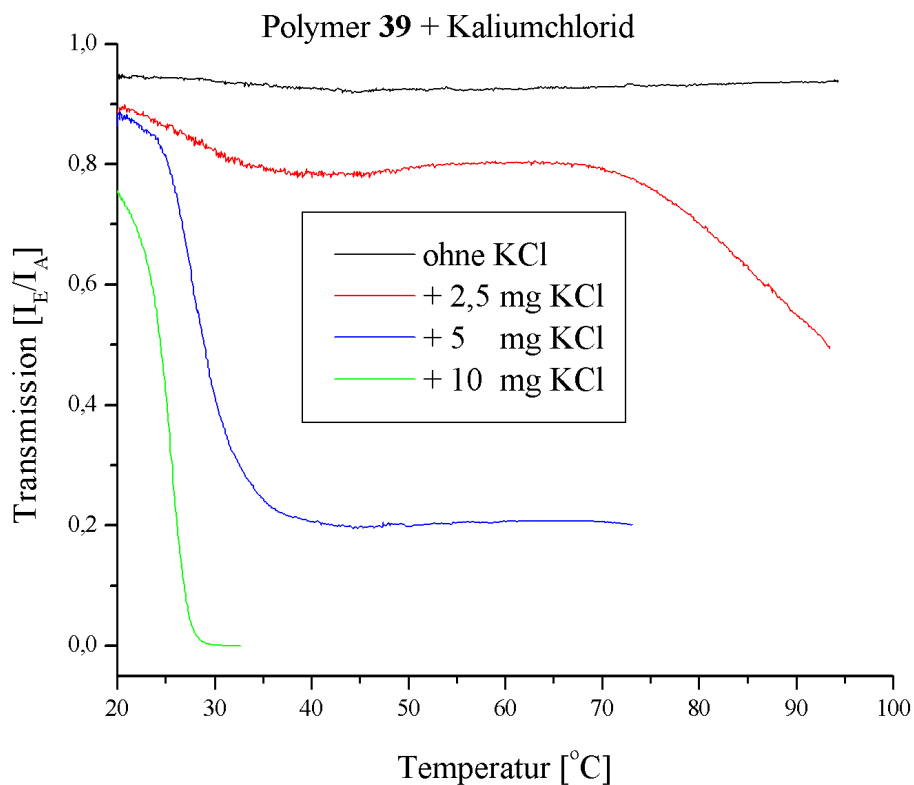


Abb. 83: Temperaturabhängige Trübungskurven von Copolymer **39** (7.5 mg Polymer in 3 mL Wasser) in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen Kaliumchlorid.

Auch Zusätze von Detergentien zeigen bei thermoreversiblen Polymeren prinzipiell einen starken Einfluss auf den LCST-Übergang (vergl. Kap. 5.1.1.). Daher muss auch geklärt werden, wie sich diese oberflächenaktive Zusätze auf die LCST von Polymer **39** auswirken. Dazu wird, wie bei dem Verdrängungsversuch mit Kalium-1-adamantylcarboxylat, eine wässrige Lösung von Polymer **39** mit einer Menge Me₂-β-CD versetzt, die gerade eine

maximale Trübung beim LCST-Übergang hervorruft (10 mg Me₂-β-CD). Anschließend wird schrittweise in kleinen Mengen Natriumdodecylsulfat zugesetzt. In Diagramm 84 erkennt man, dass schon bei einem Anteil von 10 mg Natriumdodecylsulfat der LCST-Übergang von Polymer **39** gänzlich ausbleibt. Im Prinzip ergeben sich zwei Erklärungen für dieses Verhalten. Die eine Erklärung ist, dass das Natriumdodecylsulfat in Konkurrenz zu den polymergebundenen Adamantangruppen tritt und stabile Komplexe mit dem Cyclodextrin eingehen kann. Dies wäre eine Verdrängungsreaktion die vergleichbar mit dem Versuch mit Kalium-1-adamantylcarboxylat ist (vergl. Abb. 82). Die zweite Erklärung ist, dass das hier untersuchte Copolymer im Vergleich mit reinem Poly-NIPAAM identisch reagiert. Denn bei klassischen LCST-Verbindungen verändert der Zusatz von Detergentien zu wässrigen Lösungen von LCST-Polymeren die hydrophile/ hydrophobe Balance zu Gunsten der Hydrophilie. In diesem Punkt würde dann auch das adamantanhaltige Polymer **39** nach der Regel von Taylor und Cerankowski reagieren. Da aber die Komplexbildungskonstanten von langkettigen n-Alkylamphiphilen ähnlich hoch sind wie die von Adamantanverbindungen (z.B. log K = 3,82 für Decansäure-Na-Salz) [Inoue98], ist eine eindeutige Erklärung nicht möglich.

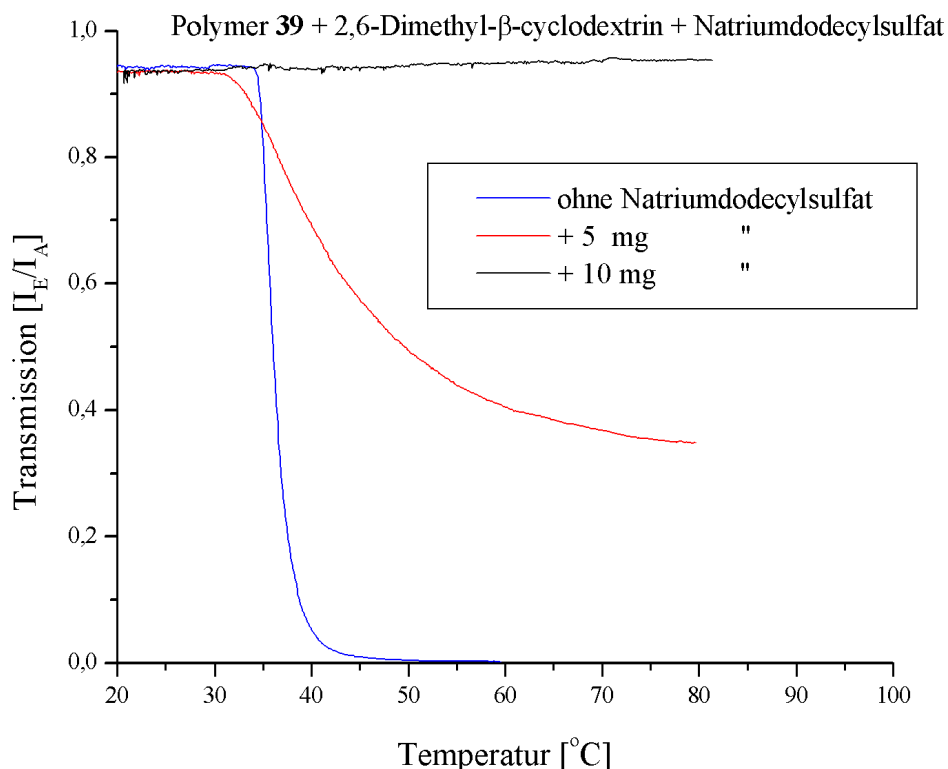


Abb. 84: Temperaturabhängige Trübungskurven von Me₂-β-CD-komplexiertem Copolymer **39** (7,5 mg Polymer und 10 mg CD in 3 mL Wasser) in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen Natriumdodecylsulfat.

Als nächstes war noch der Einfluss von Glucose auf das LCST-Verhalten des Adamantan enthaltenen Polymers **39** zu prüfen. Es musste sichergestellt werden, dass wirklich die ringförmige Struktur des Cyclodextrins mit seiner hydrophoben Cavität eine spezifische Wirt/Gast- Wechselwirkung mit Polymer **39** eingeht, und nicht etwa die Bausteine des Cyclodextrins. In Abbildung 85 sind die Trübungskurven von Polymer **39** in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration an zugesetzter D(+)-Glucose dargestellt. Weil

keine signifikante Trübung bis 95 °C zu erkennen ist, kann man davon ausgehen, dass eine Wechselwirkung von D(+)-Glucose und Polymer **39** nicht besteht.

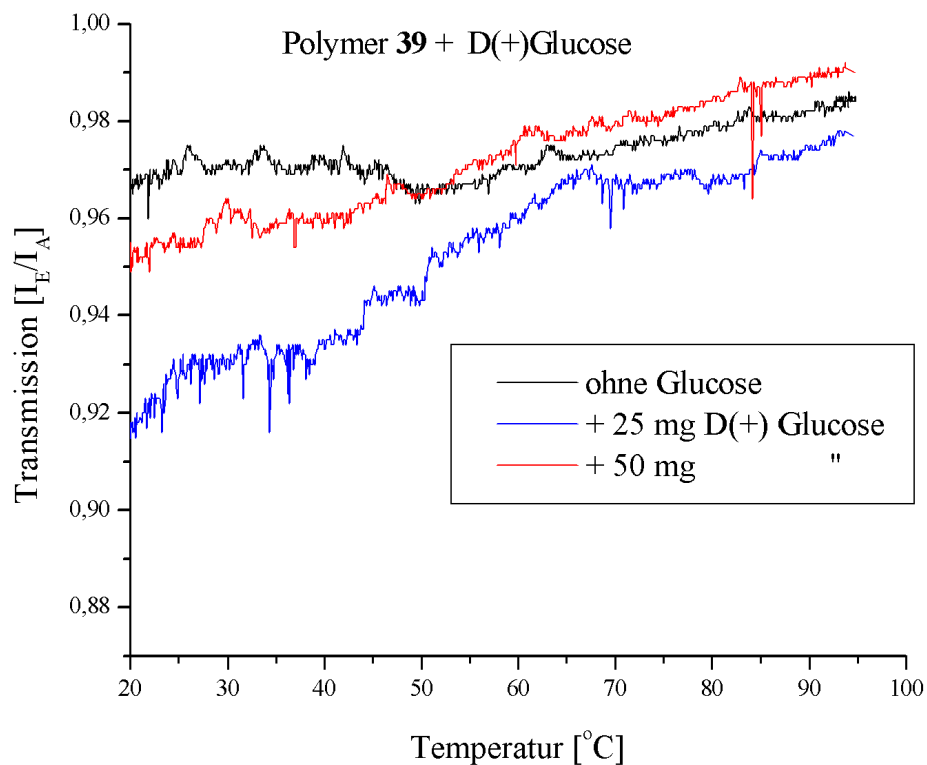


Abb. 85: Trübungseinfluss von D(+)-Glucose auf eine wäss. Lösung von Polymer **39** (7.5 mg Polymer in 3 mL Wasser)

Dieses Ergebnis stützt, ebenso wie das des Verdrängungsversuchs mit Kalium-1-adamantylcarboxylat, dass die supramolekulare Wechselwirkung eine maßgebliche Rolle beim LCST-Verhalten von adamantanhaltigen Polymeren auf *N*-Isopropylacrylamid-Basis spielt.

