

# **Selbstorganisation von Amphiphilen auf Basis von Hexaphenylbenzol und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes-Gutenberg Universität  
in Mainz  
vorgelegt von

**Katrin Wunderlich**  
geboren in Bad Mergentheim

**Mainz, 2013**

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: [REDACTED]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von [REDACTED] bis [REDACTED] am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von [REDACTED] durchgeführt.

**D77**





---

# Inhaltsverzeichnis

|            |                                                                                     |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b>   | <b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>                                              | <b>1</b>   |
| <b>1.1</b> | <b>Selbstorganisation.....</b>                                                      | <b>2</b>   |
| 1.1.1      | Definition und Prinzipien .....                                                     | 2          |
| 1.1.2      | Theoretische Betrachtungen .....                                                    | 3          |
| 1.1.3      | Selbstorganisation in Lösung.....                                                   | 6          |
| 1.1.4      | Selbstorganisation auf der Oberfläche.....                                          | 7          |
| 1.1.5      | Selbstorganisation in der festen Phase.....                                         | 8          |
| 1.1.6      | Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche.....                             | 8          |
| 1.1.7      | Anwendungen .....                                                                   | 8          |
| <b>1.2</b> | <b>Motivation und Zielsetzung .....</b>                                             | <b>12</b>  |
| <b>1.3</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                   | <b>15</b>  |
| <b>2</b>   | <b>Synthese und Selbstorganisation von HPB mit PEG.....</b>                         | <b>18</b>  |
| <b>2.1</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                             | <b>18</b>  |
| 2.1.1      | Stand der Literatur .....                                                           | 18         |
| 2.1.2      | Konzept.....                                                                        | 25         |
| <b>2.2</b> | <b>Synthese von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten.....</b>                           | <b>29</b>  |
| 2.2.1      | HPB mit zwei PEG-Ketten (1) .....                                                   | 29         |
| 2.2.2      | HPB mit vier langen (2) bzw. vier kurzen PEG-Ketten (3).....                        | 45         |
| <b>2.3</b> | <b>Selbstorganisation in Lösung.....</b>                                            | <b>50</b>  |
| 2.3.1      | Messung der Oberflächenspannung von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten .....          | 51         |
| 2.3.2      | Cryo-TEM von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten .....                                 | 55         |
| 2.3.3      | Lichtstreuung von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten.....                             | 56         |
| 2.3.4      | Dielektrische Relaxationsspektroskopie von HPB mit zwei PEG-Ketten.....             | 87         |
| 2.3.5      | <sup>1</sup> H-NMR-Messungen bei hoher Temperatur von HPB mit zwei PEG-Ketten ..... | 90         |
| 2.3.6      | NMR-Diffusionsmessungen von HPB mit zwei PEG-Ketten .....                           | 90         |
| 2.3.7      | Zusammenfassung .....                                                               | 92         |
| <b>2.4</b> | <b>Selbstorganisation an der Grenzfläche Luft/Fest und Luft/Flüssig.....</b>        | <b>93</b>  |
| 2.4.1      | <i>Drop-casting</i> .....                                                           | 94         |
| 2.4.2      | Langmuir-Blodgett-Technik.....                                                      | 95         |
| 2.4.3      | Zusammenfassung .....                                                               | 101        |
| <b>2.5</b> | <b>Selbstorganisation in der festen Phase.....</b>                                  | <b>102</b> |
| 2.5.1      | 1D-WAXS .....                                                                       | 102        |
| 2.5.2      | DSC .....                                                                           | 104        |

|            |                                                                                                        |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.5.3      | Polarisationsmikroskopie (POM) .....                                                                   | 105        |
| 2.5.4      | 2D-WAXS .....                                                                                          | 106        |
| 2.5.5      | Zusammenfassung .....                                                                                  | 108        |
| <b>2.6</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                      | <b>110</b> |
| <b>3</b>   | <b>Synthese und Selbstorganisation von HBC mit zwei PEG-Ketten .</b>                                   | <b>116</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                                                | <b>116</b> |
| 3.1.1      | Konzept.....                                                                                           | 116        |
| 3.1.2      | Stand der Literatur .....                                                                              | 117        |
| 3.1.3      | Vergleich mit der Literatur .....                                                                      | 119        |
| <b>3.2</b> | <b>Synthese von HBC mit zwei PEG-Ketten.....</b>                                                       | <b>120</b> |
| 3.2.1      | Oxidative Cyclodehydrierung.....                                                                       | 120        |
| 3.2.2      | Strategien zur Synthese von HBC mit zwei PEG-Ketten.....                                               | 122        |
| 3.2.3      | Oxidative Cyclodehydrierung von <b>1</b> mit Eisen(III)chlorid (Strategie 1).....                      | 123        |
| 3.2.4      | Funktionalisierung von <b>31</b> mit einer Hagihara-Sonogashira-Reaktion (Strategie 2a) ..<br>.....    | 126        |
| 3.2.5      | Funktionalisierung von <b>36</b> mit einer Suzuki-Reaktion (Strategie 2b).....                         | 129        |
| <b>3.3</b> | <b>Selbstorganisation in Lösung.....</b>                                                               | <b>136</b> |
| 3.3.1      | Cryo-TEM .....                                                                                         | 136        |
| 3.3.2      | Lichtstreuung .....                                                                                    | 138        |
| 3.3.3      | Vergleich der Selbstorganisation in Lösung von <b>1</b> und <b>31</b> .....                            | 139        |
| <b>3.4</b> | <b>Selbstorganisation in der festen Phase.....</b>                                                     | <b>140</b> |
| 3.4.1      | 2D-WAXS .....                                                                                          | 140        |
| 3.4.2      | Vergleich der Ergebnisse in der festen Phase von <b>31</b> mit <b>1</b> .....                          | 141        |
| <b>3.5</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                      | <b>143</b> |
| <b>4.</b>  | <b>Vorvernetzung in den Mizellen aus HPB und PEG.....</b>                                              | <b>145</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                                                | <b>145</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Synthese von einem mit zwei CC-Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten<br/>substituiertem HPB .....</b> | <b>146</b> |
| 4.2.1      | Stand der Literatur .....                                                                              | 146        |
| 4.2.2      | Synthesen zur Einführung der CC-Doppelbindungen .....                                                  | 147        |
| 4.2.3      | Einführung von Norbornen.....                                                                          | 148        |
| 4.2.4      | Einführung von Styrol in HPB mit einer Suzuki-Reaktion .....                                           | 148        |
| 4.2.5      | Einführung von CC-Doppelbindungen in HPB über eine Stille-Reaktion.....                                | 148        |
| <b>4.3</b> | <b>Vorvernetzung in den Mizellen .....</b>                                                             | <b>151</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                           | <b>154</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                      | <b>155</b> |

|            |                                                                                                                                           |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>5.</b>  | <b>Vernetzung von HPB mit zwei Thiolen und/oder zwei PEG-Ketten ...</b>                                                                   | 156 |
| <b>5.1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                                                         | 156 |
| 5.1.1      | Konzept.....                                                                                                                              | 156 |
| 5.1.2      | Stand der Literatur .....                                                                                                                 | 158 |
| 5.1.3      | Vernetzung und Elektronenbestrahlung nach <i>Gölzhäuser et al.</i> ....                                                                   | 159 |
| 5.1.4      | Vergleich mit der Literatur .....                                                                                                         | 161 |
| <b>5.2</b> | <b>Synthese von einem mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB</b>                                                         | 161 |
| 5.2.1      | Stand der Literatur zur Einführung von Thiolen .....                                                                                      | 161 |
| 5.2.2      | Einführung eines Thiols in dieser Arbeit.....                                                                                             | 164 |
| 5.2.3      | Einführung von zwei Thiogruppen in ein mit zwei PEG-Ketten und zwei Bromid-Gruppen substituiertes HPB .....                               | 165 |
| 5.2.4      | Einführung von zwei Thiogruppen in HPB mit 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon .....                          | 173 |
| <b>5.3</b> | <b>3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol als Vorstufe für Kohlenstoffnanomembranen</b>                            | 181 |
| 5.3.1      | Herstellung von SAMs .....                                                                                                                | 181 |
| 5.3.2      | Vernetzung durch Elektronenbestrahlung .....                                                                                              | 183 |
| 5.3.3      | Pyrolyse der Kohlenstoffmembranen .....                                                                                                   | 185 |
| <b>5.4</b> | <b>Strukturierung von Kohlenstoff mit den Mizellen aus HPB mit zwei PEG-Ketten (1)</b>                                                    | 186 |
| <b>5.5</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                                                                    | 187 |
| <b>5.6</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                                                               | 188 |
| <b>6.</b>  | <b>Selbstorganisation des <i>ortho</i>-verknüpften HPB-Trimers</b>                                                                        | 191 |
| <b>6.1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                                                         | 191 |
| 6.1.1      | Konzept.....                                                                                                                              | 191 |
| 6.1.2      | Stand der Literatur .....                                                                                                                 | 192 |
| <b>6.2</b> | <b>Synthese des <i>ortho</i>-verknüpften HPB-Trimers</b>                                                                                  | 194 |
| 6.2.1      | Stand der Literatur zur Synthese eines <i>ortho</i> -verknüpften HPB-Trimers .....                                                        | 194 |
| 6.2.2      | Synthese des <i>ortho</i> -verknüpften HPB-Trimers in dieser Arbeit .....                                                                 | 195 |
| 6.2.3      | Synthese 1 für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl ( <b>67</b> )..... | 195 |
| 6.2.4      | Synthese 2 für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl ( <b>67</b> )..... | 199 |
| 6.2.5      | Synthese des <i>ortho</i> -verknüpften HPB-Trimers .....                                                                                  | 202 |
| <b>6.3</b> | <b>Charakterisierung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche</b>                                                                                  | 205 |
| <b>6.4</b> | <b>Reaktionen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche</b>                                                                                         | 209 |
| 6.4.1      | Oxidative Cyclodehydrierung in Lösung .....                                                                                               | 210 |

---

|        |                                                                                          |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4.2  | Oxidative Cyclodehydrierung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche .....                        | 210 |
| 6.5    | <b>Elektronenbestrahlung und Pyrolyse der Überstrukturen</b> .....                       | 211 |
| 6.6    | <b>Zusammenfassung</b> .....                                                             | 211 |
| 6.7    | <b>Literaturverzeichnis</b> .....                                                        | 212 |
| 7      | <b>Zusammenfassung</b> .....                                                             | 213 |
| 8      | <b>Experimenteller Teil</b> .....                                                        | 220 |
| 8.1    | <b>Allgemeine Arbeitsmethoden</b> .....                                                  | 220 |
| 8.2    | <b>Instrumentelle Analytik</b> .....                                                     | 220 |
| 8.2.1  | NMR-Spektroskopie .....                                                                  | 220 |
| 8.2.2  | Massenspektrometrie .....                                                                | 220 |
| 8.2.3  | Elementaranalysen .....                                                                  | 220 |
| 8.2.4  | Bestimmung der Schmelzpunkte .....                                                       | 221 |
| 8.2.5  | UV-vis-Spektroskopie .....                                                               | 221 |
| 8.2.6  | Analytische Gelpermeationschromatographie .....                                          | 221 |
| 8.2.7  | Thermogravimetrie (TGA) .....                                                            | 221 |
| 8.2.8  | Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....                                             | 221 |
| 8.2.9  | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) .....                                    | 221 |
| 8.2.10 | Oberflächenspannung .....                                                                | 222 |
| 8.2.11 | Eindimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (1D-WAXS) .....                    | 222 |
| 8.2.12 | Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS) .....                   | 222 |
| 8.2.13 | Polarisationsmikroskopie (POM) .....                                                     | 222 |
| 8.2.14 | Rastertunnelmikroskopie (STM) .....                                                      | 222 |
| 8.2.15 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....                                           | 223 |
| 8.2.16 | Lichtstreuung .....                                                                      | 223 |
| 8.2.17 | Aberration corrected (AC) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) ..... | 223 |
| 8.2.18 | Atomkraftmikroskopie (AFM) .....                                                         | 224 |
| 8.2.19 | Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) .....                                       | 224 |
| 8.2.20 | Helium-Ionen-Mikroskop (HIM) .....                                                       | 224 |
| 8.2.21 | Low-energy electron diffraction (LEED) .....                                             | 224 |
| 8.2.22 | X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) .....                                             | 224 |
| 8.2.23 | Bestimmung des Brechungsinkrements .....                                                 | 225 |
| 8.3    | <b>Synthesen</b> .....                                                                   | 225 |
| 8.3.1  | HPB mit PEG-Ketten .....                                                                 | 225 |
| 8.3.2  | HBC mit zwei PEG-Ketten .....                                                            | 236 |
| 8.3.3  | Mit zwei Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB .....                    | 240 |

---

|            |                                                                                                                     |     |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.3.4      | Mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB .....                                                       | 244 |
| 8.3.5      | <i>Ortho</i> -verknüpftes HPB-Trimer .....                                                                          | 250 |
| <b>8.4</b> | <b>Probenvorbereitung für die Lichtstreuung und AFM</b> .....                                                       | 259 |
| 8.4.1      | Lichtstreuung .....                                                                                                 | 259 |
| 8.4.2      | AFM.....                                                                                                            | 259 |
| <b>8.5</b> | <b>Herstellung der Kohlenstoffmembranen aus HPB mit zwei Thiolen durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse</b> ..... | 260 |
| 8.5.1      | Herstellung der SAMs .....                                                                                          | 260 |
| 8.5.2      | Elektronenbestrahlung .....                                                                                         | 260 |
| 8.5.3      | Transfer der Kohlenstoffmembranen auf die TEM-Gitter .....                                                          | 261 |
| 8.5.4      | Pyrolyse .....                                                                                                      | 261 |
| <b>8.6</b> | <b>Literaturverzeichnis</b> .....                                                                                   | 262 |

---

## Abkürzungsverzeichnis

|                |                                                                                    |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM            | Atomkraftmikroskopie ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )                            |
| a.u.           | arbitrary unit (willkürliche Einheit)                                              |
| BPT            | [1,1'-Biphenyl]-4-thiol                                                            |
| br (NMR-Daten) | broad                                                                              |
| c              | Konzentration ( <i>Concentration</i> )                                             |
| CMC            | Kritische Mizellbildungskonzentration ( <i>Critical Micelle Concentration</i> )    |
| CNM            | Kohlenstoffnanomembran ( <i>Carbon nanomembrane</i> )                              |
| CNT            | Kohlenstoffnanoröhrchen ( <i>Carbon nanotube</i> )                                 |
| cryo-TEM       | Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie                                        |
| d (NMR-Daten)  | Dublett                                                                            |
| DC             | Dünnschichtchromatographie                                                         |
| DCC            | Dicyclohexylcarbodiimid                                                            |
| DCM            | Dichlormethan                                                                      |
| DLS            | Dynamische Lichtstreuung ( <i>Dynamic Light Scattering</i> )                       |
| DMAP           | N,N-Dimethylamino-4-pyridin                                                        |
| DNA            | Desoxyribonukleinsäure ( <i>Desoxyribonucleic Acid</i> )                           |
| DMF            | N,N-Dimethylformamid                                                               |
| DOSY           | Diffusion Ordered Spectroscopy                                                     |
| DP             | Polymerisationsgrad ( <i>Degree of Polymerization</i> )                            |
| DRS            | Dielektrische Relaxationsspektroskopie                                             |
| DSC            | Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )      |
| EELS           | Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> ) |
| FD             | Feld-Desorption                                                                    |
| FET            | Feldeffekttransistor                                                               |
| GNR            | Graphennanostreifen ( <i>Graphene Nanoribbon</i> )                                 |
| GPC            | Gelpermeationschromatographie                                                      |
| h              | Stunden                                                                            |
| HBC            | Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen                                                |
| HIM            | Heliumionen-Mikroskopie                                                            |

---

|                      |                                                                                                               |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HLB                  | <i>Hydrophilic lipophilic balance</i>                                                                         |
| HOPG                 | Hoch orientierter pyrolytischer Graphit ( <i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> )                          |
| HPB                  | Hexaphenylbenzol                                                                                              |
| HPLC                 | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ( <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )                    |
| HR-TEM               | Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ) |
| HV                   | Hochvakuum                                                                                                    |
| ICP-OES              | Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy                                                      |
| ITO                  | Indium-Zinnoxid ( <i>Indium Tin Oxide</i> )                                                                   |
| J (NMR-Spektrum)     | Kopplungskonstante/ Hz                                                                                        |
| kJ                   | Kilojoule                                                                                                     |
| LEED                 | Niederenergetische Elektronenbeugung ( <i>Low energy electron diffraction</i> )                               |
| M                    | Molare Masse                                                                                                  |
| M <sub>n</sub>       | Molekulargewicht (Zahlenmittel)                                                                               |
| M <sub>w</sub>       | Molekulargewicht (Gewichtsmittel)                                                                             |
| m/z (Massenspektrum) | Masse pro Ladung                                                                                              |
| MALDI-TOF            | <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight</i>                                           |
| MAXS                 | <i>Multi-angle x-ray scattering</i>                                                                           |
| min                  | Minuten                                                                                                       |
| MS                   | Massenspektrometrie                                                                                           |
| N                    | Äquivalentkonzentration                                                                                       |
| nm                   | Nanometer                                                                                                     |
| NMR                  | Kernresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )                                               |
| PB- <i>b</i> -PV4P   | Polybutadien- <i>block</i> -Poly(vinyl-4-pyridin)                                                             |
| PDI                  | Polydispersität                                                                                               |
| PEG                  | Polyethylenglycol                                                                                             |
| PEO                  | Polyethylenoxid                                                                                               |
| PHT                  | Poly(3-hexylthiophen)                                                                                         |
| POM                  | Polarisationsmikroskopie ( <i>Polarized Optical Microscopy</i> )                                              |
| ppm                  | parts per million                                                                                             |
| PS                   | Polystyrol                                                                                                    |
| PS- <i>b</i> -PAA    | Polystyrol- <i>block</i> -Polyacrylsäure ( <i>Polystyrene-block-Poly acrylic acid</i> )                       |
| PCL- <i>b</i> -PEO   | Polycaprolacton- <i>block</i> -Poly(ethylenoxid)                                                              |