7.2.2 Korrelation von Trübungsintensität und der zugesetzten Cyclodextrinmenge

Bei der Gelchromatographie der Polymere **33**, **34**, **36** und **37** mit dem Sephadex-Trennmedium in Wasser zeigte sich, dass anders als bei den komplexierten Monomeren (vergl. Kap. 7.1.) keine Elution der Polymere im komplexierten Zustand erfolgt. Wahrscheinlich sind die Scherkräfte, die auf die Polymere beim Trennvorgang auf der Säule wirken so groß, dass die Cyclodextrinringe abgestreift werden. So kann man beobachten, dass die Polymere und das Cyclodextrin nach dem Größenausschlussmechanismus nacheinander von der Säule eluieren (Abb. 86), wobei die Polymere auf Grund der kleinen Ausschlussgrenze der Sephadex-Säule mit dem Totvolumen eluieren.

Eine Trennung durch Dialyse erbringt, wie bereits in Kap. 7.1. beschrieben, keinen Erfolg. Die Trennung mit dem Sephadexgel wird daher verwendet, um die Polymere **33** und **34** von ihrem Cyclodextrinanteil zu befreien. Somit können genauere Untersuchungen über den

Zusammenhang zwischen Trübungsintensität, Cyclodextrinkonzentration und Comonomerzusammensetzung erfolgen, die bisher auf Grund der nicht entfernbaren Cyclodextrine bei den Polymeren **33** und **34** keine Korrelation zeigten (siehe Tab. 11). Die Trennungen über Sephadexgel in Wasser erfolgt für die folgenden Untersuchungen im präparativen Maßstab. Es wurden nach Gefriertrocknung reine Polymer-Fractionen von **33a**

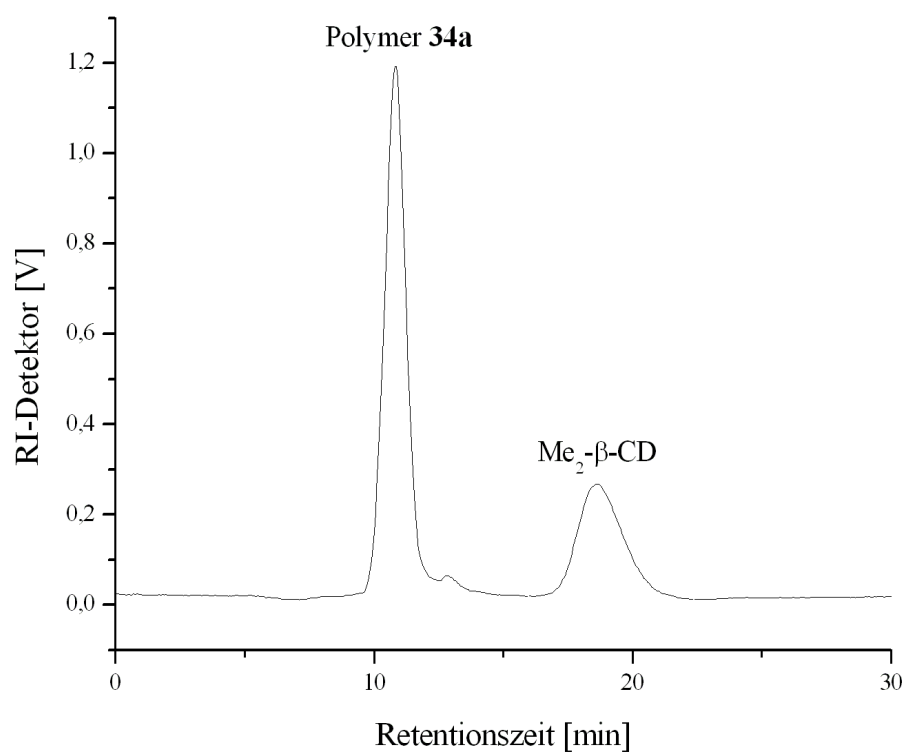


Abb. 86: Präparative GPC-Trennung von Polymer **34** mit Superdex-30 Gel in Wasser als Eluent.

und **34a** erhalten und mit Hilfe der Trübungsphotometrie nach bekannter Art mit steigender Cyclodextrin-Konzentration auf LCST-Übergänge untersucht. Zusammen mit Polymer **39** ergibt sich daraus eine Reihe von drei Polymeren ohne Cyclodextrinanteile mit einem Comonomerverhältnis von $n/m = 4,5$ bis 20 ($n = \text{NIPAAM}$, $m = \text{ACAA}$).

Tab. 12: Korrelation zwischen Cyclodextrinkonzentration und Adamantananteil in den Copolymeren **33a**, **34a** und **39**.

Polymer	Zusatz an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin [mg/mg Polymer] für maximale Trübung	Copolymerzusammensetzung [NIPAAM/ACAA]	Theoretische Sättigung an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin
33a	4	4,52	1,6
34a	2	7,69	1,1
39	1,3	20	0,5

Die Tabelle 12 zeigt die Resultate der LCST-Messungen nach aufsteigendem Adamantananteil in den Copolymeren **33a**, **34a** und **39**. Eine Korrelation zwischen Cyclodextrinkonzentration und Adamantananteil im Copolymer bei maximaler Trübung ist nun klar erkennbar. Vergleicht man die zugegebenen Cyclodextrinmengen mit den jeweils bei den Copolymeren vorhandenen Adamantan-, „Andockstellen“, so wirt deutlich das ein 1,8- bis 2,6-facher Überschuss an Cyclodextrin für die maximale Trübung vorliegt.

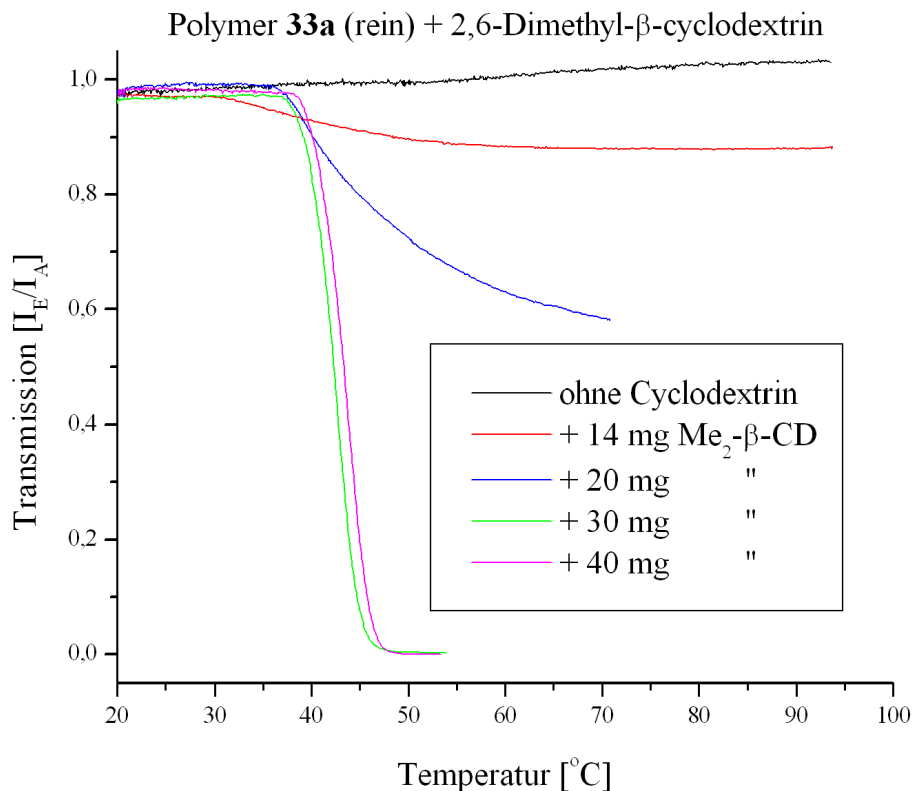


Abb. 87: Verlauf der LCST-Kurven beim Polymer **33a** in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Einwaage: 7,5 mg Polymer auf 3 mL Wasser)

In Abbildung 87 sind die LCST-Kurvenverläufe von Polymer **33a** gezeigt. Daraus wird ebenso deutlich, dass auch die Kurvenverläufe nach Abtrennung der Initialkonzentration an Cyclodextrin, sich denen von Copolymer **39** angleichen. Die LCST-Kurve bei der die Trübung gerade ihren Maximalwert erreicht (30 mg 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin), ist jetzt ähnlich steil (vergl. Abb. 77, Kap. 7.2.). Bei weiterer Zugabe von Cyclodextrin erfolgt jetzt ebenfalls eine Verschiebung der LCST-Kurve zu höheren Temperaturen. Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich durch diese Messungen, wenn man die LCST-Übergänge der reinen Copolymeren **33a** und **34a** mit denen der ungereinigten, also noch mit Cyclodextrin vermischten Copolymeren **33** und **34** bei maximaler Trübung vergleicht. Die LCST-Übergänge liegen bei beiden reinen Copolymeren **33a** und **34a** deutlich niedriger als bei ihren entsprechenden ungereinigten Pendanten. Beim Copolymer **33a** ergibt sich eine LCST-Depression von 6 °K und beim Copolymer **34a** beträgt sie sogar 13 °K. Diese Beobachtung hat allerdings zur Folge, dass die Abhängigkeit der LCST-Übergangstemperatur

vom Adamantancomonomeranteil, welche aus Tabelle 11 mit den nichtgereinigten Copolymeren **33**, **34**, **36** und **37**, sowie dem Copolymer **39** hervorgeht, in Frage gestellt werden muss. Denn die Verschiebungen der LCST-Übergänge von Polymer **33a** und **34a** lassen eine Interpretation nach Tayler und Cerankowski nicht mehr zu, wie das folgende Diagramm in Abbildung 88 zeigt (vergl. Abb.63, Kap.5.1.1.).

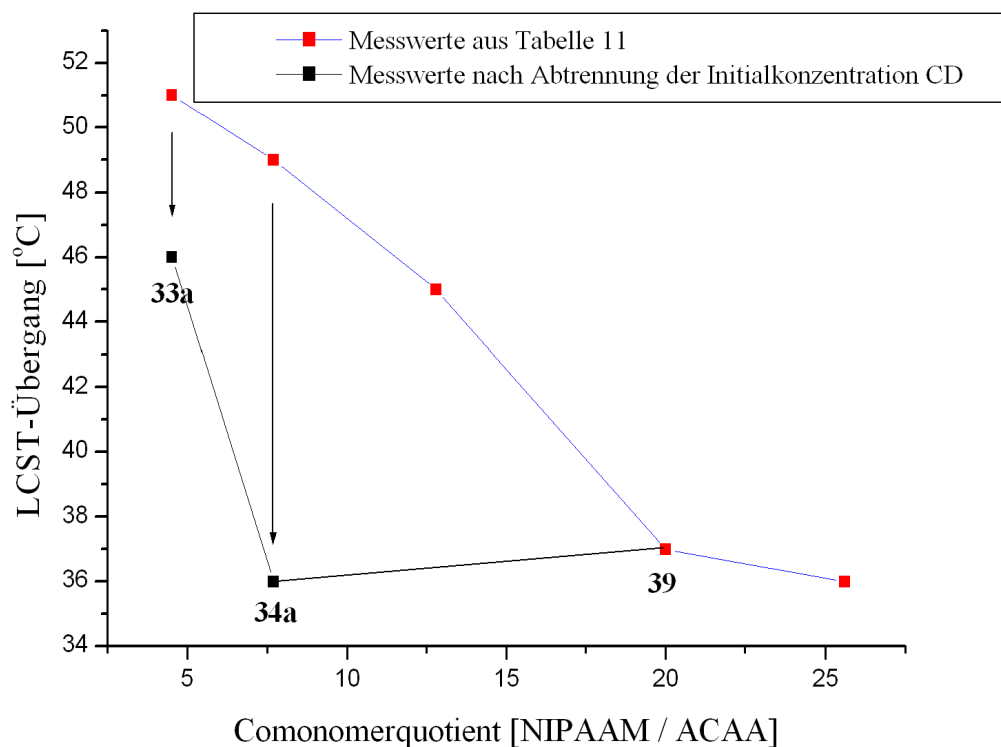


Abb. 88: Abhängigkeit des LCST-Übergangs vom Comonomerverhältnis (NIPAAM / ACAA) bei den adamantanhaltigen Copolymeren **33**, **34**, **36**, **37** und **39**.

8 Zusammenfassung und Perspektiven

Die adamantanhaltigen Copolymere **33**, **34**, **36**, **37** und **39** zeigen alle eine spezifische Wechselwirkung mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin sowie mit unmodifiziertem β -Cyclodextrin. Die Wechselwirkung wird anhand einer signifikanten Veränderung des LCST-Übergangs dieser thermoreversiblen Polymere durch eine Eintrübung der wässrigen Lösungen sichtbar. Die Untersuchungen mit verschiedenen Additiven zu den wässrigen Polymerlösungen, sowie Untersuchung eines strukturanalogen Vergleichspolymers mit Cyclohexylgruppen statt Adamantylgruppen belegen einen supramolekularen Effekt zwischen den adamantanhaltigen Copolymeren und Cyclodextrin. Obwohl die Wechselwirkung dieser Polymere mit Cyclodextrinen in Form von Einschlussverbindungen reversibel sind, wie Untersuchungen mit konkurrierenden Einschlussreaktionen von Kalium-1-adamantyl-carboxylat (**41**) zeigten, stellte es sich allerdings als schwierig heraus, zugesetzte Cyclodextrine quantitativ von den Polymeren abzutrennen. Daher muss die, für sich elegante Polymerisationsmethode mit komplexierten Monomeren, für die weiteren Untersuchungen als ungeeignet angesehen werden. Denn die so synthetisierten Polymere **33**, **34**, **36** und **37** zeigen

zwar einen mit Cyclodextrin induzierten spezifischen LCST-Übergang, aber der quantitative Zusammenhang zwischen dem adamantanhaltigen Comonomeranteil und der zugesetzten Cyclodextrinmenge kann nicht gefunden werden. Dieser zeigt sich erst bei den drei Copolymeren **33a**, **34a** und **39** die keine Initialkonzentration an Cyclodextrin mehr besitzen. Schwer zu interpretieren, bleibt aber das Phänomen des LCST-Übergangs bei den adamantanhaltigen Copolymeren im Vergleich mit dem cyclohexylhaltigen Copolymer **40** (das cyclohexylhaltige Copolymer **35** soll hier nicht berücksichtigt werden, da dessen Polymerisation mit nicht reproduzierbaren Prozessen verbunden war). So muss man, auf Grund der identischen Comonomeranteile von Copolymer **39** und **40**, von einer nahezu identischen Balance zwischen hydrophoben und hydrophilen Anteilen in den beiden Copolymeren ausgehen, und damit zu ähnlichen LCST-Übergangstemperaturen gelangen, wenn kein Cyclodextrin zugesetzt wird. Aber während sich das cyclohexylhaltige Copolymer **40** nach der Regel von Taylor und Cerankowsky verhält und ausgehend vom Homopolymer Poly-(*N*-isopropylacrylamid eine niedrigere LCST zeigt, verhält sich das adamantanhaltige Copolymer **39**, genau wie seine anderen Homologen **33**, **34**, **36** und **37**, nicht nach dieser Regel. Ohne Cyclodextrinzusatz bleibt ein LCST-Übergang gänzlich aus und erfolgt erst nach Zusatz von Cyclodextrin. Bei einem 2,6-fachen Überschuss an Cyclodextrin pro polymergebundene Adamantangruppe erfolgt dann ein maximaler Trübungsgrad bei der LCST. In diesem, mit Cyclodextrinen komplexierten Polymer, hat sich die Balance von hydrophoben und hydrophilen Anteilen deutlich zu den hydrophilen Anteilen verschoben, weil pro Cyclodextrin eine große Anzahl an hydrophilen Hydroxy- bzw. Methoxygruppen in der Polymerkette wirksam geworden sind. Aus einem abschätzenden Vergleich mit dem Homopolymer Poly-(*N*-isopropylacrylamid) ergibt sich dann eine größere Hydrophilie beim komplexiertem Copolymer **39**. Die gemessene LCST liegt nun höher als beim Homopolymer und bestätigt wieder die Gültigkeit der Regel von Taylor und Cerankowsky. Eine ganz neue Interpretation bedarf allerdings das LCST-Verhalten der nicht komplexierten adamantanhaltigen Copolymeren wie z.B. Copolymer **39**. Durch einen Vergleich mit den eher flachen Cyclohexylgruppen im Copolymer **40** kann man sterische Gründe vermuten, die hervorgerufen durch die annähernd kugelförmigen Adamantangruppen, eine intramolekulare Wechselwirkung im Polymerknäuel erschweren. Ebenso muss man auch das unterschiedliche LCST-Verhalten der aus komplexierten Monomeren hergestellten Polymere **33**, **34**, **36** und **37** zu dem in DMF hergestellten Polymer **39** erklären. Die schon vor der Polymerisation komplexierten Adamantangruppen scheinen in den Polymeren eine bestimmte Konformation einzunehmen, die eine intramolekulare Wechselwirkung und damit eine Phasenseparation erschweren. Erst eine weitere Zugabe von Cyclodextrin bewirkt dann offenbar eine Veränderung der Konformation, die eine intramolekulare Wechselwirkung ermöglicht. Nur die ausschließlich, nachträglich mit Cyclodextrin komplexierten adamantanhaltigen Polymere sind also prinzipiell in ihrem LCST-Verhalten nach den bekannten hydrophilen-/hydrophoben Wechselwirkungen zu interpretieren. Der Temperaturen der LCST-Übergänge verlaufen bei diesen gereinigten Copolymeren (**33a**, **34a** und **39**) zwar nicht streng nach der Regel von Taylor und Cerankowski, aber hier sind drei Polymere wohl nicht ausreichend für eine hinreichend sichere Aussage. Außerdem muss wahrscheinlich von strukturellen Unterschieden zwischen den Polymeren **33a/34a** und dem Polymer **39** auf Grund der unterschiedlichen Herstellungsweise ausgegangen werden. Schließlich konnte mit den adamantanhaltigen *N*-Isopropylacrylamid Copolymeren eindrucksvoll gezeigt werden, wie das LCST- Verhalten durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit CDs drastisch zu beeinflussen ist. Diese Polymere sind daher ein gutes Beispiel für ein analytisches System mit supramolekularer Erkennung. Demnach stellen sie eine interessante Polymersonde dar, die empfindlich auf die Anwesenheit von β -CDs reagiert. Darüber hinaus, eignen sich die LCST- Copolymeren mit Adamantangruppen

prinzipiell auch als Fällungsmittel für methylierte CDs. Dies bedeutet, dass die gut wasserlöslichen CDs durch die nicht kovalente Anbindung an die Polymere anschließend durch einfaches Erwärmen aus der Lösung entfernt werden können.