---

|                |                                                                                 |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| q (NMR-Daten)  | Quartett                                                                        |
| R <sub>h</sub> | Hydrodynamischer Radius                                                         |
| RI             | Brechungsindex ( <i>Refractive Index</i> )                                      |
| RNA            | Ribonukleinsäure ( <i>Ribonucleic Acid</i> )                                    |
| RT             | Raumtemperatur                                                                  |
| s (NMR-Daten)  | Singulett                                                                       |
| SAM            | Selbstorganisierte Monolagen ( <i>Self-Assembled Monolayers</i> )               |
| SAXS           | Kleinwinkelröntgenstreuung ( <i>Small-Angle X-ray Scattering</i> )              |
| SANS           | Kleinwinkelneutronenstreuung ( <i>Small-Angle neutron Scattering</i> )          |
| SDS            | Natriumdodecylsulfat ( <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> )                          |
| SEM            | Rasterelektronenmikroskopie ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )             |
| SLS            | Statische Lichtstreuung ( <i>Static Light Scattering</i> )                      |
| STM            | Rastertunnelmikroskopie ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> )                |
| t              | Zeit                                                                            |
| t (NMR-Daten)  | Triplett                                                                        |
| TCB            | 1,2,4-Trichlorbenzol                                                            |
| TCNQ           | 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan ( <i>Tetracyanoquinodimethane</i> )             |
| TEM            | Transmissionselektronenmikroskopie                                              |
| TFA            | Trifluoressigsäure                                                              |
| T <sub>g</sub> | Glaspunkt ( <i>Glass Transition</i> )                                           |
| TGA            | Thermogravimetrische Analyse ( <i>Thermogravimetical analysis</i> )             |
| THF            | Tetrahydrofuran                                                                 |
| TMS            | Trimethylsilyl (Schutzgruppe)                                                   |
| UHV            | Ultrahochvakuum                                                                 |
| UV-VIS         | Ultraviolett-Visible                                                            |
| WAXS           | Weitwinkelröntgenstreuung ( <i>Wide Angle X-Ray Scattering</i> )                |
| XPS            | Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ) |
| z. B.          | zum Beispiel                                                                    |
| δ              | chemische Verschiebung [ppm]                                                    |

---

## Abkürzungsverzeichnis: Lichtstreuung

|           |                                                                     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|
| $A_2$     | Zweiter Virialkoeffizient                                           |
| $c$       | Konzentration                                                       |
| $c^*$     | Überlappungskonzentration (verdünnt – halbverdünnt)                 |
| $C_{vv}$  | Normalisierte Feldkorrelationsfunktion für die Translation          |
| $C_{or}$  | Normalisierte Feldkorrelationsfunktion für die Orientierungsdynamik |
| $D$       | Diffusionskoeffizient                                               |
| $D_{Rot}$ | Rotationsdiffusion [ $s^{-1}$ ]                                     |
| $d$       | Durchmesser [nm]                                                    |
| $f$       | fast                                                                |
| $g^{(1)}$ | elektrisches Feld                                                   |
| $g^{(2)}$ | Intensität der Streustrahlung                                       |
| $H$       | Horizontal polarisiertes Licht                                      |
| $H$       | Konstante in der Lichtstreugleichung                                |
| $h$       | Höhe des Zylinders                                                  |
| $I$       | Intensität der Streustrahlung                                       |
| $k_B$     | Boltzmann-Konstante: $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K                      |
| $L$       | Partikelkonturlänge                                                 |
| $l_k$     | Kuhn-Länge                                                          |
| $l_p$     | Persistenz-Länge                                                    |
| $M/L$     | Masse/Länge                                                         |
| $M_w$     | Gewichtsmittlere molare Masse                                       |
| $N_A$     | Avogadro-Zahl                                                       |
| $n$       | Brechungsindex                                                      |
| $P(q)$    | Formfaktor                                                          |
| $q$       | Streuvektor                                                         |
| $R_g$     | Gyrationsradius                                                     |
| $R_h$     | Hydrodynamischer Radius                                             |
| $R_{vv}$  | Normierte Intensität                                                |
| $r$       | Radius des Zylinders                                                |
| $s$       | slow                                                                |
| $T$       | Temperatur                                                          |
| $t$       | Zeit                                                                |
| $V$       | Volumen des Zylinders                                               |

---

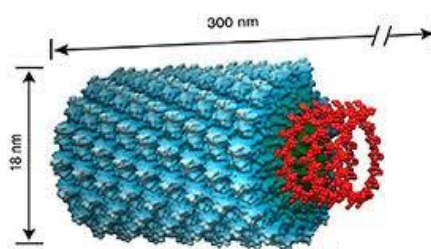
|           |                              |
|-----------|------------------------------|
| $V$       | Vertikal polarisiertes Licht |
| $dn/dc$   | Brechungsinkrement           |
| $\Gamma$  | Relaxationsrate              |
| $\xi$     | Korrelationslänge            |
| $\eta$    | Viskosität                   |
| $\lambda$ | Wellenlänge des Lichtstrahls |
| $\pi$     | Kreiszahl                    |
| $\rho$    | Dichte                       |
| $\theta$  | Streuwinkel                  |
| $\tau$    | Korrelationszeit             |

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Der Trend hin zu kleineren und schnelleren Geräten führt zu neuen Herausforderungen in der Forschung. Auf dem Weg zu immer komplexeren Systemen auf kleinstem Raum ist ein Zusammenspiel von verschiedenen Disziplinen wie Physik, Biologie, Chemie und Materialwissenschaften notwendig. Es stellen sich Fragen: Wie wird Materie komplex? Wie können sich Atome zu einem Organismus anordnen? Wie kann die Anordnung der Moleküle gesteuert werden, dass Materialien mit einer Funktion entstehen?

Zur Beantwortung dieser Fragen tritt der Begriff der Selbstorganisation in den Vordergrund. Die Selbstorganisation kann als Teilgebiet der supramolekularen Chemie gesehen werden. Den Begriff der supramolekularen Chemie führte *Jean-Marie Lehn*<sup>1-3</sup> ein. Neben *Pedersen*<sup>4</sup> und *Cram*<sup>5</sup> wurde er 1987 mit dem Nobelpreis für Chemie für Beiträge zu der supramolekularen Chemie ausgezeichnet.

Die Selbstorganisation wird als Hilfsmittel genutzt, um definierte Überstrukturen aufzubauen<sup>6,7</sup>. Bei dieser Strategie ordnen sich relativ kleine Moleküle zu organisierten Überstrukturen im Nanometer- bis Mikrometerbereich an. Beispiele aus der Natur, bei denen definierte Überstrukturen auftreten, sind die Proteinfaltung, die DNA-Doppelhelix, die Zellmembranen aus Phospholipiden<sup>8</sup> und der Tabakmosaikvirus<sup>9</sup>.



**Abbildung 1-1:** Schema für den Tabakmosaikvirus. Die einsträngig spiralförmige Ribonukleinsäure (in rot dargestellt) ist von einer Proteinhülle (in blau dargestellt) umgeben.

Der Tabakmosaikvirus bildet sich durch Selbstorganisation von Proteinen und einem RNA-Strang. Dabei ordnen sich die Proteine in der Form einer Helix an. Im Inneren liegt ein einzelner RNA-Strang, der ebenfalls helikal aufgewunden ist (Abbildung 1-1). Der Tabakmosaikvirus stellt das biologische System dar, an dem die meisten Studien zur Selbstorganisation unternommen worden sind. *Percec et al.* nahmen diesen Virus als Modellsystem und synthetisierten Moleküle mit Kronenethern, Oligoethylenoxideinheiten und *H-Brücken-Bindungen* bildenden Teilen. Diese Moleküle ordneten sich zu zylindrischen Überstrukturen an, die der Selbstorganisation der Proteine im Tabakmosaikvirus ähneln<sup>10,11</sup>. *Eisenberg et al.* bauten mit verschiedenen Blockcopolymeren sphärische und zylinderförmige Mizellen oder Vesikel in Lösung und in der festen Phase auf<sup>12</sup>.

Trotz des großen Fortschritts, der bisher in der Selbstorganisation gemacht wurde, bleibt es immer noch eine große Herausforderung, die Prinzipien der Selbstorganisation von Einzelmolekülen zu verstehen, um damit gezielt die Eigenschaften erzeugen und steuern zu können. Dabei ist die Natur der Arbeit des Wissenschaftlers im Labor weit überlegen.

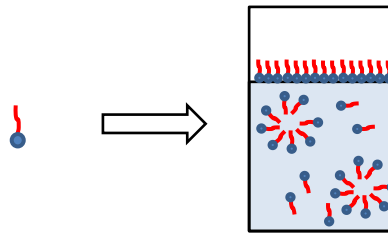
*Whitesides* postulierte: „*Nature's mechanisms are much more complex and much more highly evolved than the self-assembly currently used in laboratories. The ultimate goal is to look at these mechanisms, abstract the principles from them, and then embed those principles in non-biological systems to make functional, very sophisticated small machines*“<sup>13</sup>.

## 1.1 Selbstorganisation

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Selbstorganisation vorgestellt, und es wird auf theoretische Betrachtungen der Selbstorganisation eingegangen. Desweiteren werden Analysemethoden in Lösung, an der Oberfläche, in der festen Phase und an der Flüssig/Fest-Grenzfläche präsentiert. Abschließend wird die Bedeutung der Selbstorganisation anhand von einigen Beispielen verdeutlicht.

### 1.1.1 Definition und Prinzipien

Seitdem bekannt ist, dass die Eigenschaften vieler Materialien nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Selbstorganisation der Moleküle abhängen, beschäftigen sich viele Naturwissenschaftler aus verschiedenen Forschungsgebieten mit der Strukturierung von Materialien durch Selbstorganisation<sup>14</sup>. Unter der Selbstorganisation versteht man die Bildung von definierten Überstrukturen aus kleinen (atomaren/molekularen) oder großen (makroskopischen) Bausteinen ohne das Einwirken einer äußeren Quelle durch nicht-kovalente Kräfte<sup>15</sup>. Eine der Haupttriebkraft für die Selbstorganisation ist die Amphiphilie<sup>16</sup>. Das Wort „Amphiphilie“ ist – eine Verschmelzung der griechischen Wörter *amphi* (beide) und *philos* (liebend) – eine Eigenschaft von Molekülen, die sowohl aus einem polaren Block (geladen oder ungeladen) und einem unpolaren Block bestehen. Amphiphile können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare (polymere) Verbindungen sein. Bei niedermolekularen Verbindungen spricht man auch von Tensiden oder waschaktiven Substanzen. Hochmolekulare amphiphile Verbindungen können Blockcopolymere, Kammpolymere, statistische Copolymere, Gradientcopolymere, Sternpolymere oder auch Dendrimere sein<sup>17,18</sup>. Diese Moleküle neigen dazu, abstoßende Wechselwirkungen in wässrigen Lösungen zu minimieren, indem der hydrophile („wasserliebenden“) Block nach außen zeigt und den innenliegenden hydrophoben („wasserabstoßenden“) Block nach außen hin abschirmt. Es kommt zur Mikrophasenseparation<sup>19</sup>. Dadurch bilden sich Mizellen, in denen der hydrophobe, innenliegende Teil der Mizelle als Kern und der hydrophile Teil, der nach außen zeigt, als Schale bezeichnet wird (Abbildung 1-2).



**Abbildung 1-2:** Schema für Mizellen in wässriger Lösung. Der hydrophile Teil (blauer Kreis) des Amphiphils zeigt nach außen und bildet die Schale der Mizelle. Der hydrophobe Block (roter Linie) liegt innen und stellt den Kern dar.

Ein Maß für die Stärke der Abstoßung des hydrophilen und hydrophoben Blocks sind die *Flory-Huggins-Wechselwirkungs-Parameter*<sup>20</sup>.

Die abstoßenden und anziehenden Kräfte zwischen den Blöcken beruhen auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen: *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*, *H-Brücken-Bindungen*,  *$\pi\pi$ -Wechselwirkungen*, *Coulomb-Wechselwirkungen*. *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* sind attraktive Wechselwirkungen zwischen neutralen Molekülen, die durch induzierte und vorhandene permanente Dipole verursacht werden. Sie nehmen mit der 6. Potenz des Molekülabstandes ab, und sie haben eine um eine Größenordnung schwächere Bindungsenergie als die *H-Brücken-Bindungen*. *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* sind kleiner als  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . *H-Brücken-Bindungen* haben mit  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine um eine Größenordnung größere Bindungsenergie als die *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*.  *$\pi\pi$ -Wechselwirkungen* liegen nahezu im gleichen Größenbereich wie die *H-Brücken-Bindungen*, wobei die Bindungsenergie von  *$\pi\pi$ -Wechselwirkungen* etwas kleiner als  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist<sup>21</sup>. *Coulomb-Wechselwirkungen* haben eine Bindungsenergie von  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Vergleich dazu hat eine kovalente Bindung normalerweise eine homolytische Bindungsdissoziationsenergie von  $100 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Aufgrund dieser Wechselwirkungen tritt Selbstorganisation in Lösung, an der Oberfläche, in der festen Phase und an der Flüssig/Fest-Grenzfläche auf. Darauf wird in Kapitel 1.1.3 – 1.1.6 näher eingegangen. Die Form und die Größe der Überstrukturen hängen vom polaren und unpolaren Block, der Konzentration, der Temperatur, der Zusammensetzung des polaren und unpolaren Blocks und dem Lösungsmittel ab. Im folgenden Kapitel werden theoretische Konzepte zur Selbstorganisation vorgestellt.

### 1.1.2 Theoretische Betrachtungen

Da die Selbstorganisation noch nicht verstanden ist, sind die Vorhersage und die Kontrolle der Selbstorganisation schwierig. Trotzdem gibt es eine Vielzahl von Theorien, die versuchen, die Selbstorganisation möglichst genau zu beschreiben. Mit thermodynamischen Parametern können Kräfte zwischen den Molekülen in der Mizelle und Kräfte zwischen den Mizellen mit der *Scaling*

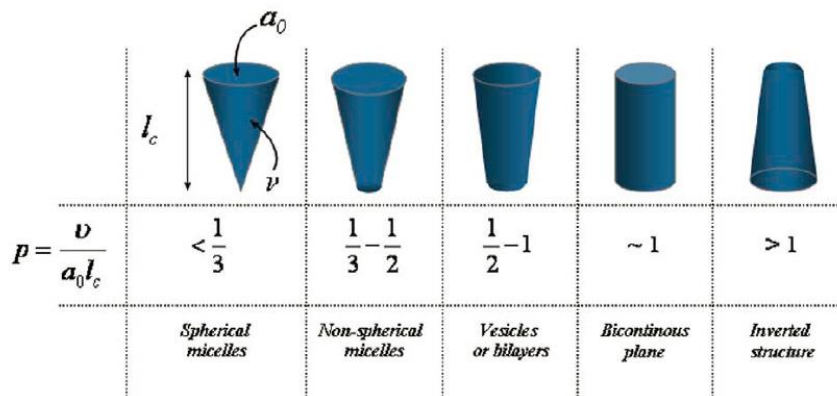
theory von DeGennes<sup>22</sup> und der *Self consistent mean-field theory* nach Noolandi<sup>23</sup>, Hong und Leibler vorausgesagt werden.

Mit dem Modell von Israelachvili<sup>24</sup>, das streng genommen nur für niedermolekulare Tenside gilt, kann über geometrische Betrachtungen die Anordnung der Moleküle in den Mizellen in Abhängigkeit von der Form des Moleküls vorher bestimmt werden. Eisenberg und Discher haben das Konzept von Israelachvili auf Polymere ausgeweitet<sup>25</sup>. In diesem Konzept wird der Packungsparameter  $p$  mit der folgenden Gleichung definiert.

$$p = v/(la) \quad (1.1)$$

$a$  ist die Oberfläche der Kopfgruppe,  $v$  ist das Volumen der Alkylketten und  $l$  ist die Länge der Alkylkette.

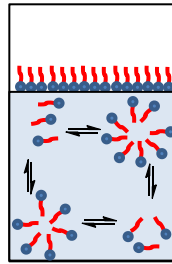
Für  $0 < p < 1/3$  werden sphärische Mizellen und für  $1/3 < p < 1/2$  wurmförmliche Überstrukturen vorausgesagt, Vesikel werden geformt für  $1/2 < p < 1$  und invertierte Überstrukturen werden für  $p > 1$  erwartet (Abbildung 1-3).



**Abbildung 1-3:** Beziehung zwischen der Form des Tensids und der vorhergesagten Morphologie der Aggregate<sup>26,27</sup>.

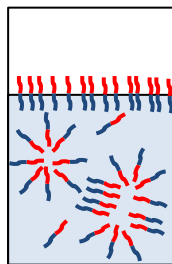
Neben der Beschreibung der Anordnung der Moleküle in den Mizellen wird auch der Mechanismus, wie sich die Mizellen bilden, betrachtet. Die Bildung von Mizellen aus niedermolekularen Tensiden besteht gemäß dem Aniansson-Wall-Modell aus zwei Prozessen<sup>28</sup>. Der erste Prozess sagt schrittweisen Austausch von Unimeren zwischen Mizellen und der Lösung vorher. Der zweite Prozess ist viel langsamer und führt zur Bildung und dem Bruch von Mizellen. Nach theoretischen Berechnungen von Halperin und Alexander, die experimentell ermittelte Daten bearbeiteten, kann das Aniansson-Wall-Modell auf hochmolekulare Systeme angewendet werden<sup>29</sup>.

Der erste Prozess im *Aniansson-Wall-Modell* ist entscheidend dafür, ob sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt oder nicht. Aus der Literatur ist bekannt, dass niedermolekulare Amphiphile Mizellen bilden, in denen ein dynamischer Austausch zwischen den freien Tensiden und den Tensiden in den Mizellen innerhalb von Millisekunden erfolgt. Die Morphologie der Aggregate ist thermodynamisch kontrolliert<sup>30</sup>. Es liegt ein Gleichgewicht zwischen Unimeren und Mizellen vor (Abbildung 1-4).



**Abbildung 1-4:** Schematische Darstellung für niedermolekulare Amphiphile im Gleichgewicht. Die Kopfgruppe des Tensids ist blau und die Schwanzgruppe des Tensids ist rot dargestellt.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Amphiphilen ist die Mobilität von hochmolekularen Amphiphilen meistens viel geringer<sup>31</sup>. Amphiphile, hochmolekulare Moleküle ordnen sich je nach der molekularen Struktur zu Mizellen an, die entweder in einem dynamischen Gleichgewicht oder in einem Nichtgleichgewicht (Abbildung 1-5) stehen. Eine Unterscheidung zwischen Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht ist nicht immer möglich, da es von der Messskala abhängt, ob die Aggregate als dynamisch oder als eingefroren betrachtet werden<sup>32</sup>.



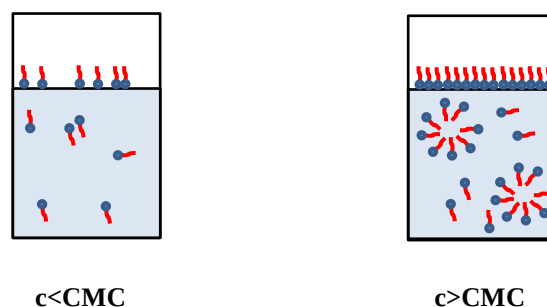
**Abbildung 1-5:** Schematische Darstellung für hochmolekulare Amphiphile im Nichtgleichgewicht. Der hydrophile Teil ist blau dargestellt. Der hydrophobe Teil ist rot angefärbt.