9 Experimenteller Teil

9.1 Synthese und Charakterisierung der derivatisierten Cyclodextrine

9.1.1 Per-6-deoxyiodo- β -cyclodextrin 13

In einem Zweihalskolben mit Thermometer werden unter Rühren 40,1 g Triphenylphosphin (153 mmol) in 160 mL getrocknetem DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden vorsichtig über einen Zeitraum von 10 min 40,5 g Iod (160 mmol) gegeben, so dass die Temperatur im Kolben 50 °C nicht übersteigt. 11,6 g β -Cyclodextrin, das zuvor 24 h im Hochvakuum bei 60 °C einer Trocknung unterzogen wurde, wird dann zu der dunklen Lösung gegeben. Jetzt darf die Temperatur auf 70 °C ansteigen. Bei dieser Temperatur wird die Lösung 18 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend lässt man abkühlen und rotiert von der Lösung 100 mL DMF im Vakuum ab. Zu der viskosen schwarz-braunen Lösung gibt man dann 60 mL 3 M NaOMe-Lösung unter Eiskühlung und Rühren hinzu, und lässt 30 min nachrühren. Die Reaktionslösung wird dann in 800 ml Methanol gegeben. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Der gut getrocknete Niederschlag wird in eine Soxhletapparatur gefüllt und mit Methanol so lange extrahiert, bis keine Färbung des Lösemittels mehr erkennbar ist. Das Produkt wird aus dem Soxhletapparat entnommen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 16 g (82 % d. Th.) eines weißen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3,28 (t, J = 9 Hz, 7H), 3,34–3,48 (m, 14H), 3,54–3,68 (m, 14H), 3,80 (d, J = 9 Hz, 7H), 4,99 (d, J = 3 Hz, 7H), 5,94 (d J = 2 Hz, 7H), 6,05 (d, J = 6,5 Hz, 7H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 34,4 (C-6), 71,0 (C-5), 72,0 (C-2), 72,3 (C-3), 84,6 (C-4), 102,1 (C-1).

9.1.2 Per-6-deoxyazido- β -cyclodextrin 14

3 g (1,57 mmol) Per-iodo- β -cyclodextrin **13** werden in 50 mL DMF gelöst und mit 1 g (15,4 mmol) Natriumazid versetzt. Die erhaltene Suspension wird bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre 20 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung im Vakuum auf ein paar mL eingengt, bevor sie mit einem großen Überschuss Wasser versetzt wird. Es bildet sich ein feiner weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wird. Man erhält 1,8 g (87 % d. Th.).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_8$: C 38,5; H 4,81; gef.: C 38,3, H 5,1.

IR (Nujol-Verreibung auf NaCl-Platten): λ [cm^{-1}] = 3376 (OH), 2925 (CH ges.), 2106 (N₃).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3,30–3,42 (m, 14H), 3,53–3,64 (m, 14H), 3,68–3,82 (m, 14H), 4,91 (d, J = 3 Hz, 7H), 5,77 (d, J = 2 Hz, 7H), 5,92 (d, J = 7 Hz, 7H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 51,3 (C-6), 72,0 (C-2), 72,6 (C-3), 83,2 (C-4), 102,0 (C-1).

9.1.3 Per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin 15

Vom Heptaazid **14** werden 1,5g (1,14 mmol) in 30 ml DMF gelöst und mit 4,75 g (18 mmol) Triphenylphosphin versetzt. Das Entweichen von Stickstoff wird mit einem Blasenähler

verfolgt. Nach einer Stunde ist die Stickstoffentwicklung beendet und es werden 6 mL 35 %ige Ammoniaklösung tropfenweise zugegeben. Dabei bildet sich eine weiße Suspension, die weitere 18 h bei RT gerührt wird. Anschließend wird die Suspension im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und mit 100mL Ethanol versetzt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Man erhält 1,5 g (87 % d. Th.).

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{42}H_{77}N_7O_{28}$: C 44,72; H 6,88; O 39,71; gef.: C 43,9; H 6,9; O 40,0.

Für die NMR-Spektroskopie wird ein HCl-Salz gebildet, indem eine Suspension von **15** in einem kleinen Volumen Wasser mit verd. Salzsäure versetzt wird, bis der pH-Wert 6 erreicht ist. Die klare Lösung wird bis zur Trockenheit eingedampft und in D_2O aufgenommen.

1H -NMR (200 MHz, D_2O): δ [ppm] = 3,26 (dd, J = 7/ 13 Hz, 7H), 3,44 (dd, J = 3/13 Hz, 7H), 3,57 (t, J = 9 Hz, 7H), 3,66 (dd, J = 3,5/9,5 Hz, 7H), 3,98 (dd, J = 9/9,5 Hz, 7H), 4,15-4,25 (ddd, J = 3/7/9 Hz, 7H), 5,15 (d, J = 3,5 Hz, 7H).

^{13}C -NMR (50 MHz, D_2O): δ [ppm] = 42,9 (C-1), 70,5 (C-5), 74,3 (C-2), 74,8 (C-3), 84,8 (C-4), 104,1 (C-1)

9.1.4 Per-2,3-methyl- per-6-deoxyazido- β -cyclodextrin 16

3 g (2,29 mmol) vom Heptaazid **14** werden in 20 mL abs. THF und 5mL DMF puriss. gelöst und bei 0 °C mit 4g 60 %igem Natriumhydrit unter Argonatmosphäre versetzt. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung werden 6,5 mL Methylodit zugegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h rühren lassen. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung wieder auf herunter und gibt 50 mL Methanol hinzu. Nach 30 min Rühren wird die Lösung einrotiert und der Rückstand mit 100 mL Wasser verrührt. Ein weißer Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 2,6 g (75 % d. Th.).

IR (KBr-Pressling): λ [cm^{-1}] = 2928/ 2834 (CH ges.), 2105 (N3).

MALDI-TOFF MS: für $M^{+K} = 1545,54$ D

1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3,32 (dd, J = 3,6/9 Hz, 7H), 3,50-3,67 (m, 14H), 3,25 (s, 21H), 3,28 (s, 21H), 3,65-3,95 (m, 21H), 5,46 (d, J = 3,5 Hz, 7H)

9.1.5 Per-2,3-methyl-per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin 17

2 g (1,5 mmol) **16** werden analog zu 9.1.3 umgesetzt. Ausbeute: 1,6 g (90 % d. Th.).

IR (KBr-Pressling): λ [cm^{-1}] = 3456/ 3380 (NH), 2980/ 2930 (CH ges.), 1660 (NH II)

1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 2,78 (t, J = 4,5 Hz, 14H), 3,25 (s, 21H), 3,45 (s, 21H), 3,52-3,70 (m, 14H), 4,12-4,20 (m, 14H), 5,21 (dd, 3/6 Hz, 7H)

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 38,4 (C-1), 52,0 (C-Methyl), 53,8 (C-Methyl), 76,8 (C-5), 81,1 (C-2), 84,4 (C-3), 85,3 (C-4), 102,7 (C-1).

9.1.6 3,5-Didecyloxy-benzoesäuremethylester 19a

10 g (0,0595 mol) 3,5-Dihydroxy-benzoesäuremethylester werden in 150 ml MBK zusammen mit 28,9 g (0,131 mol) Bromdecan, 20,52 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid vermischt und 18 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die Lösung einrotiert und der verbleibende Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird 2 mal mit 2 %iger HCl und 2 mal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Einrotieren der Etherphase und dem Trocknen des Öls im Hochvakuum, wird die Verbindung in Petrolether kristallisiert. Man erhält 17g eines kristallinen Feststoffs (64 % d. Th.).

Smp.: 105 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 3,87 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$, 3H), 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,84 (d, $J = 8,3$ Hz, p- C_6H , 1H), 7,58 (dd, $J = 8,8/2$ Hz, o- C_6H , 2H).

9.1.7 3,4-Didecyloxy-benzoesäuremethylester 19b

10 g (0,0595 mol) 3,4-Dihydroxy-benzoesäuremethylester werden in 150 ml MBK zusammen mit 28,9 g (0,131 mol) Bromdecan, 20,52 g (0,15 mol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid vermischt und 18 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 9.1.6. Ausbeute 16,5 g (62 % d. Th.).

Smp.: 92 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 3,87 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$, 3H), 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,83 (d, $J = 8,3$ Hz, o- C_6H , 1H), 7,56 (ddd, $J = 8,8/2/8,3$ Hz, o-/m- C_6H , 2H).

9.1.8 3,4,5-Tridecyloxy-gallensäureethylester 19c

10 g (0,05 mol) Gallensäureethylester werden in 150 ml MBK zusammen mit 38,6 g (0,175 mol) Bromdecan, 27,4 g (0,2 mol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid vermischt und 18 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 9.1.6. Ausbeute 22,6 g (72 % d. Th.).

Smp.: 134 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 42H), 1,35 (t, $J = 7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 3H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 3,28 (q, $J = 7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 2H), 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, o- C_6H , 2H).

9.1.9 3,4,5-Trihexadecyloxy-gallensäureethylester 19d

5 g (0,025 mol) Gallensäureethylester werden in 100 ml MBK zusammen mit 26,7 g (0,0875 mol) Bromhexadecan, 14 g (0,1 mol) Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumiodid vermischt und 18 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 9.1.6. Ausbeute 14,7 g (67 % d. Th.).

Smp.: 142 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 52H), 1,35 (t, $J = 7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 3H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H), 3,28 (q, $J = 7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 2H), 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, $o-\text{C}_6\text{H}$, 2H).

9.1.10 3,5-Didecyloxy-benzoesäure 20a

5 g (0,011 mol) **19a** werden in 100 mL tech. Methanol (wasserhaltig) gegeben und mit 0,8 g (0,015 mol) fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd versetzt. Unter Rückfluss wird 3 h erhitzt und anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben. Mit 10 %iger Salzsäure wird dann auf einen pH-Wert von 2 gestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 4,1 g (85 % d. Th.).

Smp.: 123 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,84 (d, $J = 8,3$ Hz, $p-\text{C}_6\text{H}$, 1H), 7,58 (dd, $J = 8,8/2$ Hz, $o-\text{C}_6\text{H}$, 2H).

9.1.11 3,4-Didecyloxy-benzoesäure 20b

5 g (0,011 mol) **19b** werden in 100 mL tech. Methanol (wasserhaltig) gegeben und mit 0,8 g (0,015 mol) fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgen analog zu 9.1.10. Man erhält 4,0 g (83 % d. Th.).

Smp.: 98 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,83 (d, $J = 8,3$ Hz, $o-\text{C}_6\text{H}$, 1H), 7,56 (ddd, $J = 8,8/2/8,3$ Hz, $o-/m-\text{C}_6\text{H}$, 2H).

9.1.12 3,4,5-Tridecyloxy-benzoesäure 20c

5 g (8,42 mmol) **19c** werden in 100 mL tech. Methanol (wasserhaltig) gegeben und mit 0,6 g (10,1 mmol) fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgen analog zu 9.1.10. Man erhält 3,9 g (82 % d. Th.).

Smp.: 142 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 42H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, o- C_6H , 2H).

9.1.13 3,4,5-Trihexadecyloxy-benzoesäure 20d

5 g (5,75 mmol) **19d** werden in 100 mL tech. Methanol (wasserhaltig) gegeben und mit 0,4 g (6,90 mmol) fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgen analog zu 9.1.10. Man erhält 4,7 g (98 % d. Th.).

Smp.: 151 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 52H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, o- C_6H , 2H).

9.1.14 3,5-Didecyloxy-benzoesäurechlorid 21a

2 g (4,6 mmol) 3,5-Di-decyloxy-benzoesäure **20a** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 2 ml (10,6 mmol) Oxalylchlorid sowie 2 Tropfen Pyridin versetzt. Man lässt 2h unter Rückfluss sieden und destilliert anschließend das Lösemittel bei Normaldruck ab. Nach Abkühlung (unter Argonatmosphäre) wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Sdp.: 170 °C ($P = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ausbeute 1,5 g (72 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,85 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,62 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,62-1,96 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H) 4,02 (t, $J = 6,5$ Hz, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,83 (d, $J = 8,3$ Hz, p- C_6H , 1H), 7,58 (dd, $J = 8,8/2$ Hz, o- C_6H , 2H).

9.1.15 3,4-Didecyloxy-benzoesäurechlorid 21b

2 g (4,6 mmol) 3,4-Di-decyloxy-benzoesäure **20b** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 2 ml (10,6 mmol) Oxalylchlorid sowie 2 Tropfen Pyridin versetzt. . Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.1.13. Sdp.: 162 °C ($P = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ausbeute 1,4 g (67 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 4H), 6,83 (d, $J = 8,3$ Hz, o- C_6H , 1H), 7,56 (ddd, $J = 8,8/2/8,3$ Hz, o-/m- C_6H , 2H).

9.1.16 3,4,5-Tridecyloxy-benzoesäurechlorid 21c

2 g (3,53 mmol) 3,4,5-Tridecyloxy-benzoesäure **20c** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 1 ml (8,13 mmol) Oxalylchlorid sowie 2 Tropfen Pyridin versetzt. . Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.1.13. Sdp.: 186 °C ($P = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ausbeute 1,6 g (78 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 42H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, $\text{o}-\text{C}_6\text{H}$, 2H).

9.1.17 3,4,5-Trihexadecyloxy-benzoesäurechlorid 21d

2 g (2,37 mmol) 3,4,5-Trihexadecyloxy-benzoesäure **20d** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 1,5 ml (5,45 mmol) Oxalylchlorid sowie 2 Tropfen Pyridin versetzt. . Reaktionsdauer und Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.1.13. Sdp.: 203 °C ($P = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ausbeute 1,3 g (64 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 9H), 1,05-1,60 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 52H), 1,65-1,95 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H) 4,03 (t, $J = 6,5$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$, 6H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, $\text{o}-\text{C}_6\text{H}$, 2H).

9.1.18 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,5-didecyloxybenzoesäureamido)- β -cyclodextrin 22

200 mg (0,15 mmol) **17** werden in 10 mL abs. THF gelöst (Argonatmosphäre) und mit 680 mg (1,5 mmol) **21a** versetzt. Nach Zugabe eines Magnetrührfisches wird der Rundkolben mit einem Siliconseptum verschlossen. Anschließend werden bei Raumtemperatur 160 μL (2,0 mmol) Triethylamin durch das Septum injiziert. Man lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in 100 mL Methanol. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und dreimal mit 50 ml Methanol gewaschen, sowie getrocknet. Man erhält 650 mg Rohprodukt (68 % d. Th.). Von diesem Rohprodukt werden 100 mg in 2ml THF gelöst und über 0,45 μm Teflonmembranfilter filtriert. Die Lösung wird auf eine präparative GPC-Säulenkombination gegeben und im THF-Eluenten nach drei Cyclen fraktioniert (siehe Kap. 3.1.1, Abb. 22 und 23). Die präparative GPC-Fraktionierung wird noch einmal mit weiteren 100 mg Rohprodukt durchgeführt. Insgesamt erhält man nach Einrotieren und Trocknen im Hochvakuum 90 mg einer wachsartigen weißen Substanz. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 3400 D, die Polydispersität beträgt 1,0094. Die Reinheitsprüfung mittels HPLC (RP-8, THF/Wasser, 70:30) ergibt eine Reinheit von 98,9 %.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{245}\text{H}_{413}\text{N}_7\text{O}_{49}$ ($M = 4240,95$ D): C 69,39; H 9,82; O 18,49; gef.: C 70,2; H 10,1; O 18,2.

MALDI-TOFF MS: für $M^{+K} = 4280,2$ D

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,98 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 42H), 1,05-1,50 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 196H), 1,55-2,08 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 3,04-4,27 (m, Glucose-CH und

Glucose-CH₂, 49 H), 3,47 (s, -O-CH₃, 21H), 3,61 (s, -O-CH₃, 21H), 3,94 (m, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 28H), 6,61 (s, p-C₆H, 7H), 7,15 (d, o-C₆H₂, 14H).

9.1.19 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4-didecyloxybenzoesäureamido)-β-cyclodextrin 23

200 mg (0,15 mmol) **17** werden in 10 mL abs. THF gelöst (Argonatmosphäre) und mit 680 mg (1,5 mmol) **21b** versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung von **23** erfolgt analog zu 9.1.18. Man erhält nach Einrotieren und Trocknen der GPC-Fractionen des dritten Cycluses im Hochvakuum 78 mg einer wachsartigen weißen Substanz. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 3340 D, die Polydispersität beträgt 1,0083. Die Reinheitsprüfung mittels HPLC (RP-8, THF/Wasser, 70:30) ergibt eine Reinheit von 98,7 %.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄₅H₄₁₃N₇O₄₉ (M = 4240,95 D) : C 69,39; H 9,82; O 18,49; gef.: C 68,9; H 10,2; O 18,7.

MALDI-TOFF MS: für M^{+K} = 4280,5 D

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,98 (t, -CH₂-CH₂-CH₃, 42H), 1,05-1,50 (m, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 196H), 1,55-2,08 (m, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 28H), 3,04-4,27 (m, Glucose-CH und Glucose-CH₂, 49 H), 3,47 (s, -O-CH₃, 21H), 3,61 (s, -O-CH₃, 21H), 3,94 (m, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 28H), 6,50-6,71 (m, o-C₆H, 7H), 7,25-7,46 (m, o-/m-C₆H₂, 14H)

9.1.20 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4,5-tridecyloxybenzoesäureamido)-β-cyclodextrin 24

200 mg (0,15 mmol) **17** werden in 10 mL abs. THF gelöst (Argonatmosphäre) und mit 880 mg (1,5 mmol) **21c** versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung von **24** erfolgt analog zu 9.1.18. Man erhält nach Einrotieren und Trocknen der GPC-Fractionen des dritten Cycluses im Hochvakuum 85 mg einer wachsartigen weißen Substanz. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 4600 D, die Polydispersität beträgt 1,0099. Die Reinheitsprüfung mittels HPLC (RP-8, THF/Wasser, 70:30) ergibt eine Reinheit von 98,2%.