Nichtgleichgewichte treten vor allem dann auf, wenn die amphiphilen Moleküle aus einem Block bestehen, dessen Glaspunkt  $T_g$  höher als die Messtemperatur liegt wie z. B. in Poly(styrol) oder Poly(methylmethacrylat). Dann bilden sich in Wasser Mizellen aus einem glasartigen Kern. Der Unimeraustausch erfolgt sehr langsam. Er kann so langsam sein, dass die Mizellen als vollkommen „eingefroren“ bezeichnet werden. Man spricht von sogenannten *frozen micelles*<sup>33,34</sup>. Es liegt kein thermodynamisches Gleichgewicht vor, und es können verschiedene Formen und Größen der Mizellen

aufzutreten. Eine Vorhersage oder eine Kontrolle der Selbstorganisation ist bei einem Nichtgleichgewicht nicht möglich. *Frozen micelles* treten nicht nur bei einem hydrophoben Block mit niedrigem  $T_g$  auf, sondern auch, wenn  $T_g$  viel niedriger liegt als die Messtemperatur. Grund hierfür ist die sehr schlechte Löslichkeit des hydrophoben Blocks in Wasser, die die Aggregate „einfrieren“ lässt<sup>32</sup>. Neben den genannten Faktoren sind auch die Probenpräparation<sup>31</sup> und die Länge des hydrophoben Blocks für die Dynamik von Bedeutung<sup>32</sup>. Zur Untersuchung der Dynamik des Kettenaustauschs werden Fluoreszenzmessungen<sup>35</sup>, Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit<sup>36</sup> und theoretische Berechnungen<sup>37</sup> durchgeführt.

### 1.1.3 Selbstorganisation in Lösung

Die Selbstorganisation führt in Lösung zu kugelförmigen<sup>38</sup> oder zylindrischen<sup>39</sup> Mizellen<sup>40,41</sup> oder Vesikeln<sup>25,42,43</sup>. Die Mizellen können durch Auflösen eines Amphiphils in einem Lösungsmittel, in dem der eine Block löslich ist und der andere nicht, hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Amphiphil in einem Lösungsmittel, in dem beide Blöcke löslich sind, zu lösen. Anschließend wird dann ein zweites Lösungsmittel, das nur einen der beiden Blöcke im Amphiphil löst, zugegeben. Danach kann dann das erste Lösungsmittel destillativ oder durch Dialyse entfernt werden, und es werden Mizellen in Lösung erhalten. Dabei können zwei Bereiche unterschieden werden. Bei Konzentrationen kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) treten nur einzelne Moleküle, Unimere auf. Bei Konzentrationen, oberhalb der CMC sind Mizellen in der Lösung vorhanden (Abbildung 1-6). Die CMC kann durch Lichtstreuung (*static light scattering*, SLS, *dynamic light scattering*, DLS), Kleinwinkelröntgenstreuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS), Oberflächen- und Grenzflächenspannung, UV-Vis-Absorptions-Spektroskopie, elektrische Leitfähigkeit und die Messung des osmotischen Drucks bestimmt werden. In allen Messmethoden wird eine deutliche Veränderung der Messgröße beim Erreichen der CMC gemessen.



**Abbildung 1-6:** Darstellung einer Lösung mit einer Konzentration unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der CMC.

Die Größe und Form der Mizellen in Lösung kann durch kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (*cryo-TEM*) und statische und dynamische Lichtstreuung (SLS

und DLS) bestimmt werden. Zur Untersuchung von Mizellen in wässriger Lösung kann kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (*cryo-TEM*) genutzt werden. Hierbei werden einige Tropfen der wässrigen Lösung auf ein Kupfergitter gegeben und in flüssigem Ethan eingefroren. Anschließend wird die Probe mit TEM untersucht. Bei *cryo-TEM* wird sichergestellt, dass die Überstruktur, die beobachtet wird, auch tatsächlich der in Lösung entspricht. Trocknungseffekte, die bei anderer Probenvorbereitung auftreten, können ausgeschlossen werden. Mit der Lichtstreuung kann durch Analyse des gestreuten Lichts die Größe und Form der Mizellen bestimmt werden.

Außerdem können bei hoher Konzentration rheologische Untersuchungen durchgeführt werden, die zeigen, ob ein gelartiges Verhalten vorliegt. In Gelen bilden das Lösungsmittel und das Amphiphil ein zusammenhängendes System mit Hohlraumstruktur. Die Mizellbildung und die Änderung der Teilchengometrie spiegeln sich im Fließverhalten wider.

#### 1.1.4 Selbstorganisation auf der Oberfläche

Um die Moleküle geordnet auf die Oberflächen aufzubringen, gibt es verschiedene Methoden. Mit der *Langmuir-Blodgett-Filmwaage*<sup>44</sup>, durch *Surface-lowering*, durch *Spin-coating* (Schleuderbeschichtung), *Drop-casting* (Auftropfen) oder *Dip-coating* (Tauchbeschichtung) können Moleküle auf die Oberfläche abgeschieden werden. Man kann Monolagen und mehrere Lagen auf ein Substrat aufbringen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, wie Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert werden können.

Moleküle ohne Ankergruppen werden an Oberflächen adsorbiert. An der Oberfläche wirken hier nur nicht-kovalente Wechselwirkungen. Diese Art der Adsorption wird als Physisorption bezeichnet. Sie ist reversibel. Der zur Adsorption entgegengesetzte Prozess wird Desorption genannt.

Moleküle mit Ankergruppen wie z. B. Thiolen, können durch Chemisorption auf die Oberfläche z. B. Gold aufgebracht werden. Hierbei treten definierte chemische Bindungen auf. Es können selbstorganisierte Monolagen (*Self-assembled monolayers* SAMs)<sup>45,46</sup> entstehen. Im Gegensatz zur Physisorption ist die Chemisorption nicht reversibel, und sie verläuft ausschließlich in Richtung der Bildung der Verbindung, die an die Oberfläche gebunden ist<sup>47</sup>.

Die adsorbierten Schichten auf den Substraten können mit Atomkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM), Kleinwinkelröntgenstreuung (*Small Angle X-ray Scattering*, SAXS) und Kleinwinkelneutronenstreuung (*Small Angle Neutron Scattering*, SANS), Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), TEM, Helium-Ionen-Mikroskopie (HIM), Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) untersucht werden. Die Rastertunnelmikroskopie dient zur Visualisierung der Selbstorganisation an Oberflächen im Ultrahochvakuum<sup>48</sup> und an der Luft/Fest-Grenzfläche. Dabei fährt eine metallische Spitze die Oberfläche ab. Zwischen der Spitze und der Oberfläche wird eine Spannung angelegt, was dazu führt,

dass ein Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Oberfläche fließt. Aufgrund dieses Tunnelstroms können Aussagen über die Topographie und die Oberflächeneigenschaften gemacht werden.

### 1.1.5 Selbstorganisation in der festen Phase

Im festen Zustand kann ebenfalls Selbstorganisation auftreten. Im Zuge dieser Arbeit soll sich nur auf das flüssigkristalline Verhalten in der festen Phase beschränkt werden. Flüssigkristalle, sogenannte Mesophasen haben Fließeigenschaften wie Flüssigkeiten, und die Moleküle haben eine Orientierung und Ordnung wie Kristalle. Die Strukturen lassen sich zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten einordnen. Bei thermotropen Flüssigkristallen tritt der flüssigkristalline Zustand durch Temperaturänderung auf, wohingegen bei lyotropen Flüssigkristallen dies primär durch das Lösungsmittel hervorgerufen wird. Die Charakterisierung von Flüssigkristallen erfolgt mit Polarisationsmikroskopie (*Polarized Optical Microscopy*, POM), Dynamischer Differenzkalorimetrie (*Dynamic Scanning Calorimetry*, DSC), 2D-Weitwinkelröntgenstreuung (*2D-Wide Angle X-ray Scattering*, 2D-WAXS) und Festkörper-NMR-Spektroskopie.

### 1.1.6 Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche

Neben der Untersuchung der Selbstorganisation von organischen Molekülen in Lösung, auf Oberflächen und in der festen Phase, kann die Selbstorganisation auch an der Flüssig/Fest-Grenzfläche bestimmt werden.

Durch Einstellen der Größe und Form der Moleküle können an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zweidimensionale Strukturen maßgeschneidert werden (*two-dimensional crystal engineering*)<sup>49,50</sup>. Die Adsorption der Moleküle erfolgt über Physisorption. Im Gegensatz zu der Adsorption von Thiolen, die durch Chemisorption an der Goldoberfläche adsorbieren (1.1.4), werden die Moleküle nur durch schwache reversible Kräfte auf der Oberfläche adsorbiert. Die flüssige Phase bildet ein Reservoir von gelösten Molekülen, die auf das Substrat diffundieren, adsorbiert werden, lateral diffundieren und desorbieren können. Aufgrund dieses dynamischen Prozesses können Defekte repariert werden (Selbstheilungsprozess). Es kommt zu *Ostwald-Reifung*, das heißt, dass die großen Bereiche auf Kosten der kleinen Bereiche wachsen<sup>51</sup>. Die physisorbierten Moleküle können durch die Rastertunnelmikroskopie sichtbar gemacht werden<sup>52</sup>.

### 1.1.7 Anwendungen

Die Selbstorganisation von Molekülen findet sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung Anwendung. Im Folgenden soll anhand von drei Beispielen: Emulsionen, elektronische Bauteile (*devices*) und Wirkstoffverabreichung (*drug delivery*) aufgezeigt werden, inwiefern die Selbstorganisation von Molekülen genutzt wird.

### 1.1.7.1 Emulsionen

Die Eigenschaft Überstrukturen zu bilden, ist für Anwendungen in der Industrie, wo Amphiphile als Dispergiermittel für Pigmente in Lacken und Detergentien in Waschmitteln genutzt werden, wichtig<sup>53</sup>. Desweiteren werden Emulgatoren (hochmolekular vs. niedermolekular) in Emulsionen zur Synthese von organischen und anorganischen Nanopartikeln verwendet.

Je nach der Struktur des Amphiphils kann das Molekül entweder eine Öl-in-Wasser-Emulsion oder eine Wasser-in-Öl-Emulsion bilden. Vorhersagen, welche Emulsion gebildet wird, kann mit der *Hydrophilic lipophilic balance* (HLB-Wert) nach *Griffin* nach folgender Formel berechnet werden<sup>47</sup>:

$$\text{HLB} = 20 \cdot \left( 1 - \frac{M_{\text{hydrophob}}}{M_{\text{gesamt}}} \right) \quad (1.2)$$

In dieser Gleichung stellt  $M_{\text{hydrophob}}$  die molare Masse des hydrophoben Blocks und  $M_{\text{gesamt}}$  die molare Masse des gesamten Moleküls dar.

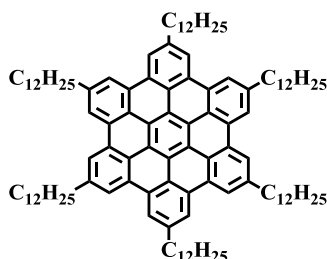
Dafür wird die molare Masse des hydrophoben Teils in das Verhältnis zur molaren Masse des gesamten Moleküls gesetzt. Dieser Wert wird in die oben dargestellte Gleichung eingesetzt. Den amphiphilen Molekülen können Zahlenwerte zwischen 0 und 20 zugeordnet werden. Mit diesem Wert kann vorausgesagt werden, ob das Amphiphil wasserlöslich ist. Außerdem kann bestimmt werden, ob sich Wasser-in-Öl-Emulsionen oder Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden. Bei Werten zwischen 3 und 8 bilden sich Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei Werten zwischen 8 und 13 entstehen Öl-in-Wasser-Emulsionen.

Organische Nanopartikel können durch die klassische Emulsionspolymerisation hergestellt werden<sup>54</sup>. Neben der klassischen Emulsionspolymerisation können beispielsweise inverse Mizellen auch als Templat für anorganische Nanopartikel dienen. Unter inversen Mizellen versteht man Mizellen, in denen nicht wie oben angegeben, der hydrophile Teil nach außen zeigt und der hydrophobe Teil nach innen, sondern in inversen Mizellen zeigt der hydrophile Teil nach innen und der hydrophobe Teil nach außen. In diesen Mizellen aus Polybutadien-*block*-Poly(vinyl-4-pyridin) (PB-*b*-PV4P) wurden von *Klingelhöfer et al.* Palladium-Nanopartikel hergestellt, die dann für Palladium-katalysierte *Heck-Reaktionen* Verwendung fanden. Die in PB-*b*-PV4P eingebetteten Palladium-Nanopartikel hatten die gleiche Reaktivität wie niedermolekulare Palladium-Komplexe, die normalerweise für *Heck-Reaktionen* eingesetzt werden. Die Hybridmaterialien haben aber eine deutlich höhere Stabilität.<sup>55</sup>. Neben dem genannten Verfahren wurden auch in unserer Gruppe in einer inversen Emulsion anorganische Nanopartikel hergestellt. Diese Partikel waren durch eine inverse Mizelle stabilisiert. Mit

dieser hydrophoben Hülle konnten die Partikel in eine hydrophobe Polymermatrix eingebettet werden<sup>56</sup>.

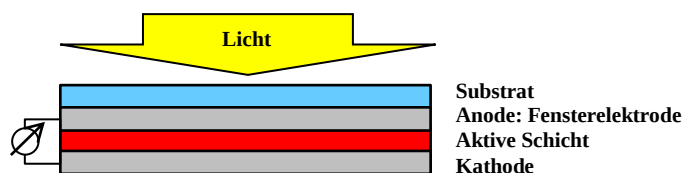
#### 1.1.7.2 Elektronische Geräte

Hexa-*peri*-hexa-benzocoronen mit Alkylketten bildet kolumnare Strukturen (Abbildung 1-7), die durch die  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen HBCs und die Nanophasenseparation zwischen dem harten Kern und der weichen Hülle verursacht werden<sup>57,58</sup>. Die so erhaltenen Kolumnen ermöglichen einen hohen Ladungstransfer<sup>59,60</sup>, der in Feldeffekttransistoren genutzt werden kann<sup>61,62</sup>.



**Abbildung 1-7:** Strukturformel von HBC mit sechs Dodecylketten<sup>57</sup>.

Wie bereits bei der Beschreibung der Selbstorganisation an der Oberfläche erwähnt, werden bei der Adsorption von [1,1'-Biphenyl]-4-thiol auf Gold SAMs erhalten. Elektronenbestrahlung und Pyrolyse resultierten in nanokristallinem Graphen, das Anwendung als transparente Fensterelektrode (*window electrode*) in Solarzellen findet<sup>63</sup>. In Solarzellen wird Sonnenenergie in elektrische Energie umgewandelt. Eine Solarzelle besteht aus einem lichtdurchlässigen Substrat, einer Anode, einer aktiven Schicht aus Donor und Akzeptor und einer Kathode (Abbildung 1-8). Trifft Licht auf die aktive Schicht wird ein Elektron-Loch-Paar (Exciton) erzeugt. Das Loch wandert zur Anode (negative Elektrode) und das Elektron zur Kathode (positive Elektrode). Aufgrund dieser Ladungstrennung kann eine Spannung zwischen den beiden Elektroden gemessen werden. Dadurch kann ein Strom zwischen den beiden Elektroden fließen.

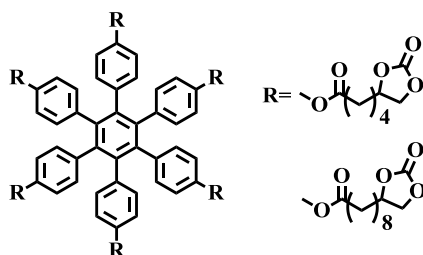


**Abbildung 1-8:** Schematischer Aufbau einer Solarzelle.

Je stärker die Beleuchtung ist, umso mehr Elektronen-Loch-Paare können erzeugt werden und umso größer ist die Stromstärke. Damit möglichst viel Licht auf die aktive Schicht gelangt, muss das Substrat lichtdurchlässig sein. Bisher wurde hierfür Indium-Zinnoxid (*indium tin oxide*, ITO)

verwendet. Aufgrund des begrenzten Vorkommens von Indium wird nach alternativen Materialien gesucht. Hierfür kann Graphen aufgrund seiner hohen Transparenz verwendet werden<sup>64</sup>.

Desweiteren wurde untersucht, inwieweit Amphiphile aus HPB und Ethylencarbonat als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien in Frage kommen. Da sich eine Mischung aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat als Elektrolyt in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien bewährt hat, wurden in HPB Ethylencarbonat-Einheiten eingebaut<sup>65</sup>.



**Abbildung 1-9:** Strukturformel von HPB mit sechs Ethylencarbonateinheiten, die über einen C<sub>4</sub> bzw. C<sub>8</sub>-Abstandshalter mit Hexaphenylbenzol verknüpft sind<sup>65</sup>.

Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einer negativen Elektrode aus Graphit und einer positiven Elektrode aus LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Ni, Zn). Zwischen den beiden Elektroden ist ein flüssiger oder polymerer, organischer Elektrolyt und das Leitsalz (LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Beim Entladen fließen Lithium-Ionen von der negativen zur positiven Elektrode durch den Elektrolyten. Die Elektronen wandern ebenfalls von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode allerdings nicht durch den Elektrolyten sondern durch den externen Stromkreis. Beim Laden läuft der Prozess in der entgegengesetzten Richtung ab<sup>66</sup>.

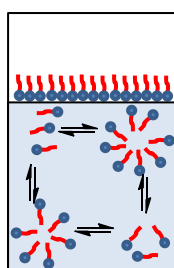
#### 1.1.7.3 Wirkstoffverabreichung (*drug delivery*)

Die Selbstorganisation wird auch verwendet, um Medikamente im Inneren der Mizellen oder der Vesikel einzulagern und diese dann gezielt zu den Organen im Körper zu transportieren, an denen das Medikament wirken soll. Vesikel bestehen aus Amphiphilen, die aus einer sphärischen Doppelschicht (Vgl. Aufbau Zellmembran) bestehen. Beispielweise stellten *Choucair et al.* Vesikel aus PS<sub>310</sub>-*b*-PAA<sub>36</sub> her und lagerten im Inneren der Vesikel Doxorubicin, ein schwaches Amin, das in der Krebstherapie eingesetzt wird, ein. Die Einlagerung von Doxorubicin war durch pH-Änderung möglich. Die Freisetzung des Medikaments erfolgte durch Zugabe von Dioxan, einem Weichmacher<sup>67</sup>. Die Einlagerung von hydrophoben Molekülen wie zum Beispiel Benzo[*a*]pyren oder dem Cell-Tracker CM-DiI (DiI) konnte in Mizellen aus Polycaprolacton-*block*-Poly(ethylenoxid) (PCL-*b*-PEO) erreicht werden<sup>68</sup>.

## 1.2 Motivation und Zielsetzung

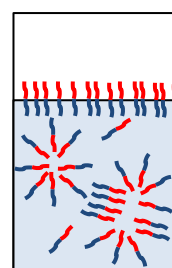
Anhand von wichtigen Vertretern wurden die Prinzipien der Selbstorganisation bereits diskutiert. Es bleibt festzuhalten, dass die Selbstorganisation einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften hat. Allerdings ist die Kontrolle der Überstrukturbildung noch immer eine Herausforderung. In dieser Arbeit wird die Selbstorganisation von Amphiphilen mit unterschiedlicher Form und Amphiphilie verwendet, um die supramolekulare Organisation der Moleküle zu kontrollieren. Niedermolekulare Tenside stehen im Gleichgewicht mit den Mizellen. Aufgrund des dynamischen Gleichgewichts haben die Mizellen eine einheitliche Struktur. Die CMC der Amphiphile ist mit  $10^{-2}$  mol/l hoch. Im Gegensatz dazu stehen die hochmolekularen Amphiphile in einem Nicht-Gleichgewicht mit den Mizellen, und die Mizellen sind stabil. Dies äußert sich in einer deutlich geringeren CMC als bei den niedermolekularen Amphiphilen, die bei  $10^{-7}$  mol/l liegt. In der Literatur ist die Selbstorganisation von niedermolekularen oder hochmolekularen Amphiphilen beschrieben. In dieser Arbeit hingegen wird die Selbstorganisation von Amphiphilen mit einem Molekulargewicht, das zwischen dem Molekulargewicht von niedermolekularen und dem von hochmolekularen Amphiphilen steht, ermittelt (Abbildung 1-10). Ziel hierbei ist es, die Dynamik der niedermolekularen Amphiphile mit der Stabilität der hochmolekularen Amphiphile zu vereinigen, um damit die Selbstorganisation der Moleküle zu kontrollieren.

**Niedermolekulare Amphiphile**



**Dynamik**

**Hochmolekulare Amphiphile**

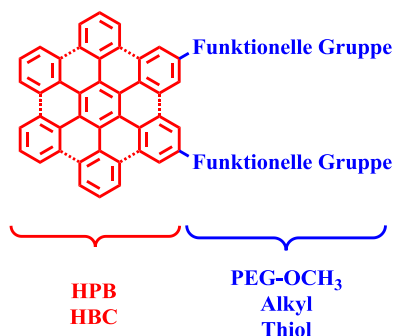


**Stabilität**

Diese Arbeit

**Abbildung 1-10:** Schema für die Motivation dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Amphiphilen aus Hexaphenylbenzol (HPB)/Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) mit Polyethylenglykol (PEG), Alkylketten oder Thiolgruppen (Abbildung 1-11) und der Untersuchung der Selbstorganisation von diesen Molekülen in Lösung, auf der Oberfläche und in der festen Phase.



**Abbildung 1-11:** Schematische Strukturformel der Moleküle, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden.

Zielsetzung hierbei ist es, geordnete Überstrukturen aus Molekülen mit unterschiedlicher Form und Amphiphilie aufzubauen.

Zur Umsetzung dieses Ziels wird die Arbeit in folgende Abschnitte unterteilt:

1. Für den Aufbau von Molekülen aus Aromaten und Polymer soll Hexaphenylbenzol (HPB) mit Poly(ethylenglykol) (PEG) funktionalisiert werden. Ein wesentlicher Unterschied zu den literaturbekannten Amphiphilen liegt darin, dass die Kopfgruppe nicht wie bisher aus einer kleinen Gruppe, sondern aus einer großen, sperrigen Gruppe aus Aromaten, die sich in zwei Dimensionen ausdehnt, besteht. Der Grund für die Wahl dieser Klasse von Amphiphilen besteht darin, die Eigenschaften von niedermolekularen Amphiphilen (thermodynamische Kontrolle, Dynamik) mit den Eigenschaften von hochmolekularen Amphiphilen (kinetische Kontrolle, Stabilität) in einem Molekül zu vereinen.
2. Um die Dynamik von HPB mit PEG-Ketten, einem flexiblen Molekül, einschätzen zu können, soll die Selbstorganisation von HBC mit PEG-Ketten, einem starren Molekül, mit HPB verglichen werden. Hier stellt sich die Frage, ob sich HBC mit PEG-Ketten anders verhält als HPB mit PEG-Ketten. Der Mechanismus der Mizellbildung soll diskutiert und mit den bekannten Modellen verglichen werden.
3. Nachdem bekannt ist, wie sich die Amphiphile aus HPB/HBC und PEG zu Überstrukturen anordnen, sollen Reaktionen zur Stabilisierung der Mizellen im Kern durchgeführt werden. Dies soll durch Einführen von CC-Doppelbindungen in HPB mit PEG-Ketten und darauffolgende Polymerisation in Wasser erreicht werden.
4. Die Einführung von Thiolen in HPB bietet den Vorteil, dass die Thiole auf Gold chemisorbiert werden. Anschließende Vernetzung durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse soll zu nanokristallinem Graphen führen, was als Ersatz für Indium-Zinnoxid als Fensterelektrode (*window electrode*) in Solarzellen eingesetzt werden kann. Außerdem soll HPB mit zwei PEG-

Ketten auf die Oberfläche aufgebracht werden und mit Elektronenbestrahlung und Pyrolyse vernetzt werden. Fragestellung hierbei ist, ob Koagulation der Partikel auf der Oberfläche aufgrund der PEG-Ketten als Abstandshalter verhindert werden kann. Auf diese Weise sollen definierte sphärische oder anisotrope Kohlenstoffpartikel, die als Trägermaterialien für Katalysatoren dienen können, hergestellt werden.

5. Um größere definierte zweidimensionale Bereiche aus Aromaten auf der Oberfläche zu erzeugen, soll nicht nur ein HPB, sondern auch ein gewinkeltes Trimer aus drei HPBs mit sechs Dodecylketten synthetisiert werden. Die Dodecylketten dienen als Strukurgeber und Abstandshalter zwischen den Aromaten. Die Selbstorganisation dieser amphiphilen Moleküle soll an der Flüssig/Fest-Grenzfläche untersucht werden.

### 1.3 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J. M. Lehn *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
- <sup>2</sup> J. M. Lehn *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- <sup>3</sup> J. M. Lehn *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4763.
- <sup>4</sup> C. J. Pedersen *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053.
- <sup>5</sup> D. J. Cram *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041.
- <sup>6</sup> G. M. Whitesides, B. Grzybowski *Science* **2002**, *295*, 2418.
- <sup>7</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- <sup>8</sup> B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson *Molecular Biology of the Cell*; Garland: New York, 1983.
- <sup>9</sup> D. M. Vriezema, M. Comellas Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445.
- <sup>10</sup> S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusami *Science* **1997**, *278*, 449.
- <sup>11</sup> V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 237.
- <sup>12</sup> Y. Mai, A. Eisenberg *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- <sup>13</sup> K. Velonia, J. J. L. M. Cornelissen, M. C. Feiters, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, Aggregation of Amphiphiles as a Tool to Create Novel Functional Nano-Objects. In *Nanoscale Assemblies*; Huck, W. T. S., Ed.; Kluwer Academic: New York
- <sup>14</sup> F. J. M. Hoebe, P. Jonkhøj, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- <sup>15</sup> G. Ercolani *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5699.
- <sup>16</sup> D. W. P. M. Löwik, J. C. M. van Hest *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 234.
- <sup>17</sup> K. A. Davis, K. Matyjaszewski *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations* Springer 2002.
- <sup>18</sup> F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner *Dendrimer Chemistry ,Concept, Syntheses, Properties, Applications* Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- <sup>19</sup> F. S. Bates, G. H. Frederickson *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- <sup>20</sup> S. Förster, T. Plantenberg *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688.
- <sup>21</sup> C. A. Hunter, J. K. M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- <sup>22</sup> P. G. de Gennes. In: Libert L, editor. *Solid state physics*. New York: Academic Press; 1978. p. vol. 14.
- <sup>23</sup> J. Noolandi J, K. M. Hong *Macromolecules* **1983**, *16*, 1443.
- <sup>24</sup> J. N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces* **1991**, 291.
- <sup>25</sup> D. E. Discher, A. Eisenberg *Science* **2002**, *297*, 967.

- <sup>26</sup> J. Rodríguez-Hernández, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 691.
- <sup>27</sup> K. Velonia, J. J. L. M. Cornelissen, M. C. Feiters, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, Aggregation of Amphiphiles as a Tool to Create Novel Functional Nano-Objects. In *Nanoscale Assemblies*; Huck, W. T. S., Ed.; Kluwer Academic: New York.
- <sup>28</sup> E. A. G. Aniansson, S. N. Wall *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1024.
- <sup>29</sup> A. Halperin, S. Alexander *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403.
- <sup>30</sup> J. H. Clint *Surfactant Aggregation*, Blackie & Son Ltd: London, 1992; S. 101.
- <sup>31</sup> S. Cerritelli, A. Fontana, D. Velluto, M. Adrian, J. Dubochet, P. De Maria, J. A. Hubbell *Macromolecules* **2005**, *38*, 7845.
- <sup>32</sup> T. Nicolai, O. Columbani, C. Chassenieux *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- <sup>33</sup> Y. Wang, W. L. Mattice, D. H. Napper *Langmuir* **1993**, *9*, 66.
- <sup>34</sup> B. K. Johnson, R. K. Prud'homme *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 118302-1.
- <sup>35</sup> Y. Wang, C. M. Kausch, M. Chun, R. P. Quirk, W. L. Mattice *Macromolecules* **1995**, *28*, 904.
- <sup>36</sup> M. Tian, A. Qin, C. Ramireddy, S. E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, K. Prochazka *Langmuir* **1993**, *9*, 1741.
- <sup>37</sup> P. Sens, C. M. Marques, J.-F. Joanny *Macromolecules* **1996**, *29*, 4880.
- <sup>38</sup> Y. Xia, B. Gates, Y. D. Yin, Y. Lu *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- <sup>39</sup> Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Han *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- <sup>40</sup> M. N. Jones, D. Chapman *Micelles, Monolayers and Biomembranes*; Wiley-Liss; New York, 1995.
- <sup>41</sup> M. Kellermann, W. Bauer, A. Hirsch, B. Schade, K. Ludwig, C. Böttcher *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3019.
- <sup>42</sup> A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 234.
- <sup>43</sup> S. Ghosh, X.-Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343.
- <sup>44</sup> N. Reitzel, D. R. Greve, K. Kjaer, P. B. Hows, M. Jayaraman, S. Savoy, R. D. McCullough, J. T. McDevitt, T. Bjornholm *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5788.
- <sup>45</sup> J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides *Nature* **1999**, *398*, 495.
- <sup>46</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- <sup>47</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 339.
- <sup>48</sup> S. Chiang *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1083.
- <sup>49</sup> K. Tahara, C. A. Johnson II, T. Fujita, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, M. M. Haley, Y. Tobe *Langmuir* **2007**, *23*, 10190.
- <sup>50</sup> S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F.C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3502.
- <sup>51</sup> S. Furukawa, S. De Feyter *Top. Curr. Chem.* **2009**, *287*, 87.
- <sup>52</sup> S. De Feyter, F. C. De Schryver *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4290.

- 
- <sup>53</sup> S. Förster, M. Antonietti *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- <sup>54</sup> R. G. Gilbert *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*, Academic Press: London, 1995.
- <sup>55</sup> S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116.
- <sup>56</sup> C. Geidel, M. Klapper, K. Müllen *Coll. Polym. Sci.* **2012**, *290*, 1265.
- <sup>57</sup> C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
- <sup>58</sup> J. S. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, M. K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311.
- <sup>59</sup> A. M. Van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469.
- <sup>60</sup> W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sörringhaus, T. Pakula, K. Müllen *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684.
- <sup>61</sup> A. M. Van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36.
- <sup>62</sup> C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
- <sup>63</sup> A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233.
- <sup>64</sup> X. Wang, L. Zhi, K. Müllen *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- <sup>65</sup> J. Thielen, W. H. Meyer, K. Landfester *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2120.
- <sup>66</sup> B. Scrosati, J. Garche *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419.
- <sup>67</sup> A. Choucair, P. L. Soo, A. Eisenberg *Langmuir* **2005**, *21*, 9308.
- <sup>68</sup> P. L. Soo, L. Luo, D. Maysinger, A. Eisenberg *Langmuir* **2002**, *18*, 9996.

## 2 Synthese und Selbstorganisation von HPB mit PEG

### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Aromaten mit polaren Gruppen funktionalisiert. Von diesen Molekülen wird die Selbstorganisation in Lösung, auf der Oberfläche und in der festen Phase untersucht.

#### 2.1.1 Stand der Literatur

Im Folgenden wird der Stand der Literatur zur Selbstorganisation von Amphiphilen aus Aromaten beschrieben. Zuerst wird die Selbstorganisation von Aromaten mit PEG vorgestellt (2.1.1.1). Anschließend werden Beispiele zur Selbstorganisation von aromatischen Systemen mit geladenen Gruppen präsentiert (2.1.1.2).

##### 2.1.1.1 Selbstorganisation von Aromaten-PEG-Systemen

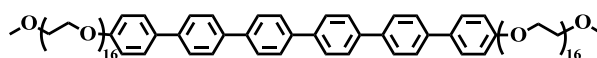
In der Literatur können Aromaten-PEG-Systeme mit einer linearen und einer zweidimensionalen Anordnung der Aromaten unterschieden werden<sup>1</sup>.

Tetra-*p*-phenylen mit  $\alpha$ -D-Pyranosid-Einheiten funktionalisiertem PEG (DP = 23) zeigt sphärische Mizellen mit einem Durchmesser von 20 nm in Wasser. Die Mizelle besteht aus einem hydrophoben Kern aus Aromaten und einer Hülle aus PEG, wohingegen bei einer kürzeren PEG-Kette (DP = 12) Vesikel mit einem Durchmesser von 20 nm gebildet werden (Abbildung 2-1)<sup>2</sup>.



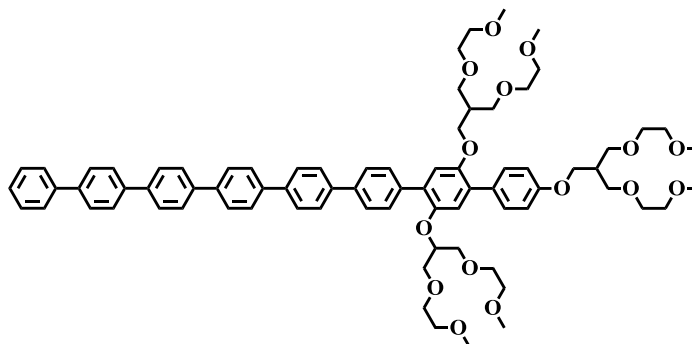
**Abbildung 2-1:** Strukturformel von Tetra-*p*-phenylen mit PEG-Ketten verschiedener Länge (links: DP = 23 und rechts: DP = 12), die mit  $\alpha$ -D-Pyranosid endfunktionalisiert sind<sup>2</sup>.

Neben einer PEG-Kette können auch zwei PEG-Ketten eingeführt werden. Hexa-*p*-phenylen mit zwei PEG-Ketten bildet zunächst sphärische Mizellen, die sich im Laufe einer Woche zu zylindrischen Mizellen umwandeln (Abbildung 2-2)<sup>3</sup>.



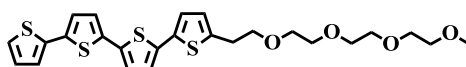
**Abbildung 2-2:** Strukturformel von Hexa-*p*-phenylen mit zwei PEG-Ketten (DP=16)<sup>3</sup>.

Als weitere Variante können die Aromaten neben linearen PEG-Ketten auch mit verzweigten Oligoethylenoxid-Ketten funktionalisiert werden. Octa-*p*-phenylen mit verzweigten PEG-Ketten<sup>4,5</sup> bildet beispielsweise Nanokapseln mit einer Größe von 100 nm (Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3:** Strukturformel von Octa-*p*-phenylen mit verzweigten PEG-Ketten<sup>4</sup>.

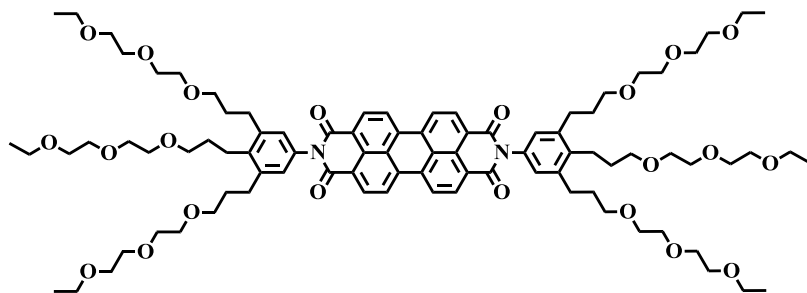
Nicht nur die Selbstorganisation von PEG-funktionalisierten Aromaten wurde untersucht, sondern auch Heteroaromaten wie Tetrathiophen wurden mit PEG funktionalisiert und charakterisiert. Tetrathiophen mit einer Triethylenglykol-Einheit bildet kleine, unilamellare Vesikel mit einem Durchmesser von 80 nm (Abbildung 2-4)<sup>6</sup>.



**Abbildung 2-4:** Strukturformel von Tetrathiophen mit einer PEG-Kette<sup>6</sup>.

Desweiteren wurden konjugierte Systeme wie Oligo(phenylenvinyl)<sup>7,8</sup> mit zwei Tris(tetra(ethylenoxid)benzol)-Einheiten hergestellt. Sie ordnen sich zu hohlen Kapseln an. Diese Beispiele zeigen, dass Mizellen bzw. Vesikel in einheitlicher Größe erhalten werden können. Eine Vorhersage der Form der Mizelle aufgrund des Packungsparameters ist aber nicht möglich.

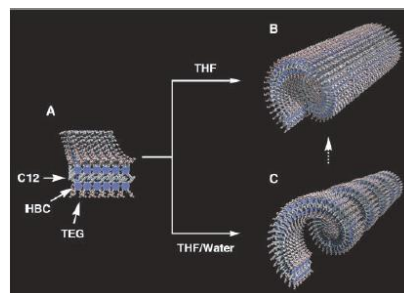
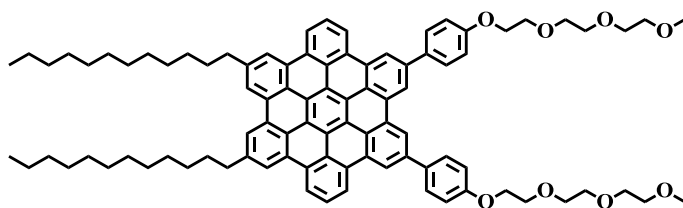
In der Literatur sind zweidimensionale Anordnungen der Aromaten mit PEG beschrieben, wobei hier betont werden soll, dass es sich ausschließlich um starre Systeme handelt. Pyren, als planares und starres System, wurde mit PEG funktionalisiert<sup>9</sup>. Keilförmiges Perylendiimid (PDI) mit PEG-Ketten bildet kleine mizellare Aggregate in Wasser, wohingegen hantelförmiges PDI mit PEG-Ketten Nanostäbchen bildet (Abbildung 2-5)<sup>10</sup>.