Elementaranalyse (%) ber. für C₃₁₅H₅₅₃N₇O₅₆ (M = 5334,77 D) : C 70,92; H 10,45; O 16,79; gef.: C 71,2; H 10,9; O 17,1.

MALDI-TOFF MS: für M^{+K} = 5374,5 D

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,85 (t, -CH₂-CH₂-CH₃, 63H), 1,05-1,50 (m, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 336H), 1,50-1,93 (m, -CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 42H), 3,04-4,27 (m, Glucose-CH und Glucose-CH₂, 49 H), 3,47 (s, -O-CH₃, 21H), 3,61 (s, -O-CH₃, 21H), 3,94 (m, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₇-CH₃, 42H), 6,75-7,00 (m, o-C₆H, 14H).

9.1.21 Per-2,3-dimethyl-per-6-deoxyamino-(3,4,5-trihexadecyloxybenzoesäureamido)- β -cyclodextrin 25

200 mg (0,15 mmol) **17** werden in 15 mL abs. THF gelöst (Argonatmosphäre) und mit 1,3 g (1,5 mmol) **21d** versetzt. Reaktionsdauer und Aufarbeitung von **25** erfolgt analog zu 9.1.18. Man erhält nach Einrotieren und Trocknen der GPC-Fractionen des dritten Cycluses im Hochvakuum 80 mg einer wachsartigen hell-braunen Substanz. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 5800 D, die Polydispersität beträgt 1,013. Die Reinheitsprüfung mittels HPLC (RP-8, THF/Wasser, 70:30) ergibt eine Reinheit von 97,1 %.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{441}H_{805}N_7O_{56}$ (M = 7102,13 D) : C 74,58; H 11,42; O 12,62; gef.: C 71,3; H 12,1; O 13,0.

MALDI-TOFF MS: für M^{+K} = kein Signal bei 7131,5 D

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,86 (t, $-CH_2-CH_2-CH_3$, 63H), 1,05-1,50 (m, $-CH_2-(CH_2)_{13}-CH_3$, 546H), 1,50-1,93 (m, $-CH_2-(CH_2)_{13}-CH_3$, 42H), 3,04-4,27 (m, Glucose-CH und Glucose- CH_2 , 49 H), 3,47 (s, $-O-CH_3$, 21H), 3,61 (s, $-O-CH_3$, 21H), 3,94 (m, $O-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$, 42H), 6,75-7,00 (m, o- C_6H , 14H).

9.1.22 Per-6-deoxyamino-(3,4-didecyloxybenzoesäureamido)- β -cyclodextrin 26

870 mg (2,0 mmol) 3,4-Di-decyloxy-benzoesäure **20a** 300 mg werden mit ein paar Körnchen DMAP in 15 ml abs. Chloroform gelöst und bei 0 °C mit 0,65 g (2,7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) versetzt. Man lässt 1 h bei 0 °C rühren und gibt dann bei Raumtemperatur 300 mg (0,27 mmol) Per-6-deoxyamino- β -cyclodextrin **15** hinzu. Die Reaktionsmischung wird unter Argonatmosphäre 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert. Das Filtrat wird zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die klare Lösung eingedampft und der erhaltene weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die analytische DMF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 3300 D, die Polydispersität beträgt 1,150. Die Reinheitsprüfung mittels HPLC (RP-8, THF/Wasser, 70:30) ergibt eine Reinheit von 95,3 %.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{231}H_{385}N_7O_{49}$ (M = 4044,53 D) : C 75,91; H 11,65; O 11,06; gef.: C 72,3; H 12,1; O 11,5.

MALDI-TOFF MS: für M^{+K} = 4083,6 D

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,98 (t, $-CH_2-CH_2-CH_3$, 42H), 1,05-1,50 (m, $-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$, 196H), 1,55-2,08 (m, $-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$, 28H), 3,04-4,27 (m, Glucose-CH und Glucose- CH_2 , 49 H), 3,94 (m, $O-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$, 28H), 6,50-6,71 (m, o- C_6H , 7H), 7,25-7,46 (m, o-/m- C_6H_2 , 14H)

9.1.23 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- β -cyclodextrin 27a

300 mg (0,26 mmol) β -Cyclodextrin **1** werden in 10 mL getrocknetem DMF gelöst und mit ein paar Körnchen DMAP versetzt. Anschließend gibt man im Argonstrom 1,67 g (3,7 mmol) 3,4-Didecyloxy-benzoesäurechlorid **21b** dazu und verschließt den Kolben mit einem Siliconseptum. Während die Lösung rührt, werden 230 μ L Pyridin durch das Septum injiziert.

Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung langsam unter Rühren in 300 mL Methanol hineingegossen. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und viermal mit 50 mL Methanol gewaschen. Im Hochvakuum wird das Produkt solange getrocknet, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar ist. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung eine Molmasse von 6200 D, die Polydispersität beträgt 1,101.

MALDI-TOFF MS: für $M^{+K} = 5757,2$ D (11-fach substituiert), 6173,8 D (12-fach substituiert), 6590,5 D (13-fach substituiert).

9.1.24 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- β -cyclodextrin **27b**

300 mg (0,26 mmol) β -Cyclodextrin **1** werden in 10 mL getrocknetem DMF gelöst und mit ein paar Körnchen DMAP versetzt. Anschließend gibt man im Argonstrom 2,47 g (5,46 mmol) 3,4-Didecyloxy-benzoesäurechlorid **21b** dazu und verschießt den Kolben mit einem Siliconseptum. Während die Lösung rührt, werden 350 μ L Pyridin durch das Septum injiziert. Die Reaktionsdauer beträgt 72 h, danach wird zum Abbrechen der Reaktion 1 mL Wasser in die Reaktionsmischung gegeben. Die weitere Aufarbeitung von **27b** erfolgt analog zu 9.1.23. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung für das Rohprodukt eine Molmasse von 6200 D, die Polydispersität beträgt 1,14. Ein höhermolekulare Verbindung, sowie überschüssige 3,4-Didecyloxybenzoesäure werden mittels präparativer THF-GPC nach zwei Cyclen abgetrennt (Verfahrensweise wie bei 9.1.18). Ausbeute: 120 mg.
Analytische THF-GPC: $M = 5400$ D, Polydispersität = 1,002

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{420}H_{686}O_{77}$ ($M = 6967,87$ D) : C 72,40; H 9,92; O 17,68; gef.: C 71,8; H 10,1; O 18,1.

MALDI-TOFF MS: für $M^{+K} = 7004,1$ D

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,98 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 42H), 1,05-1,50 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 196H), 1,55-2,08 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 3,04-4,27 (m, Glucose- CH und Glucose- CH_2 , 49 H), 3,94 (m, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 6,50-6,71 (m, $o\text{-C}_6\text{H}$, 7H), 7,25-7,46 (m, $o/m\text{-C}_6\text{H}_2$, 14H)

9.1.25 Per-2,6-(3,4-didecyloxybenzoesäureester)- α -cyclodextrin **28**

300 mg (0,30 mmol) α -Cyclodextrin werden in 10 mL getrocknetem DMF gelöst und mit ein paar Körnchen DMAP versetzt. Anschließend gibt man im Argonstrom 2,93 g (6,48 mmol) 3,4-Didecyloxy-benzoesäurechlorid **21b** dazu und verschießt den Kolben mit einem Siliconseptum. Während die Lösung rührt, werden 300 μ L Pyridin durch das Septum injiziert. Reaktionsdauer und Aufarbeitung von **28** erfolgt analog zu 9.1.23. Die analytische THF-GPC ergibt nach Polystyrol-Eichung für das Rohprodukt eine Molmasse von 5600 D, die Polydispersität beträgt 1,14. Ein höhermolekulare Verbindung, sowie überschüssige 3,4-Didecyloxybenzoesäure werden mittels präparativer THF-GPC nach zwei Cyclen abgetrennt (Verfahrensweise wie bei 9.1.18). Ausbeute: 112 mg.
Analytische THF-GPC: $M = 5600$ D, Polydispersität = 1,011

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{360}H_{588}O_{66}$ ($M = 5972,46$ D) : C 72,40; H 9,92; O 17,68; gef.: C 72,0; H 9,7; O 18,3.

MALDI-TOFF MS: für $M^{+K} = 6009,0$ D

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,98 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 42H), 1,05-1,50 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 196H), 1,55-2,08 (m, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 3,04-4,27 (m, Glucose- CH und Glucose- CH_2 , 49 H), 3,94 (m, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$, 28H), 6,50-6,71 (m, o- C_6H , 7H), 7,25-7,46 (m, o-/m- C_6H_2 , 14H)

9.2.1 6-Acryloylaminocapronsäure-1-adamantanamid 30

6-*N*-Acrylamidohexansäure wird nach Lit. [Yamada98] hergestellt. Zu einer Lösung von 1.85g (0.01 mol) 6-*N*-Acrylamidohexansäure in 50 mL THF werden 1.39 mL (0.01 mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ gegeben und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 0.96 mL (0.01 mol) Ethylchloroformiat unter Rühren zugegeben und nach 40 min werden 1.51g (0.01 mol) Aminoadamantan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 0 °C gerührt und weitere 16 h bei RT. Die Mischung wird mit 50 mL Diethylether verdünnt und im Kühlschrank über Nacht auskristallisiert. Das Rohprodukt wird abgesaugt und durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , CH_2Cl_2 95% + CH_3OH 5%). Ausbeute: 47%.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$: C 72.12, H 8.92; gef.: C 71.96, H 9.12

MS (FD): $M_z^+ = 316.2$ D

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 ,) : δ [ppm] = 6.30 (s breit (überlagert), 1H, N11- H), 6.26 (dd, 1H, C2- H), 6.10 (dd, 1H, C1- H_a : J= 9.8 2.4 Hz), 5.56 (dd, 1H, C1- H_b : J= 17.0 Hz), 5.25 (m, 1H, N4- H) 3.30 (pseudo-q, 2H, C5- H_2), 2.06 (t, 2H, C9- H_2 : J=7.3 Hz), 2.04 (m, 3H, C14- H), 1.98 (m, 6H, C13- H_2) 1.64 (m, 6H, C15- H_2), 1.16-1.60 (m, breit, C6-8- H_2);
 ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.23, 165.70, 131.12, 126.09, 51.90, 41.68, 36.36, 37.25, 29.43, 28.85, 26.13, 24.50.