**Abbildung 2-5:** Strukturformel von dem PDI mit sechs Triethylglykoleinheiten (hantelförmig)<sup>10</sup>.

Die Aggregation von zwei über eine Acetylengruppe verbrückten PDIs mit PEG-Ketten zeigte Fasern, die dreidimensionale Netzwerke ausbilden<sup>11</sup>. Diese Netzwerke können zu Membranen verarbeitet werden, die zur Trennung nach der Größe von Nanopartikeln verwendet werden können<sup>12-14</sup>.

Neben PDIs wurden auch HBCs mit PEG-Ketten funktionalisiert. Beispielsweise stellten *Aida et al.* HBC mit zwei Triethylglykoleinheiten (TEG) auf der einen Seite und zwei Dodecylketten auf der anderen Seite her (Abbildung 2-6)<sup>15,16</sup>.

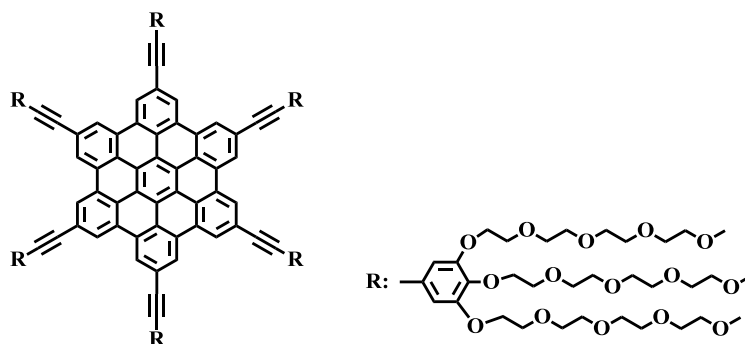


**Abbildung 2-6: Links:** Strukturformel von dem HBC mit zwei Triethylglykoleinheiten und zwei Dodecylketten. **Rechts:** Modell für die graphitischen Nanoröhrchen in THF bzw. THF und Wasser<sup>15</sup>.

Sie untersuchten die Selbstorganisation von HBC mit zwei Triethylglykoleinheiten (TEG) auf der einen Seite und zwei Dodecylketten auf der anderen Seite in THF und erhielten Nanoröhrchen aus Kohlenstoff. Zugabe von Wasser resultierte in der Bildung von Helices und Nanoröhrchen, die sowohl von innen als auch von außen über Click-Reaktion funktionalisiert wurden<sup>17</sup>. Außerdem wurden außen Fullerene<sup>18</sup>, Dithienylethen<sup>19</sup> oder Trinitrofluorenon<sup>20</sup> eingeführt. Die graphitischen Nanoröhrchen wurden auch mit CC-Doppelbindungen<sup>21</sup> oder Poly(norbornen) stabilisiert<sup>22</sup>. Sowohl die CC-Doppelbindungen als auch Norbornen waren an die TEG-Ketten außen gebunden worden.

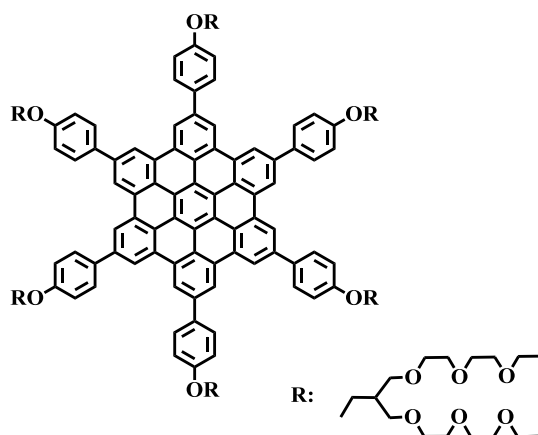
Eine weitere in der Literatur beschriebene Variante, um HBC zu funktionalisieren, war ein HBC mit achtzehn Tetraethylglykoleinheiten (Abbildung 2-7). Dieses Molekül zeigte ein starkes Aggregationsverhalten, was auf die  $\pi\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Aromaten zurückzuführen ist<sup>23</sup>. Zylinderförmige Mizellen von mehreren hundert Nanometern wurden mit dynamischer

Lichtstreuung detektiert. Nach der Untersuchung der Selbstorganisation wurde dieses Molekül als Templat für Sol-Gel-Verfahren benutzt. Nach dem Hinzufügen von Tetraethylorthosilicat und dem Entfernen von Kohlenstoff wurde poröses Silica mit einem sehr kleinen Porendurchmesser hergestellt.



**Abbildung 2-7:** Strukturformel von HBC mit verzweigten Oligoethyleneglykol-Einheiten<sup>23</sup>.

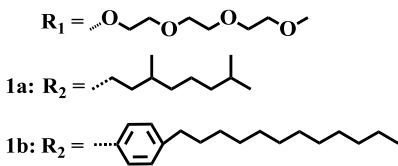
Desweiteren wurde die Selbstorganisation von Hexaphenyl- und Hexabiphenyl-HBC mit verzweigten Oligoethyleneglykoleinheiten in der festen Phase untersucht (Abbildung 2-8)<sup>24</sup>. Die Moleküle bildeten geordnete kolumnare, flüssigkristalline Phasen. An der Flüssig/Fest-Grenzfläche und bei Übertragung mit der Langmuir-Filmwaage bildeten sich *face-on*-Kolumnen.



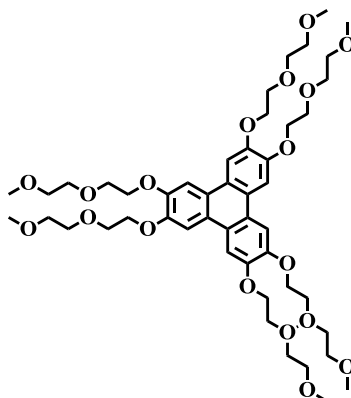
**Abbildung 2-8:** Strukturformel von HBC mit verzweigten Oligoethyleneglykol-Einheiten<sup>24</sup>.

Die spontane Kolumnenbildung in Lösung ist auch von HBCs mit Alkyl- oder Alkylphenylgruppen aufgrund der Ausbildung von  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen aus der Literatur bekannt<sup>25</sup>.

Neben der Funktionalisierung von HBC mit linearen bzw. verzweigten PEG-Ketten wurde die Selbstorganisation von HBCs mit alternierenden hydrophilen bzw. hydrophoben Substituenten untersucht (Abbildung 2-9). HBC mit verzweigten Alkylketten und drei Triethylenoxideinheiten (1a) zeigt keine Selbstorganisation in Lösung, wohingegen das HBC mit zwei peripheren Phenylgruppen und einer linearen Alkylkette (1b) sogar bei hoher Temperatur Aggregate bildet<sup>26</sup>.

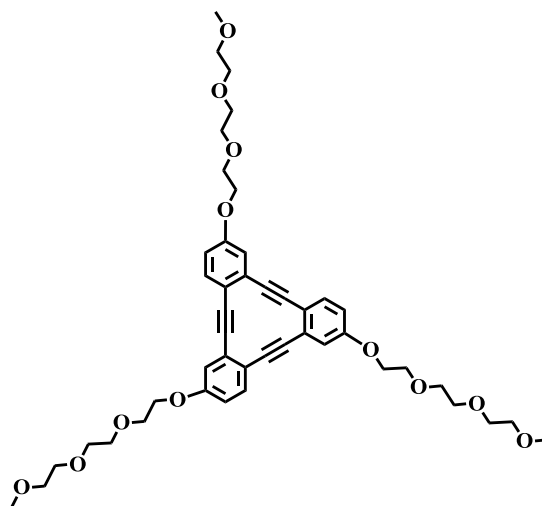


Beispielsweise wurde die Selbstorganisation von Triphenylen mit PEG-Ketten ermittelt. Dabei zeigte sich, dass sich in deuteriertem Wasser lineare Aggregate bildeten (Abbildung 2-10)<sup>27</sup>.



Außerdem bildet ein triangulärer Makrozyklus aus *ortho*-Phenylenethinylen mit Triethylglykoleinheiten in wässriger Lösung Vesikel (Abbildung 2-11)<sup>28,29</sup>.

Außerdem bildet ein triangulärer Makrozyklus aus *ortho*-Phenylenethinylen mit Triethylglykoleinheiten in wässriger Lösung Vesikel (Abbildung 2-11)<sup>28,29</sup>.



**Abbildung 2-11:** Strukturformel von *Ortho*-phenylenethynylen mit Triethylenglykoleinheiten<sup>28</sup>.

Dreieckige Moleküle aus Oligophenylenethynylen mit jeweils zwei oder vier TEG-Ketten an den Ecken ergaben wurmförmliche Strukturen in wässriger Lösung<sup>30</sup>. *Lee et al.* erhielten bei der Untersuchung der Selbstorganisation eines starren Makrozyklus mit Octaethylenglykoleinheiten lange zylindrische Mizellen<sup>31</sup>.

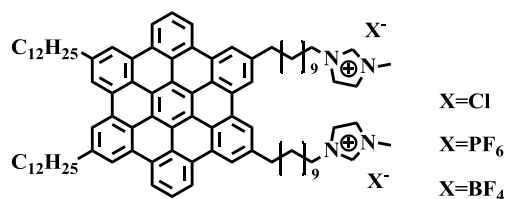
Neben der planaren Form des HBC wurde auch Hexaphenylbenzol, die propellerartige Form mit sechs Triethylenglykol-Einheiten, funktionalisiert. Dieses Molekül findet Anwendung in Nanofiltrationsmembranen<sup>32</sup>.

HPB mit sechs Hydroxylgruppen wurde mit Ethylencarbonat<sup>33</sup> über einen Alkylspacer funktionalisiert. Da sich Ethylencarbonat mit Propylencarbonat als Elektrolyt in kommerziellen Batterien bewährt hat, wurden in HPB Ethylencarbonat-Einheiten eingebaut. HPB bildet hier keine Stapel<sup>34</sup>.

Diese Beispiele zeigen, dass auch wenn keine Vorhersage der Struktur möglich ist, die Selbstorganisation von Aromaten-PEG-Systemen bereits in verschiedenen Gebieten verwendet wird.

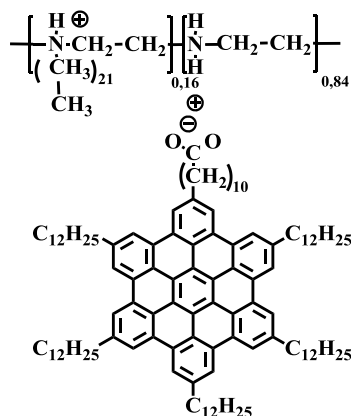
#### 2.1.1.2 Selbstorganisation von Aromaten mit geladenen Gruppen

Nicht nur Aromaten-PEG-Systeme, sondern auch Aromaten mit geladenen Gruppen bilden Überstrukturen durch Selbstorganisation. Als geladene Gruppen können beispielsweise Imidazoliumgruppen, Carboxylatgruppen oder Phosphonsäuregruppen in HPB/HBC eingeführt werden. Ein HBC mit zwei Dodecylketten und zwei Alkylketten mit Imidazoliumkationen am Ende der Alkylkette wurde synthetisiert (Abbildung 2-12). Die Selbstorganisation zeigte, dass sich geordnete kolumnare Strukturen in fester Phase und in Lösung bilden. Definierte Nanofasern konnten durch das *Drop-casting-Verfahren* auf festen Substraten erzeugt werden<sup>35</sup>.



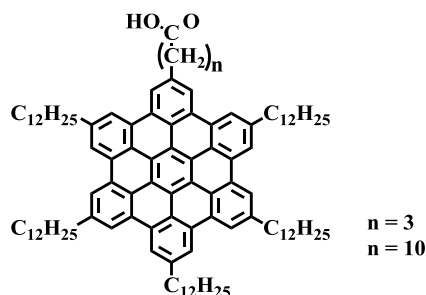
**Abbildung 2-12:** Strukturformel von amphiphilem HBC mit zwei Dodecylketten und zwei Imidazolium-Einheiten am Kettenende der Alkylkette<sup>35</sup>.

HBC mit Decylketten, an deren Kettenende Carbonsäuregruppen gebunden waren, wurden mit Polyelektrolyten wie Polyethylenimin komplexiert, um die Fernordnungen der Kolumnen und deren Stabilität zu erhöhen (Abbildung 2-13)<sup>36</sup>.



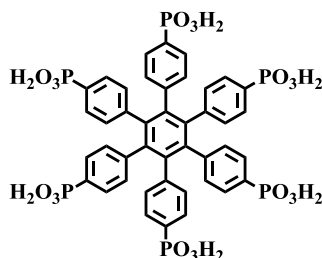
**Abbildung 2-13:** Strukturformel von amphiphilem HBC mit fünf Dodecylketten und einer Carboxylat-Gruppe, die mit Polyethylenimin komplexiert ist<sup>36</sup>.

Es wurden HBC-Derivate mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert, um den Einfluss der H-Brückenbindungen neben den ohnehin schon sehr starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der Aromaten (Abbildung 2-14) zu untersuchen. Die Einführung der Carbonsäuren verbesserte den Ordnungsgrad der Kolumnen in der festen Phase. Desweiteren wurden das thermische Verhalten und die Anordnung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche beeinflusst<sup>37,38</sup>.



**Abbildung 2-14:** Strukturformel von amphiphilem HBC mit fünf Dodecylketten und einer Carboxyl-Gruppe<sup>37</sup>.

Die Selbstorganisation von HPB mit sechs Phosphonsäuregruppen wurde in der festen Phase untersucht (Abbildung 2-15). HPB mit sechs Phosphonsäuregruppen bildet kolumnare Strukturen und formt ein inverses protonenleitendes Kabel<sup>39</sup>, was als Membran in Brennstoffzellen verwendet werden kann.

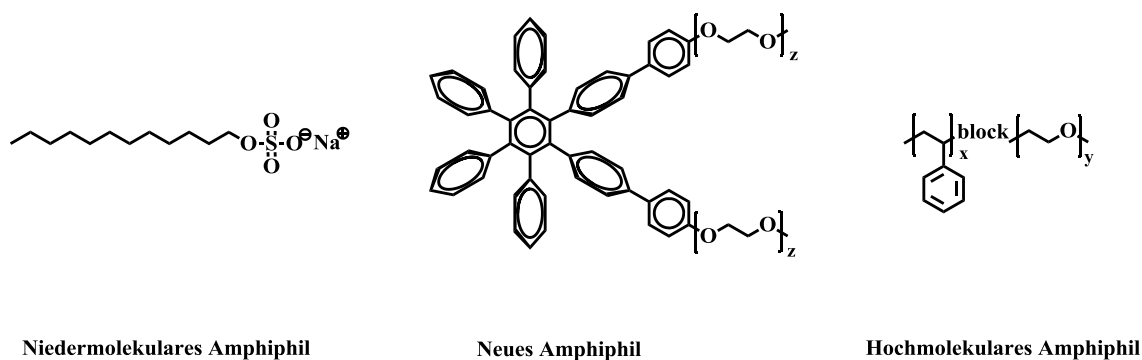


**Abbildung 2-15:** Strukturformel von amphiphilem HPB mit Phosphonsäuregruppen<sup>39</sup>.

### 2.1.2 Konzept

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele beschrieben, in denen die Selbstorganisation als Hilfsmittel verwendet wurde, um organische Moleküle zu strukturieren<sup>40</sup>. Beispielsweise können sich Amphiphile in wässriger Lösung zu sphärischen Mizellen anordnen<sup>41</sup>. In der festen Phase können Blockcopolymere hochgeordnete Strukturen bilden. Je nach Art des Polymers und dem Verhältnis der Blöcke können lamellare, hexagonal geordnete oder sphärische Mikrodomänen erhalten werden<sup>42</sup>. Die Resultate basieren dabei hauptsächlich auf empirischen Untersuchungen von niedermolekularen oder hochmolekularen Amphiphilen.

Im Gegensatz dazu soll in dieser Arbeit die Selbstorganisation von Amphiphilen mit einem Molekulargewicht, das zwischen dem Molekulargewicht von niedermolekularen (< 200 g/mol) und dem von hochmolekularen Amphiphilen (> 5000 g/mol) steht, ermittelt werden. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den literaturbekannten Amphiphilen lag darin, dass die Kopfgruppe nicht wie bisher aus einer kleinen Gruppe, sondern aus einer großen, sperrigen Gruppe aus Aromaten, die sich in zwei Dimensionen ausdehnte, bestand (Abbildung 2-16).

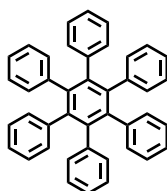


**Abbildung 2-16:** Strukturformel von einem konventionellen Tensid (Natriumdodecylsulfat, SDS), HPB mit zwei PEG-Ketten und einem hochmolekularen Amphiphil (Blockcopolymer aus Polystyrol und Polyethylenoxid).

Der Grund für die Wahl dieser Klasse von Amphiphilen lag darin, die Eigenschaften von niedermolekularen Amphiphilen (thermodynamische Kontrolle) mit einem großen aromatischen Kern (hoher Kohlenstoffanteil) in einem Molekül zu vereinen. Niedermolekulare Amphiphilen weisen eine hohe Dynamik zwischen den Unimeren und den Mizellen auf. Die Unimere stehen mit den Mizellen im Gleichgewicht. Diese Dynamik äußert sich auch in der großen kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC), die bei niedermolekularen Amphiphilen  $10^{-2}$  mol/l beträgt<sup>43</sup>. Im Gegensatz dazu sind die Mizellen von hochmolekularen Amphiphilen häufig stabil. Der Austausch der einzelnen Amphiphile mit den Mizellen erfolgt sehr langsam, was zu einem Nichtgleichgewicht der einzelnen Moleküle mit den Mizellen führt. Diese Eigenschaft äußert sich in der niedrigen CMC, die bei den hochmolekularen Amphiphilen bei  $10^{-7}$  mol/l liegt.

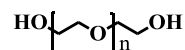
Für diese Untersuchungen sollen zuerst neue Amphiphile aus einer großen aromatischen Gruppe und einem polaren Teil, der ein Molekulargewicht besitzt, das zwischen dem von niedermolekularen und dem von hochmolekularen Polymeren liegt, hergestellt werden. Danach soll die Selbstorganisation von den neuen Amphiphilen in Abhängigkeit von der Form und der Amphiphilie untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hier die Frage, ob sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Unimeren und den Mizellen einstellt oder ob ein Nichtgleichgewicht vorliegt.

Für den Aufbau der Amphiphile soll Hexaphenylbenzol (HPB) als große hydrophobe Gruppe mit PEG funktionalisiert werden. HPB wurde gewählt, da es ein flexibles Molekül aus Aromaten ist, in dem sich die Aromaten propellerartig anordnen (Abbildung 2-17).



**Abbildung 2-17:** Strukturformel von Hexaphenylbenzol (HPB).

Sie stellen in den Amphiphilen die große, hydrophobe Gruppe dar. Um Coulomb-Wechselwirkungen auszuschließen, sollen keine Ladungen in das Amphiphil eingeführt werden. Deshalb wurde als polare Gruppe Polyethylenglykol (PEG) gewählt (Abbildung 2-18).



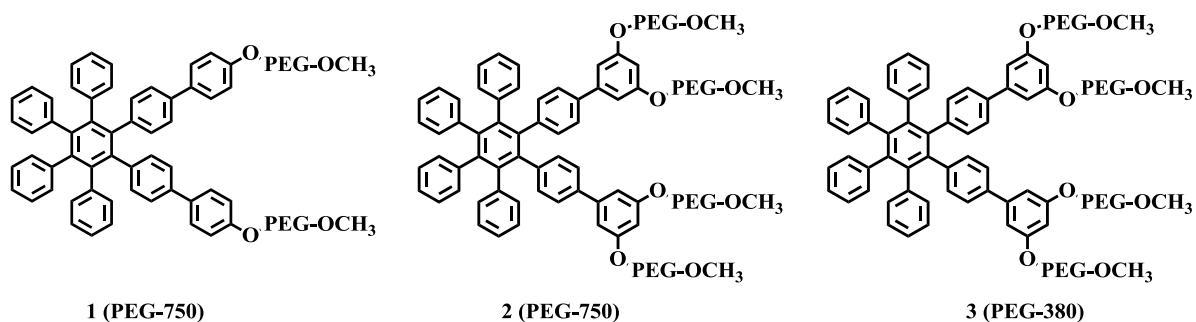
**Abbildung 2-18:** Strukturformel von PEG.

Außerdem ist PEG hydrophil und zersetzt sich erst bei Temperaturen größer als 300 °C, was für Reaktionen in den Mizellen von Bedeutung sein wird. PEG-Ketten haben den Vorteil, dass sie in allen organischen Lösungsmitteln bis auf Hexan und Diethylether löslich sind. Neben den meisten organischen Lösungsmitteln ist PEG auch in Wasser löslich. PEG-Ketten (eine bis 25 Wiederholungseinheiten) stellen in vielen Tensiden die polare Gruppe dar. Zahlreiche Untersuchungen der Selbstorganisation mit Tensiden mit einer PEG-Ketten und einer Alkylkette sind aus der Literatur bekannt. Beispielsweise bildet Pentaethylenglykol-Monododecylether (Abbildung 2-19) in Wasser Netzwerke aus<sup>44</sup>.



**Abbildung 2-19:** Strukturformel von Pentaethylenglykol-Monododecylether, einem nichtionischen Tensid.

PEG wurde nicht nur als hydrophiler Teil des Amphiphils, sondern auch als Abstandshalter zwischen den aromatischen Bereichen gewählt, was für Reaktionen nach dem Aufbringen auf die Oberfläche von Bedeutung sein wird. Die PEG-Ketten sollen eine Koagulation der Kerne aus HPB verhindern. Um den Einfluss der Form und der Amphiphilie auf die Dynamik und die Stabilität zu untersuchen, sollen drei Derivate aus HPB mit zwei und vier PEG-Ketten synthetisiert werden (Abbildung 2-20).



**Abbildung 2-20:** Übersicht über die geplanten Derivate aus HPB und PEG.

In Molekül **1** stehen die PEG-Ketten in *para*-Position zum HPB. In Molekül **2** und **3** sind die PEG-Ketten in *meta*-Position zum HPB angeordnet (Abbildung 2-20). Die Amphiphilie der Moleküle wurde durch unterschiedliche Gewichtsanteile von PEG bei gleichbleibendem hydrophoben Teil verändert (Tabelle 2-1).

**Tabelle 2-1:** Übersicht über den Gewichtsanteil von PEG in den Amphiphilen **1** bis **3**.

| Molekül                  | <b>1 (PEG-750)</b> | <b>2 (PEG-750)</b> | <b>3 (PEG-380)</b> |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Gewichtsanteil PEG [wt%] | 66                 | 75                 | 66                 |

Die Form der Moleküle wurde durch die Anzahl der PEG-Ketten und die Länge der PEG-Ketten eingestellt. Molekül **1** besteht aus einem HPB mit zwei PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol. In Molekül **2** hat HPB vier PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol. In Molekül **3** hat HPB vier PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 380 g/mol. Molekül **1** hat den gleichen Prozentsatz an PEG wie Molekül **3** (Tabelle 2-1). Molekül **3** hat doppelt so viele PEG-Ketten wie Molekül **1**. Allerdings sind in Molekül **3** die PEG-Ketten nur halb so lange wie in Molekül **1**. Molekül **2** hat doppelt soviel PEG wie Molekül **1** und **3**. Molekül **1** und Molekül **2** weisen eine Verteilung von PEG auf. Die Polydispersität von PEG beträgt 1,02. Molekül **3** ist monodispers.

Da bekannt ist, dass hochmolekulare Polymere eine geringe Mobilität haben, wird für PEG ein niedriges Molekulargewicht von 380 bzw. 750 g/mol gewählt.

Anhand von diesen drei Molekülen aus HPB mit PEG-Ketten soll geklärt werden, ob die Anzahl der PEG-Ketten, die Länge der PEG-Ketten und die Form des Moleküls einen Einfluss auf die Selbstorganisation in Lösung, auf der Oberfläche und in der festen Phase haben. Es soll außerdem untersucht werden, ob ein Gleichgewicht oder ein Nichtgleichgewicht zwischen den Unimeren und den Mizellen vorliegt. Die Untersuchungen von zweidimensionalen, flexiblen Amphiphilen mit Aromaten sollen zu einem tiefergreifenden Verständnis der Selbstorganisation führen, was für eine Kontrolle der Überstrukturen und Anwendungen unabdingbar ist.

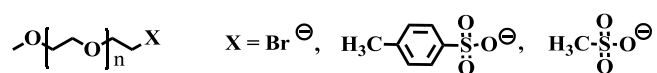
## 2.2 Synthese von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten

### 2.2.1 HPB mit zwei PEG-Ketten (1)

Vorweg sei erwähnt, dass zum Einführen von PEG-Ketten an Moleküle, der sogenannten Pegylierung, grundsätzlich zwei Synthesestrategien möglich sind:

- *Grafting-onto-Methode* (Konvergente Route).
- *Grafting-from-Methode* (Divergente Route).

In der *Grafting-onto-Methode* (Konvergente Route) wird PEG an das Molekül gebunden. Die Verknüpfung von einem organischen Molekül mit PEG kann zum Beispiel durch eine nukleophile Substitution (Veretherung) erfolgen. Um eine zweifache nukleophile Substitution zu verhindern, ist PEG an einem Kettenende mit einer Methoxygruppe geschützt. Am anderen Kettenende von PEG ist eine gute Abgangsgruppe wie z. B. ein Bromid-Ion, eine Tosylatgruppe oder eine Mesylatgruppe (Abbildung 2-21).



**Abbildung 2-21:** Strukturformel von Methoxypolyethylenglykol mit Brom, Tosylat bzw. Mesylat als Abgangsgruppe.

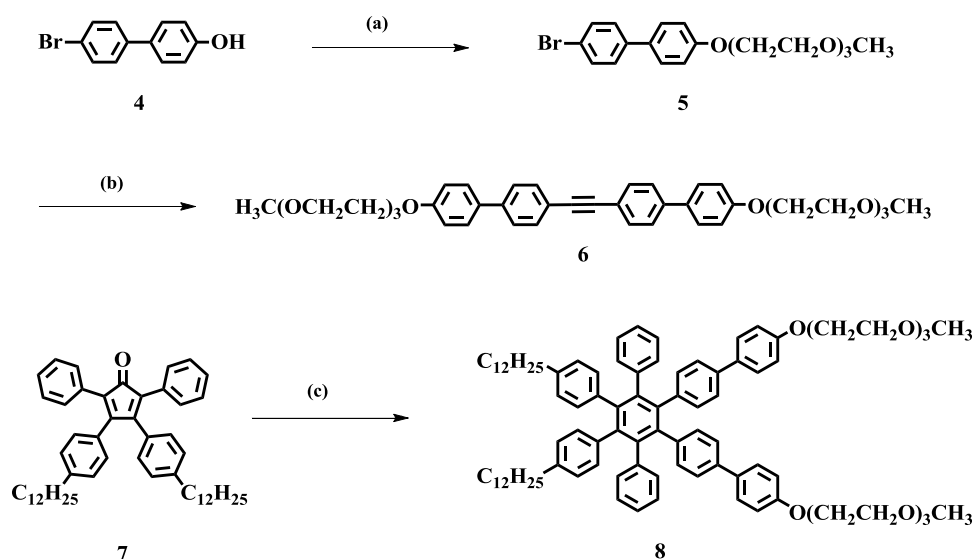
Durch den Angriff der Hydroxylgruppe des organischen Moleküls kann ein Bromidion<sup>45</sup>, eine Tosylatgruppe<sup>46</sup> oder eine Mesylatgruppe<sup>47</sup> abgespalten werden. Durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion (Veresterung)<sup>48</sup> oder eine Click-Reaktion kann ebenfalls die Kupplung erfolgen. PEG mit einer Methoxyphenylgruppe und einer Hydroxylgruppe bzw. einer guten Abgangsgruppe ist kommerziell mit verschiedenen eng verteilten Molekulargewichten erhältlich. Das Polymer kann vor der Kupplung charakterisiert werden. Aussagen über das Molekulargewicht sind mit Standardmethoden wie GPC oder NMR-Spektroskopie möglich. Nachteil bei dieser Methode ist, dass PEG, das nicht reagiert hat, abgetrennt werden muss. Außerdem kann aufgrund der sterischen Hinderung nur eine begrenzte Anzahl von PEG-Ketten an das Molekül gebunden werden.

In der *Grafting-from-Methode* (Divergente Route) wird ausgehend von einem organischen Molekül Ethylenoxid polymerisiert (anionisch<sup>49</sup>, kationisch oder koordinativ). In der Literatur ist beschrieben wie von Polystyrol ausgehend, Ethylenoxid daran polymerisiert wurde<sup>50,79</sup>. Bei der *Grafting-from-Methode* kann die Länge von PEG gezielt eingestellt werden. Außerdem muss PEG nicht abgetrennt werden, da kein freies PEG in der Reaktionslösung vorhanden ist. Synthetisch gestaltet sich die anionische Polymerisation deutlich aufwendiger als die nukleophile Substitution, um PEG an das organische Molekül zu koppeln. Bei der anionischen Polymerisation ist das Arbeiten unter

wasserfreien Bedingungen notwendig. Allerdings ist bei dieser Methode eine Bestimmung des Polymerisationsgrades mit Standardmethoden wie zum Beispiel der GPC nicht möglich. Um den genauen Polymerisationsgrad zu bestimmen, ist häufig eine Abspaltung der PEG-Ketten erforderlich. Zur Synthese des Amphiphils wurden mehrere Synthesestrategien ausprobiert, wobei in allen Strategien  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  durch eine nukleophile Substitution an das Phenolat-Anion gekuppelt wurde (*Grafting-onto-Methode*). Für eine definierte, möglichst einheitliche Struktur der Amphiphile wurde in allen Synthesen,  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  (750 g/mol) mit einer geringen Polydispersität ( $\text{PDI}=1,02$ ) bzw.  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  (380 g/mol), das monodispers war, verwendet.

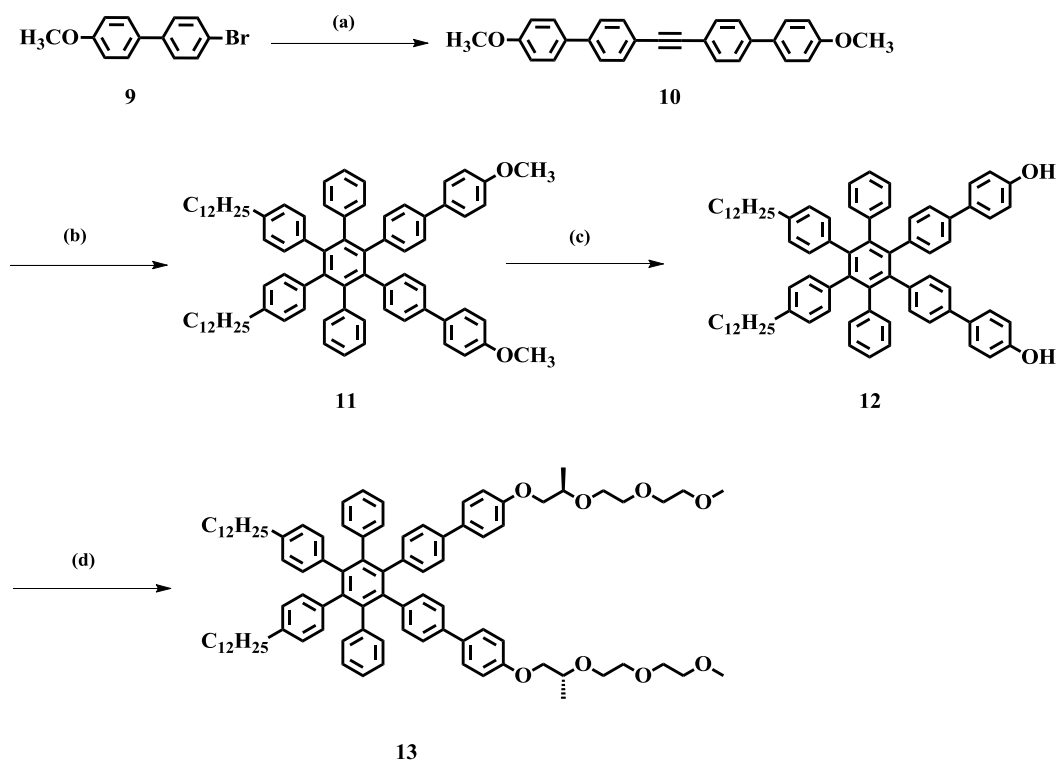
### 2.2.1.1 Synthesewege für HPB mit zwei TEG-Ketten und zwei Dodecylketten

*Aida et al.* synthetisierten Hexaphenylbenzol mit zwei TEG-Ketten und zwei Dodecylketten (**8**). Sie stellten zunächst das Tolan mit den TEG-Ketten (**6**) her. Danach führten sie die Diels-Alder-Reaktion durch<sup>51</sup> (Syntheseweg 1, *Aida*, Abbildung 2-22).



**Abbildung 2-22:** Syntheseweg 1 (*Aida*) von HPB mit zwei TEG-Ketten und zwei Dodecylketten (**8**). (a)  $\text{TsO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF,  $80^\circ\text{C}$ , 24h, 90%; (b) Trimethylsilylacetylen,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , CuI, DBU, Benzol/Wasser,  $60^\circ\text{C}$ , 24h, 69%; (c)  $\text{Bu}_4\text{NOH}$ , Dioxan,  $100^\circ\text{C}$ , 15 min, 44%<sup>15</sup>.

Auf die gleiche Weise synthetisierten sie Hexaphenylbenzol mit zwei TEG-Ketten<sup>52</sup>, wobei anstelle von 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**7**) 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon bei der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt wurde. Neben dieser Synthese verwendeten *Aida et al.* zum Einführen von chiralen hydrophilen PEG-Ketten 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**). Sie führten die Diels-Alder-Reaktion durch, entschützten die Methoxygruppen und pegylierten das Hexaphenylbenzol mit den zwei Hydroxylgruppen und den zwei Dodecylketten (**12**)<sup>53</sup> (Syntheseweg 2, *Aida*, Abbildung 2-23).

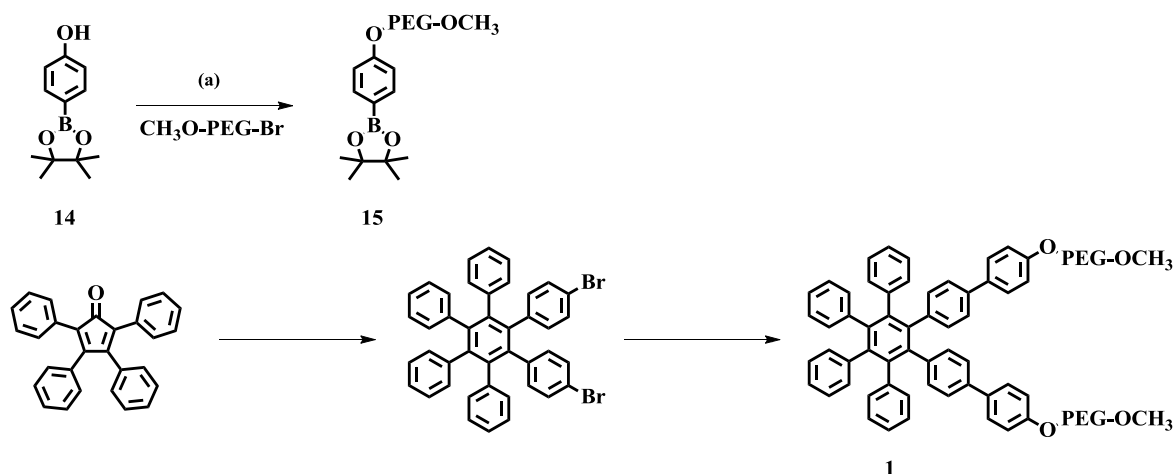


**Abbildung 2-23:** Syntheseweg 2 (*Aida*) von HPB mit zwei chiralen TEG-Ketten und zwei Dodecylketten (**13**). (a) Trimethylsilylacetylen,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , CuI, DBU, Benzol/Wasser, 60 °C, 24h, 69%; (b) 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon, Diphenylether, Rückfluss, 24h, 80%; (c)  $\text{BBr}_3$ , Dichlormethan, 0° C auf RT, 90%; (d) (2*R*)-2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]propyl-*p*-tosylat, Kaliumhydroxid, THF, Rückfluss, 14h, 85%<sup>53</sup>.

In dieser Arbeit wurde der Syntheseweg 1 von *Aida* nicht verwendet, da die Abtrennung von PEG von dem pegylierten Biphenyl aufgrund der ähnlichen Polarität nicht möglich sein wird. Der Syntheseweg 2 von *Aida*, der von 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) ausgeht, wurde in der zweiten Synthesestrategie dieser Arbeit ausprobiert.