9.2.2 6-Acryloylaminocapronsäure-1-cyclohexylamid 31

Die Synthese von 30 wird analog zu 9.2.1 durchgeführt, statt Aminoadamantan wird Aminocyclohexan verwendet. Ausbeute: 53%.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$: C 67.63, H 9.84; gef.: C 67.47, H 9.95.

MS (FD): $M_z^+ = 266.2$ D

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.26 (dd, 1H, C2- H), 6.10 (dd, 1H, C1- H_a : J=16,0 2,9 Hz), 6.05 (m, breit (überlagert), N4- H), 5.61 (dd, 1H, C1- H_b : J= 9.8 Hz) 5.46 (d, breit, 1H, N11- H : J= 7.3 Hz), 3.84-3.63 (m, breit, 1H, C12- H), 3.34 (pseudo-q, 2H, C5- H_2), 2.12 (t, 2H, C9- H_2 : J=6.8 Hz), 2.00-0.97(m, breit, 16H, C6,7,8- CH_2 , C13,14,15- CH_2), 1.40-1.10 (m.8H, 4 CH_2);
 ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.08, 165.72, 131.06, 126.06, 48.23, 39.17, 36.53, 33.18, 28.95, 26.22, 25.52, 25.02, 24.88.

9.2.3 Copolymer 33

180 mg **30** und 820 mg $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ werden in 14 ml 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Ultraschallbad beschallt. Die klare Lösung wird mit 300 mg NIPAAM versetzt. Die Mischung wird entgast und unter

Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Anschließend wird die wässrige Lösung 48 h lang im 8000D Dialyseschlauch gegen Wasser dialysiert. Die wässrige Lösung wird durch 0,45 µm Membranfilter filtriert und gefriergetrocknet. Ausbeute: 1,25 g.

Analytische DMF-GPC: Mn = 35400 D, Polydispersität = 3,09, Restgehalt an Me₂-β-CD = 59 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,35-1,70 (m, -CH-CH₂-CH-, Adaman.-CH, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,70-2,20 (m, -CH-CH₂-CH-, -CO-CH₂-CH₂, Adaman.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH-CH₂-, Adaman.-CH₂), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH₃)₂)

9.2.4 Copolymer 34

100 mg **30** und 490 mg Me₂-β-CD werden in 10 ml 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Ultraschallbad beschallt. Die klare Lösung wird mit 300 mg NIPAAM versetzt. Die Mischung wird entgast und unter Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Anschließend wird die wässrige Lösung 48 h lang im 8000D Dialyseschlauch gegen Wasser dialysiert. Die wässrige Lösung wird durch 0,45 µm Membranfilter filtriert und gefriergetrocknet. Ausbeute: 820 mg

Analytische DMF-GPC: Mn = 44600 D, Polydispersität = 3,22, Restgehalt an Me₂-β-CD = 48 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,35-1,70 (m, -CH-CH₂-CH-, Adaman.-CH, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,70-2,20 (m, -CH-CH₂-CH-, -CO-CH₂-CH₂, Adaman.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH-CH₂-, Adaman.-CH₂), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH₃)₂)

9.2.5 Copolymer 35

81 mg **31** und 490 mg Me₂-β-CD werden in 10 ml 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Ultraschallbad beschallt. Die trübe Lösung wird mit 300 mg NIPAAM versetzt. Die Mischung wird entgast und unter Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.2.3. Ausbeute: 370 mg.

Analytische DMF-GPC: Mn = 332000 D, Polydispersität = 6,78, Restgehalt an Me₂-β-CD = 0 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,35-1,70 (m, -CH-CH₂-CH-, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,70-2,20 (m, -CH-CH₂-CH-, -CO-CH₂-CH₂, Hexyl.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH-CH₂-, Hexyl.-CH₂), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH₃)₂)

9.2.6 Copolymer 36

100 mg **30** und 490 mg Me₂-β-CD werden in 14 ml 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Ultraschallbad beschallt. Die klare Lösung wird mit 500 mg NIPAAM versetzt. Die Mischung wird entgast und unter Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.2.3. Ausbeute: 980 mg.

Analytische DMF-GPC: Mn = 62200 D, Polydispersität = 3,70, Restgehalt an Me₂-β-CD = 34 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,35-1,70 (m, -CH-CH₂-CH-, Adaman.-CH, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,70-2,20 (m, -CH-CH₂-CH-, -CO-CH₂-CH₂, Adaman.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH-CH₂-, Adaman.-CH₂), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH₃)₂)

9.2.7 Copolymer 37

50 mg **30** und 240 mg Me₂-β-CD werden in 12 ml 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) aufgeschlämmt und einige Sekunden in einem Ultraschallbad beschallt. Die klare Lösung wird mit 500 mg NIPAAM versetzt. Die Mischung wird entgast und unter Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.2.3. Ausbeute: 670 mg.

Analytische DMF-GPC: Mn = 71400 D, Polydispersität = 8,72, Restgehalt an Me₂-β-CD = 16 %

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,35-1,70 (m, -CH-CH₂-CH-, Adaman.-CH, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1,70-2,20 (m, -CH-CH₂-CH-, -CO-CH₂-CH₂, Adaman.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH-CH₂-, Adaman.-CH₂), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH₃)₂)

9.2.8 Homopolymer Poly-(N-isopropylacrylamid) 38

500 mg NIPAAM werden in 12 mL 0,01 M Phosphatpuffer (pH = 7,4) gelöst. Die Mischung wird entgast und unter Stickstoffatmosphäre werden 5,2 mg Kaliumperoxodisulfat und 4 mg Natriumdisulfid gelöst in 100 µL dest. Wasser zugegeben und bei 40 °C 4h gerührt bis der Monomergehalt per GPC (Superdex PE) nicht mehr nachweisbar ist. Ausbeute: 480 mg.

Analytische DMF-GPC: Mn = 70960 D, Polydispersität = 6,18

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ [ppm] = 0,74-1,25 (m, -N-CH-(CH₃)₂), 1,43-1,64 (m, -CH-CH₂-CH-), 1,80-2,25 (m, -CH-CH₂-CH-)

9.2.9 Copolymer 39

600 mg NIPAAM und 80 mg **30** werden in 6 mL DMF bei 60 °C 16 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Als Radikalinitiator wird zuvor 2.3 mg AIBN, gelöst in 100 µL DMF, zugesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 50ml Wasser verdünnt und im

8000D Dialyseschlauch 24 h dialysiert. Die wässrige Lösung wird durch 0.45 μm Membranfilter filtriert und gefriergetrocknet. Ausbeute: 650 mg

Analytische DMF-GPC: $M_n = 17460$ D, Polydispersität = 2,90

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH_3)₂), 1,35-1,70 (m, -CH- CH_2 -CH-, Adaman.-CH, - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1,70-2,20 (m, -CH- CH_2 -CH-, -CO- CH_2 - CH_2 , Adaman.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH- CH_2 -, Adaman.- CH_2), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH_3)₂)

9.2.10 Copolymer 40

600 mg NIPAAM und 65 mg **31** werden in 6 mL DMF bei 60 °C 16 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Als Radikalinitiator wird zuvor 2.3 mg AIBN, gelöst in 100 μL DMF, zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu 9.2.9. Ausbeute: 620 mg.

Analytische DMF-GPC: $M_n = 16080$ D, Polydispersität = 3,58

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 0,82-1,31 (m, -N-CH-(CH_3)₂), 1,35-1,70 (m, -CH- CH_2 -CH-, - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 1,70-2,20 (m, -CH- CH_2 -CH-, -CO- CH_2 - CH_2 , Hexyl.-CH), 3,50-3,72 (m, -NH- CH_2 -, Hexyl.- CH_2), 3,75-4,0 (m, -N-CH-(CH_3)₂)

9.3 Messmethoden

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren wurden mit einem 200 MHz TF-NMR-Spektrometer AC 200 (Bruker) und einem 400 MHz FT-NMR-Spektrometer Aspect 3000 (Bruker) aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Nicolet aufgenommen.

Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz ausgeführt.

GPC-Messungen wurden auf einer, aus Einzelkomponenten bestehenden GPC-Anlage, ausgeführt. Sie bestand aus einer HPLC-Pumpe (TSP), einem Autoinjektor WISP 815 (Waters), einem UV-Detektor mit variabler Wellenlänge (TSP), einem RI-Detektor (Shodex) und einem Chiralitätsdetektor (IBZ). Folgende Trennsäulensätze wurden verwendet:

- a) PS-DVB 300x8 mm, 5 μm , 1x 100A, 1x 1000A und 1x10000A für THF (PSS)
- b) PS-DVB 300x8 mm, 5 μm , 1x 100A, 1x 1000A und 1x10000A für Chloroform (PSS)
- c) HEMA 300x8 mm, 5 μm , 1x 50A, 1x500A und 1x 10000A für DMF/0,1 % LiCl (PSS)
- d) Superdex PE 300x7,5 mm, 1x, 13-15 μm für Wasser (Pharmacia Biotech)

Die Auswertung wurde mit einer Software der Firma PSS durchgeführt.