### 2.2.1.2 Synthesestrategie 1 für die Synthese von HPB mit zwei PEG-Ketten

In der ersten Synthesestrategie soll 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl hergestellt werden, das dann im zweiten Schritt mit dem pegylierten Aromaten mit Boronsäureester (**15**) zu HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) reagieren soll (Abbildung 2-24).

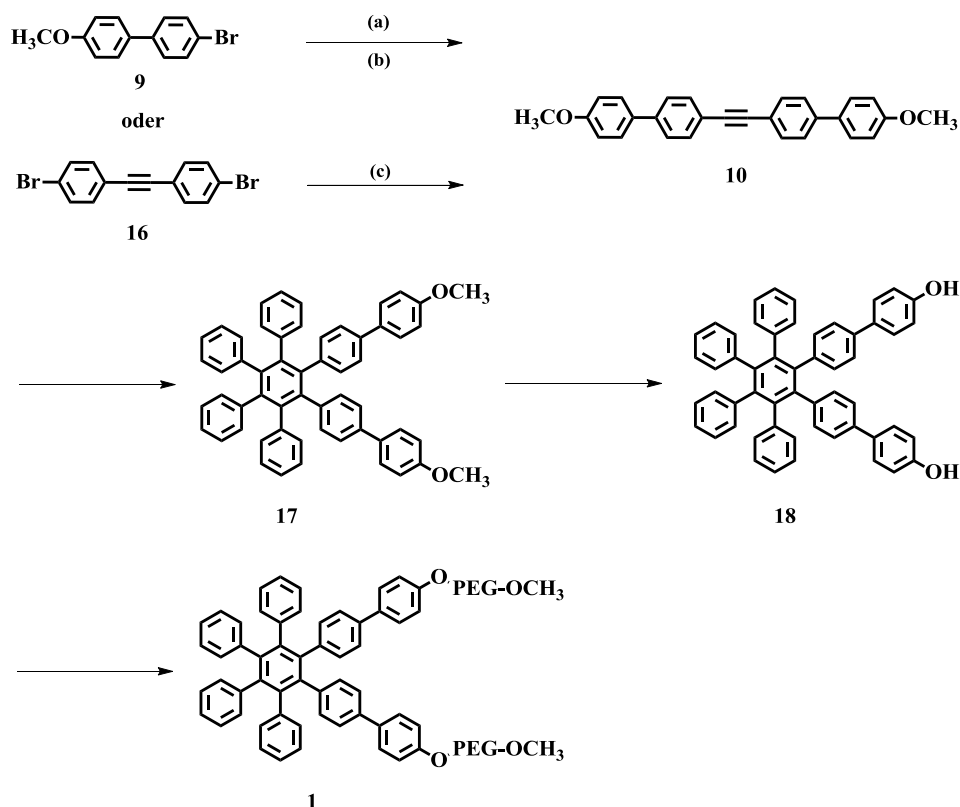


**Abbildung 2-24:** Erste Synthesestrategie: Synthese von Hexaphenylbenzol mit zwei PEG-Ketten (**1**). (a) Kaliumcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 80°C, 19h.

Allerdings konnte der pegylierte Aromat mit dem Boronsäureester (**15**), der durch nukleophile Substitution von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**14**) mit  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  hergestellt wurde, wegen der ähnlichen Polarität nicht aufgereinigt werden. Eine Auftrennung mittels Gelpermeationschromatographie war wegen des ähnlichen Molekulargewichts ebenfalls nicht erfolgreich.

### 2.2.1.3 Synthesestrategie 2 für die Synthese von HPB mit zwei PEG-Ketten

Die zweite Synthesestrategie beruht auf der Diels-Alder-Reaktion mit 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) und 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (Abbildung 2-25).

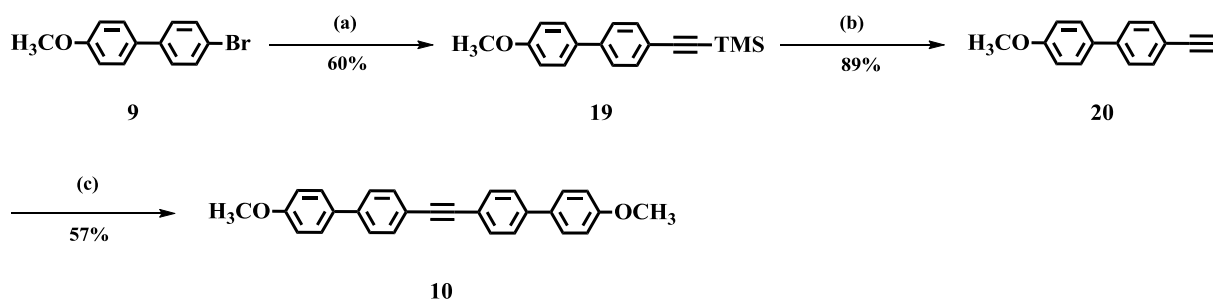


**Abbildung 2-25:** Synthesestrategie 2: Synthese von Hexaphenylbenzol mit zwei PEG-Ketten (**1**). (a) Trimethylsilylacetylen, CuI,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Benzol/Wasser, 60 °C, 24 h (Hagihara-Sonogashira-Reaktion); (b) Bistributylstannylacetylen, CuI,  $\text{PdCl}_2$ , CsF,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , DMF, 45 °C, 16 h (Stille-Reaktion); (c) 4-Methoxyphenylboronsäure,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , Kaliumcarbonat, Wasser/Toluol/Ethanol, 100 °C, 5d bzw. 4-Methoxyphenylboronsäure,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{Et}_4\text{NOH}$ , Toluol, 90 °C, 2d (Suzuki-Reaktion).

Die Aufreinigung von 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) erwies sich sowohl bei der Eintopfreaktion (a) mit 4-Bromo-4'-methoxy-1,1'-biphenyl (**9**), Trimethylsilylacetylen, DBU und Benzol mit Spuren von Wasser als auch bei der Stille-Reaktion (b) mit Tributylstannylacetylen bzw. der Suzuki-Reaktion (c) mit 4-Methoxyphenylboronsäure und 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin (**16**) als nicht durchführbar (Abbildung 2-26). Die von *Aida* veröffentlichte Synthese (a) für das Tolan war nicht reproduzierbar.

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) war eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich. Auch die Umkristallisation des Produkts in Toluol führte nicht zu der sauberen Verbindung.

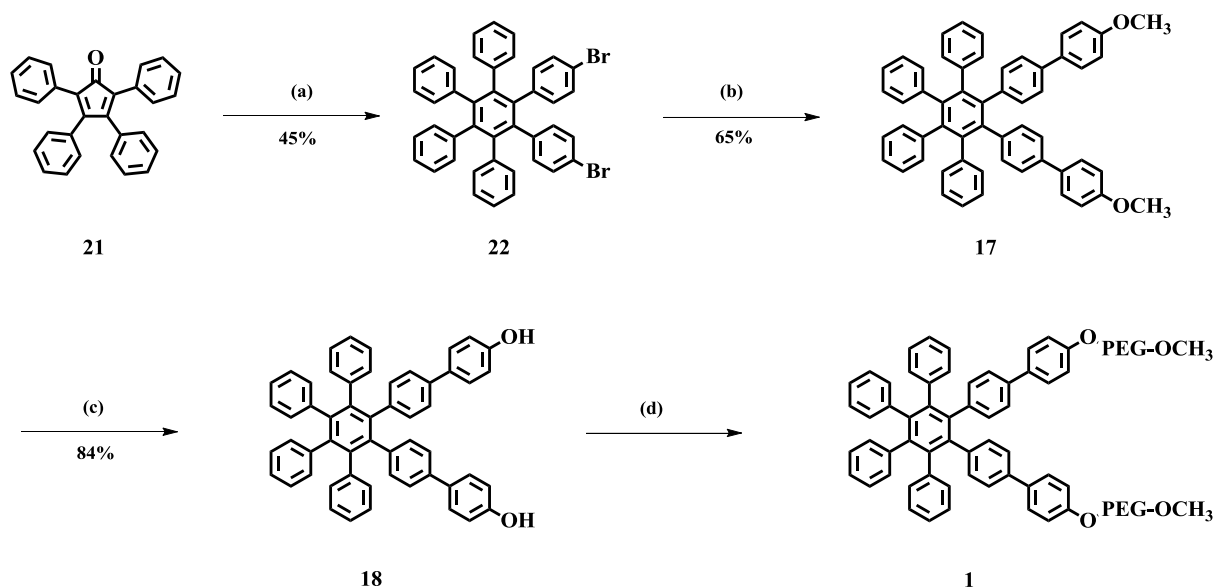
1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) konnte hingegen über drei Reaktionsschritte (Hagihara-Sonogashira-Reaktion, Entschützen der Acetylengruppe mit Kaliumfluorid und darauffolgende Hagihara-Sonogashira-Reaktion) erhalten werden (Abbildung 2-26). Nach der ersten und zweiten Stufe war eine säulenchromatographische Aufreinigung möglich. Die Aufreinigung mittels Umkristallisation nach der dritten Stufe in Toluol stellte kein Problem dar. Allerdings betrug die Ausbeute über die drei Reaktionen nur 30 %.



**Abbildung 2-26:** Syntheschema für die Synthese von 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**) (a) Trimethylsilylacetylen, CuI,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , Triethylamin, Toluol, 80 °C, 16h, 60%; (b) Kaliumfluorid, Methanol/THF, RT, 16h, 89%; (c) 4-Brom-4'-Methoxybiphenyl, CuI,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , Triethylamin, Toluol, 80°C, 3d, 57%.

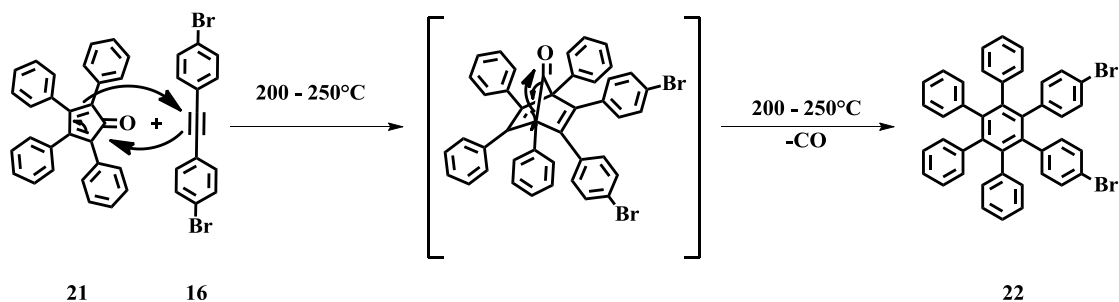
### 2.2.1.4 Synthesestrategie 3 für die Synthese von HPB mit zwei PEG-Ketten

Parallel zu der zweiten Synthesestrategie wurde eine dritte Route verfolgt. Um den Syntheseweg zu verkürzen und um höhere Ausbeuten zu erzielen, wurde HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) nach dem Reaktionsschema, das in Abbildung 2-27 dargestellt ist, synthetisiert.



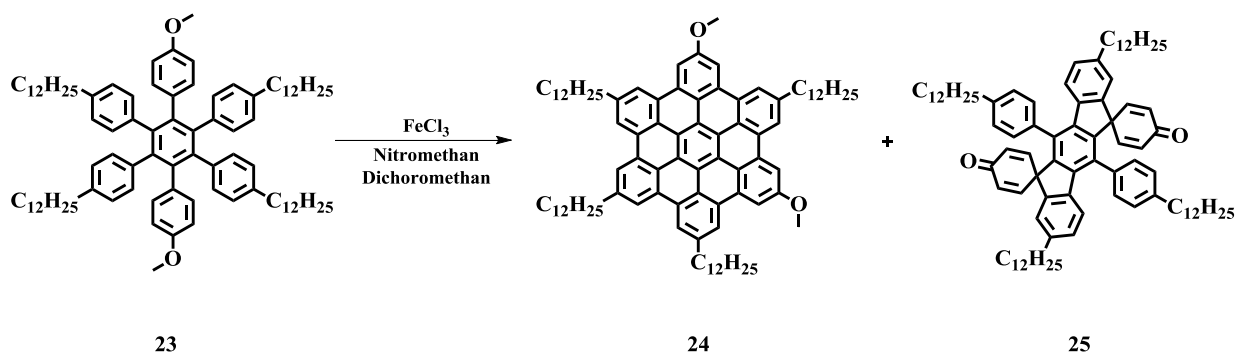
**Abbildung 2-27:** Syntheschema für HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**). (a) 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin, Diphenylether, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h, 45 %; (b) (4-Methoxyphenyl)boronsäure,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , DABCO, DMF, 80 °C, 3d, 65%; (c)  $\text{BBr}_3$ , DCM, 0°C auf RT, 84%; (d)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{PEG}-\text{Br}$ , KOH, THF, Rückfluss, 18 h.

Unter Verwendung von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon (**21**) und 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin (**16**) kann 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) über eine Diels-Alder-Reaktion hergestellt werden. Bei der Diels-Alder-Reaktion bildet sich ein gewinkeltes Intermediat, das nach CO-Abspaltung zu dem gewünschten 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) in einer Ausbeute von 45 % führte (Abbildung 2-28)<sup>54</sup>.



**Abbildung 2-28:** Reaktionsmechanismus der Diels-Alder-Reaktion von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon (21) und 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin (16) zu 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (22).

Da bei einem direkt an Hexaphenylbenzol gebundenen Sauerstoff (23) eine oxidative Cyclodehydrierung (Planarisierung des Hexaphenylbenzols zum Hexa-*peri*-hexabenzocoronen) unmöglich ist<sup>55</sup>, soll eine Phenylgruppe zwischen Sauerstoff und Hexaphenylbenzol eingeführt werden. Bei HPBs mit direkt an HPB gebundenem Sauerstoff bilden sich Spirocyclen (25) (Abbildung 2-29).



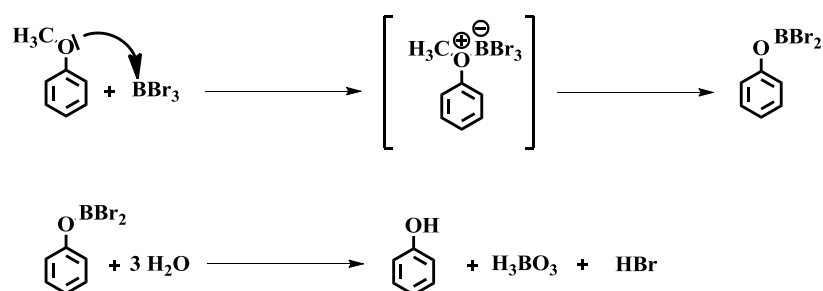
**Abbildung 2-29:** Reaktion von Hexaphenylbenzol mit zwei direkt gebundenen Methoxygruppen (23) mit Eisen(III)chlorid und Nitromethan in Dichlormethan<sup>55</sup>.

Es soll eine Methoxyphenylgruppe über eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung mit 4-Methoxyphenylboronsäure eingeführt werden. Suzuki-Reaktionen laufen, wie aus der Literatur bekannt ist, zwischen Boronsäuren bzw. Boronsäureestern und Aromaten mit guten Abgangsgruppen wie Brom in Gegenwart von 0,1 – 1 mol% Pd(0)-Katalysator in guten Ausbeuten ab<sup>56</sup>.

Die Suzuki-Kreuzkupplung<sup>57</sup> wurde zunächst in einem heterogenen Lösungsmittelgemisch aus Toluol und einer basischen Phase aus Kaliumcarbonat durchgeführt. Im Rahmen dieser Reaktionsbedingungen konnte in 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (22) keine Methoxyphenylgruppe eingeführt werden. 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (22) konnte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Grund dafür war wahrscheinlich die sehr schlechte Löslichkeit von 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (22) in Toluol. Erst die Veränderung des Lösungsmittels zu Dimethylformamid (DMF), der Base Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und dem

Liganden 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) ermöglichten die Einführung der Methoxyphenylgruppe in HPB in einer Ausbeute von 65 %.

Die Entschützung mit der Lewis-Säure Bortribromid in Dichlormethan erfolgte quantitativ<sup>58</sup>. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 2-30 dargestellt. Die Reaktion mit Bortribromid ist eine schonende Methode, die vor allem bei Methoxygruppen in Naturstoffen Einsatz findet. Bortribromid ist effizienter als Iodtrimethylsilan<sup>59</sup>. Der Mechanismus ist in Abbildung 2-30 beschrieben. Durch den Angriff des freien Elektronenpaares vom Sauerstoff-Atom am Boratom von Bortribromid bildet sich ein Übergangskomplex. Nach der Abspaltung von Methylbromid wird der Dibromsäurephenylester erhalten. Anschließend führt die Hydrolyse des Esters zu Phenol.



**Abbildung 2-30:** Mechanismus der Entschützung der Hydroxylgruppe mit  $\text{BBr}_3$  am Beispiel von Methoxybenzol zum Phenol<sup>58</sup>.

Anschließende Pegylierung von 3",4",5",6"-Tetraphenyl-[1,1':4',1'':2'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4'''-diol (**18**) mit  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  (PEG:  $M_n = 750$  g/mol) in THF unter Zugabe von Kaliumhydroxid ergab HPB mit zwei PEG-Ketten. Mittels säulenchromatographischer Auftrennung mit Kieselgel bzw. mit Gelpermeationschromatographie war es nicht möglich, überschüssiges PEG und HPB mit einer PEG-Gruppe zu entfernen. Erst *Recycling-GPC* mit Chloroform führte zu der Abtrennung der Verunreinigungen. HPB mit zwei PEG-Ketten wurde anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte im Tieffeld Aromatensignale, die der erwarteten Aufspaltung und Anzahl der Protonen des HPBs mit zwei Phenylgruppen mit einer chemischen Verschiebung von 6,84 ppm bis 7,37 ppm entsprechen (Abbildung 2-31). Mittels 2D  $\text{H,H COSY}$ - (*Correlated Spectroscopy*, Kopplungen über Bindungen) und dem 2D  $\text{H,H NOESY}$ - (*Nuclear Overhauser Effect*, Dipol-Dipol-Kopplung über den Raum) NMR-Spektrum konnten die Peaks im aromatischen Bereich den Protonen zugeordnet werden. Unter Zuhilfenahme von einem 2D  $\text{H,H NOESY}$ -Experiment wurde festgestellt, dass die Protonen d in dem Signal bei 6,92 ppm lagen (Abbildung 2-32). Anhand des 2D  $\text{H,H COSY}$ -NMR-Spektrums konnten zwei AB-Spinsysteme identifiziert werden (Abbildung 2-33). Die Signale im roten Kasten und die Signale im blauen Kasten entsprechen jeweils einem AB-Spinsystem. Daraus folgt, dass d mit dem Protonensignal bei 7,35 ppm (c) koppelt. Das zweite AB-Spinsystem kommt von den Protonen a und b. Hier bestätigt die Kopplungskonstante  $^3J$  von 8,26 Hz, dass ein AB-Spinsystem vorliegt.