HPLC-Messungen wurden mit einer HPLC-Pumpe und einem Diodenarray-UV-Detektor der Firma Biotek Kontron, sowie einem RI-Detektor der Firma Knauer durchgeführt. Als Säule wurde eine RP 8-Säule 250x4,6 mm verwendet das Lösemittel war eine Mischung aus THF/ Wasser, 70:30, 1 mL/min Flussrate. Die Auswertung erfolgte über die Software der Firma Biotek Kontron.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Polarisationsmikroskop Ortholux II Pol-BK der Firma Leitz und einem Heitzisch FP 52 mit Steuerung FP 5 der Firma Mettler durchgeführt. Bildaufnahme und Auswertung erfolgte mit einer Digitalkamera der Firma Leica und der dazugehörigen Software.

Ganghöhenbestimmungen in der Volumenphase wurden nach der Grandjano-Cano-Methode auf aufgetrennte Hälften von EHC-Zellen der Firma Donnelly und einer spärlichen Glaslinse (R = 23,8 mm) durchgeführt.

Schub-/Flächendiagramme der Monoschichten wurden mit einer Filmwaage der Firma Lauda mit einem Langmuir-Druckaufnehmersystem durchgeführt. Die Kompressionsraten betragen etwa 0,05 nm²/ Molekül/ min.

Die Isothermen wurden auf destilliertem Wasser, das noch durch eine nachgeschaltetes Milli Q Filtersystem (Millipore Corp.) weiter gereinigt wurde als Subphase gemessen. Alle verwendeten Geräte wurden vor der Benutzung in NoChromix (Godax Corp.) gereinigt, dann mehrmals mit reinem Wasser gespült und getrocknet. Die zum Spreiten verwendeten

Lösungen wurden durch Auflösen der zu untersuchenden Substanz in Chloroform p.a. hergestellt (ca. 0,5 mg/ mL).

AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Herrn Karl-Heinz Graf und Frau Ioana Alexandra Covalcica` (Arbeitskreis Prof. Butt, Universität Siegen) vorgenommen. Die Erzeugung der Schichten auf Silicium, Si-OTS, Graphit und MICA erfolgte mittels Spin-Coating und Langmuir-Blottget-Technik. Die Oberflächenmessungen erfolgten im Kontakt-Mode.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden von Herrn P. Räder (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) an einem Pulverdiffraktometer D 500 der Firma Siemens durchgeführt. Es wurde mit nickelgefilterter Cu K α - Strahlung (0,1542 nm) gemessen. Die Thermostatisierung des Probenröhrchens erfolgte in einem Heissluftstrahl, dessen Temperatur über ein Thermoelement geregelt wurde.

DSC-Messungen wurden mit einem Differenzialkalorimeter DSC-2c der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Auswertung der Signale erfolgte an einem TADS-Systemrechner der Firma Perkin Elmer.

Präparative GPC-Trennungen wurden mit einem Waters M-600 System und einem UV- und RI-Detektor mit präparativen Flusszellen der Firma Knauer durchgeführt. Als Trennsäulen im THF-System wurden zwei GPC-Säulen der Firma Polymer Laboratories verwendet:

PS-DVB 600x30 mm, 20 μ m, 1x500A und 1x mixed-Bed, Flussrate 9 mL/min

Für die präparativen GPC-Trennungen in Wasser wurde eine Glassäule 500x14,5 mm der Firma Omifit mit einem Füllmaterial der Firma Pharmacia Biotech verwendet:

Superdex TM 30 prep grade, 30 μ m, Flussrate 1,5 mL/min.

10 Literaturverzeichnis

- [Boger78] J. Boger, R. J. Corcoran, J.-M. Lehm, *Helv. Chim. Acta.*, **61**, 2190 (1978)
- [Brown00] A. Sandier, W. Brown, H. Mays, *Langmuir*, **16**, 1634-1642 (2000)
- [Cano67] R. Cano, *Bull. Soc. France. Mineral. Cryst.*, **90**, 33 (1967)
- [Elaiss78] J. Elaissaf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 873 (1978)
- [Fales87] J. Pitha, L. Szabo, H. M. Fales, *Carbohydr. Res.*, **168**, 191 (1987)
- [Flory85] P. J. Flory, in: L. L. Chapoy (Hrsg.), "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", Elsevier, London 1985, S. 99
- [French49] D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 353 (1949)
- [Fujis87] S. Fujishige, *Polym. J.*, **19**, 297 (1987)
- [Fujis89] S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311 (1989)
- [Darcy93] C. C. Ling, R. Darcy, W. Risse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 438-440 (1993)
- [Demus78] D. Demus, L. Richter, in: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1978), S. 84
- [Gadel91] A. Gadelle, J. Defaye, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 78 (1991)
- [Graf02] K. H. Graf, persönliche Mitteilung
- [Gray74] G. W. Gray, in: G. W. Gray, P. A. Winsor (Hrsg.), "Liquid Crystals & Plastic Crystals", Ellis Horwood, Chichester 1974
- [Gray84] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, London (1984)
- [Gelb80] R. I. Gelb, L. M. Schwartz, J. J. Bradshaw, D. A. Laufer, *Biorg. Chem.*, **9**, 299 (1980)
- [Harada92] A. Harada, J. L. M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992)
- [Harada93] A. Harada, J. L. M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993)
- [Heskins69] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromolec. Sci. Chem.*, **2**, 1441 (1969)
- [Horne71] R. A. Horne, J. P. Almeida, A. F. Day, N.-T. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, **77** (1971)

- [Huang92] C. C. Huang, in: Bond-Orientational Order in Condensed Matter Systems, Ed. K. J. Strandburg, 78, Springer, New York, Berlin, Heidelberg (1992)
- [Huskens00] J. J. Michels, M. Baars, E. W. Meijer, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 1914-1918 (2000)
- [Inoue98] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, Chem. Rev., **98**, 1875 (1998)
- [Jullien99] B. Hamelin, L. Jullien, A. Laschewsky, C. Herve´du Penhoat, Chem. Eur. J., **No.2**, 5 (1999)
- [Kohne85] B. Kohne, K. Praefcke, Chemiker-Zeitung, **109**, 121 (1985)
- [Meyer91] E. Meyer, J. Frommer, Physics World, April 1991, 46.
- [Lasch89] A. Laschewky, Angew. Chem.-Adv. Mater., **101**, 1606 (1989)
- [Latter97] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, Angew. Chem.-Adv. Mater., **9**, 398-403 (1997)
- [Kawab86] Y. Kawabata, M. Matsumoto, M. Tanaka, H. Takahashi, Y. Trinatsu, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, Chem.Lett., 1933 (1986)
- [Parrot92] H. Parrot-Lopez, C.C. Ling, P. Zhang, A. Baskin, G. Albrecht, C. D. Rango, A.W. Coleman, J. Am. Chem. Soc., **114**, 5479 (1992)
- [Rings86] O. Albrecht, W. Cumming, W. Kreuder, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, Colloid & Polymer Science, **264**, 659 (1986)
- [Ritter00] J. Storsberg, H. Ritter, Makromol. Rapid Commun., **21**, 236-241 (2000)
- [Ritter01] S. Bernhardt, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter, Macromolecules, **34**, 1647-1649 (2001)
- [Saeng80] W. Saenger, Angew. Chem., **92**, 343 (1980)
- [Saeng84] W. Saenger, in: Inclusion Compounds (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac Nicd), Academic Press, London, 1984, S. 231.
- [Sakar79] N. Sakar, J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1073 (1979)
- [Schild90] H. G. Schild, D. A. Tirell, J. Phys. Chem., **94**, 4352 (1990)
- [Schild92] H. G. Schild, Prog. Polym. Sci., **17**, 163 (1992)
- [Schnei91] H.- J. Schneider, Angew. Chem., **103**,1419 (1991)
- [Stodd92] D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddard, T. J. Wear, D. J. Williams, Angew. Chem., **105**, 944 (1993)

- [Szejt88] "Cyclodextrin Technology" : J. Szejtli in: Topics in Inclusion Science (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, 1988
- [Tepper01] Apparatur zur Messung der LCST, hergestellt von Elmar Tepper 2001 in Mainz
- [Ulman91] An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Lanmuir Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, San Diego (1991)
- [Vogt01] E. Djokpé, W. Vogt, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 750 (2001)
- [Vögt92] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart 1992
- [Walker87] J. A. Walker, C. A. Vause, *Sci. Am.*, **253**, 98 (1987)
- [Wenz] G. Wenz, *Carbohydr. Res.*, **214**, 257 (1991)
- [Winnik90] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Macromolecules*, **23**, 2415 (1990)
- [Winnik90A] F. M. Winnik, *Macromolecules*, **23**, 1647 (1990)
- [Winnik90B] F. M. Winnik, *Macromolecules*, **23**, 233 (1990)
- [Wolf85] B. A. Wolf, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 323 (1985)
- [Wood77] D. J. Wood, E. E. Hruska, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1735 (1977)
- [Yamada98] H. Yamada, *Carbohydrate Res.*, **305**, 443-461 (1998)
- [Zimm84] G. Solladie, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **96**, 335 (1984)

11. Publikationen

Teile dieser Arbeit befinden sich im Druck:

H. Ritter, O. Sadowski, E. Tepper, "Einfluß von Cyclodextrinen auf die Synthese und das thermoreversible Lösungsverhalten von N-Isopropylacrylamid-Copolymeren mit Adamantylresten in den Seitenketten", *Angewandte Chemie*, zur Veröffentlichung eingereicht.