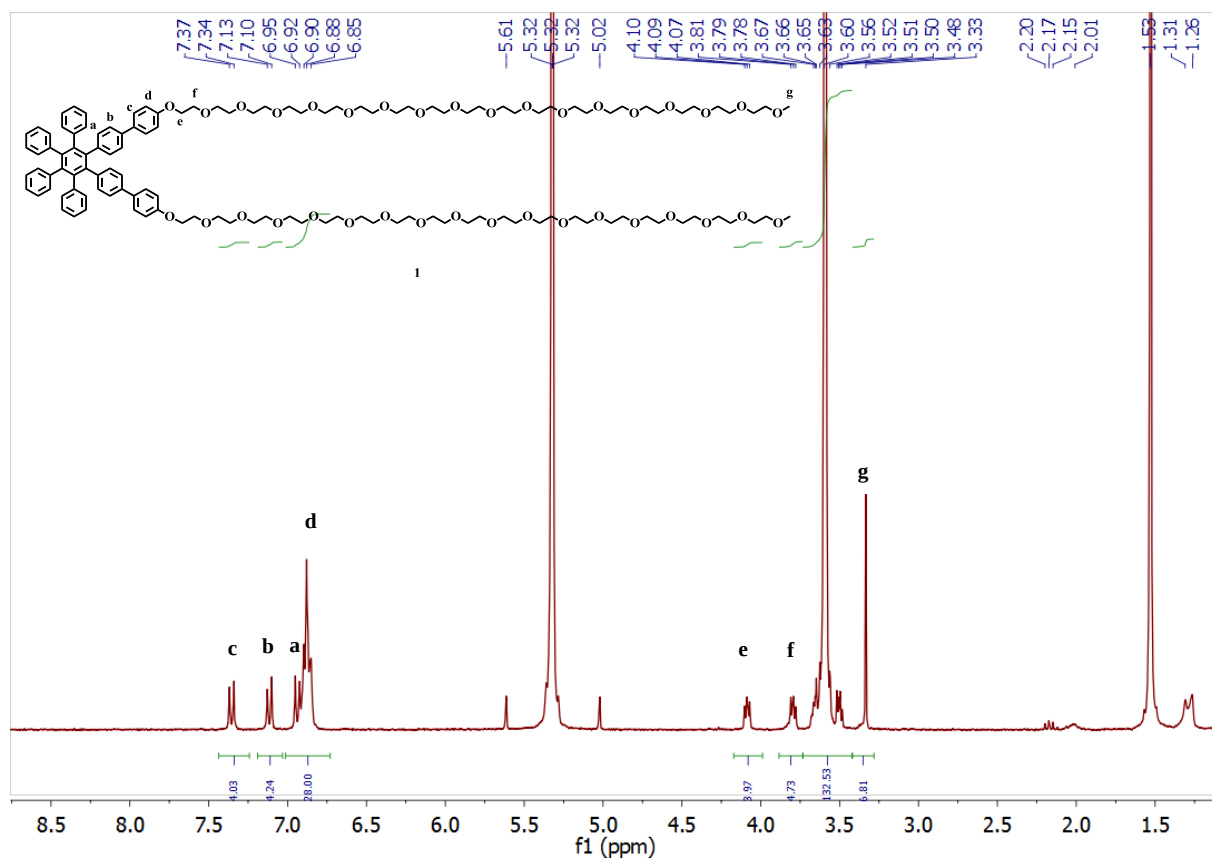


Abbildung 2-31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung 1.

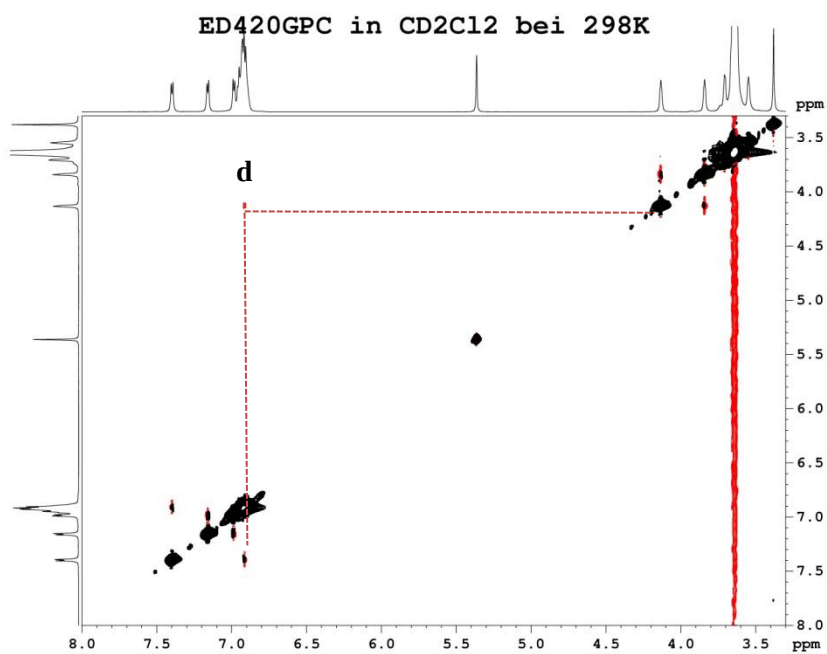
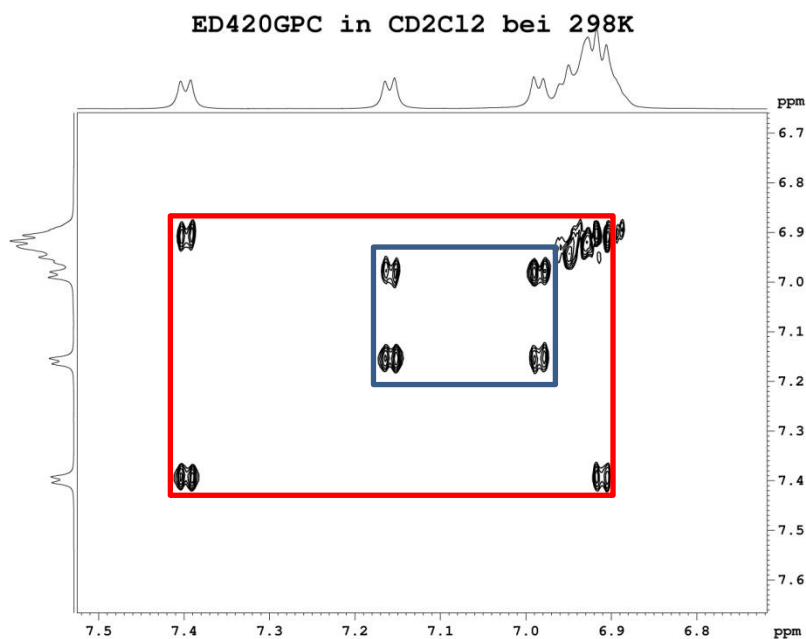


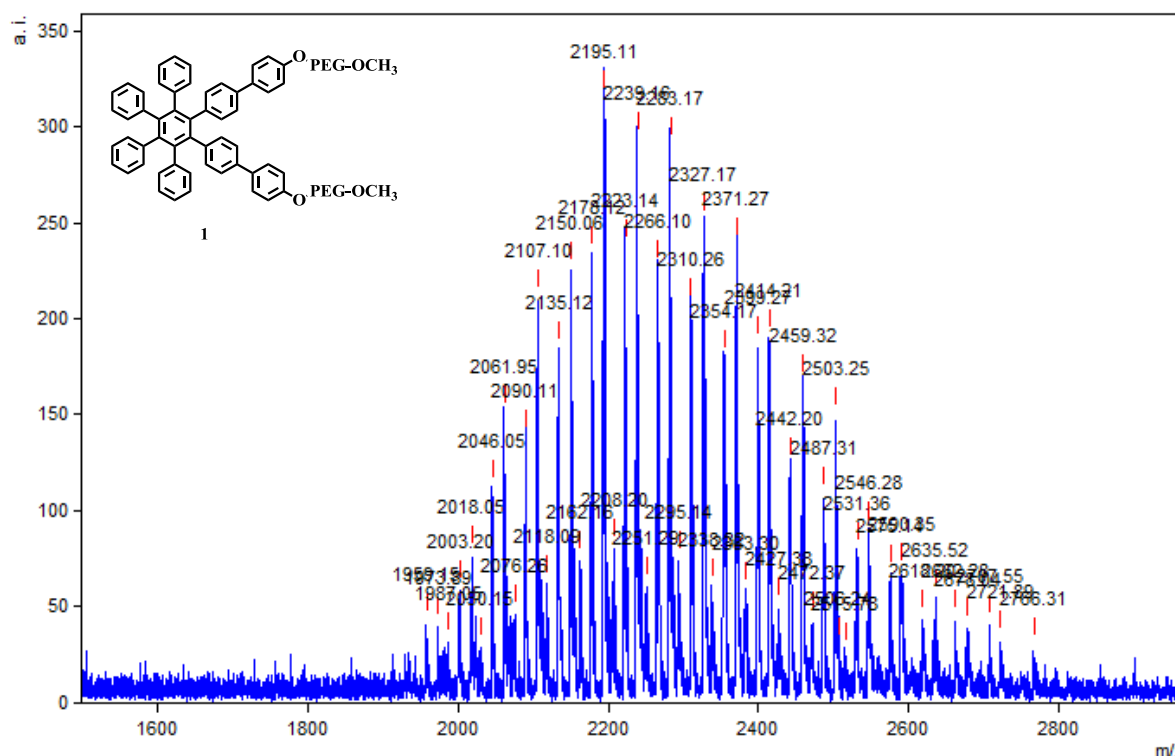
Abbildung 2-32: 2D  $\text{H,H}$ -NOESY-NMR-Spektrum von Verbindung 1 (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



**Abbildung 2-33:** 2D H,H-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **1** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Das erwartete Signalverhältnis der aromatischen Protonen (36 Protonen) zu den aliphatischen Protonen (148 Protonen) stimmt mit den relativen Signalintensitäten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum überein. Daraus konnte geschlossen werden, dass zwei PEG-Ketten mit jeweils 18 Ethylenglykoleinheiten an HPB gebunden waren.

Auch mit MALDI-TOF-Spektrometrie wurde HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) identifiziert. Das MALDI-TOF-Spektrum ist in Abbildung 2-34 dargestellt. Die Abstände zwischen den einzelnen Peaks betrugen 44 Dalton. Sie entsprachen der molaren Masse einer Wiederholungseinheit von PEG. Außerdem waren zwei parallel verlaufende Serien mit einem Abstand von 16 Dalton zu sehen. Diese beiden Serien sind auf die Natrium- und Kaliumaddukte der Verbindung zurückzuführen.



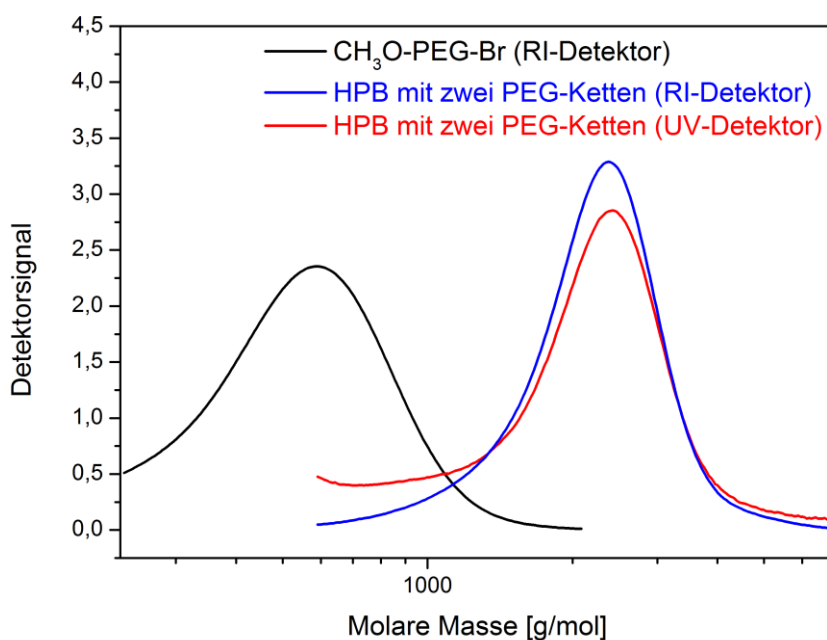
**Abbildung 2-34:** MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **1** mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

Die Serie mit der höheren Intensität stellt die Kaliumaddukte dar (Tabelle 2-2). Die Serie mit der etwas geringeren Intensität sind die Natriumaddukte. Die dritte Serie mit einer noch geringeren Intensität ist auf Lithiumaddukte zurückzuführen. Im MALDI-TOF-Spektrum sieht man, dass weder freies PEG noch monosubstituiertes HPB vorhanden war.

**Tabelle 2-2:** Zuordnung der Peaks aus dem MALDI-TOF-Spektrum von **1**. Das Lösungsmittel war Dichlormethan, die Matrix war Dithranol.

| Verbindung      | Molare Masse | Li-Addukt berechnet | Li-Addukt gemessen | Na-Addukt berechnet | Na-Addukt gemessen | K-Addukt berechnet | K-Addukt gemessen |
|-----------------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| HPB-PEG16-PEG17 | 2200         | 2207                | 2208               | 2223                | 2223               | 2239               | 2239              |
| HPB-PEG17-PEG17 | 2244         | 2251                | 2251               | 2267                | 2266               | 2283               | 2283              |
| HPB-PEG17-PEG18 | 2288         | 2295                | 2295               | 2311                | 2310               | 2327               | 2327              |
| HPB-PEG18-PEG18 | 2332         | 2338                | 2338               | 2355                | 2354               | 2371               | 2371              |

Ein Vergleich des Molekulargewichts von PEG und HPB mit PEG-Ketten zeigte, dass HPB mit zwei PEG-Ketten ein deutlich größeres Molekulargewicht aufwies als  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  (Abbildung 2-35, Tabelle 2-3). Aus dem Eluogramm der GPC ist erkennbar, dass PEG vollständig entfernt worden war.

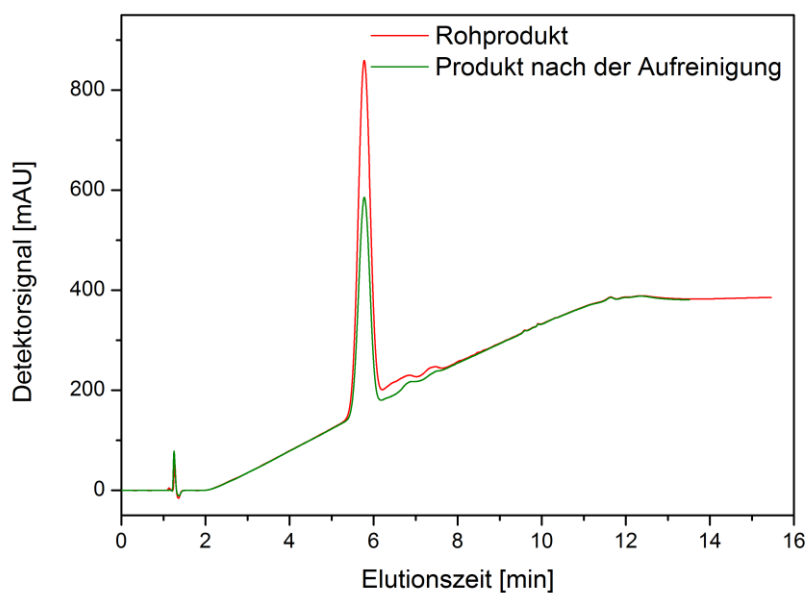


**Abbildung 2-35:** GPC-Kurven von  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  in Schwarz und Molekül **1** in Rot mit dem RI-Detektor. In Blau mit dem UV-Detektor. Bestimmt in DMF mit Polyethylenoxid als Standard.

**Tabelle 2-3:** Molekulargewicht von  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  und **1**. <sup>a)</sup>GPC: Bestimmt in DMF mit PEO als Standard. <sup>b)</sup><sup>1</sup>H-NMR: in deuteriertem Dichlormethan unter der Annahme, dass jedes HPB mit zwei PEG-Ketten funktionalisiert wurde und kein freies PEG mehr vorhanden ist.

|                              | $M_n [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$<br>(GPC) <sup>a)</sup> | $M_w [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$<br>(GPC) <sup>a)</sup> | PDI<br>(GPC) | $M_n [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$<br>( <sup>1</sup> H-NMR) <sup>b)</sup> | DP<br>(theoretisch) | $M_n [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$<br>(theoretisch) |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$ | 500                                                         | 600                                                         | 1,17         | 888                                                                         | 18                  | 888                                                   |
| <b>1</b> (UV-Detektor)       | 2000                                                        | 2300                                                        | 1,14         | 2250                                                                        | 36                  | 2333                                                  |
| <b>1</b> (RI-Detektor)       | 2100                                                        | 2300                                                        | 1,10         | 2250                                                                        | 36                  | 2333                                                  |

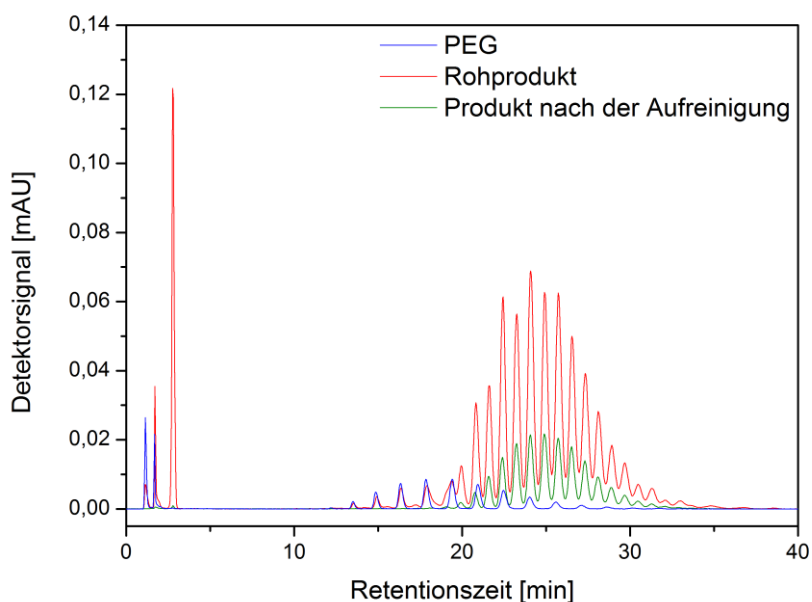
Der Reinheitsgrad der Verbindung wurde mittels analytischer HPLC bestimmt. Als Elutionsmittel wurde eine THF/Wasser-Mischung verwendet. Es wurde mit einer Mischung von 20 % THF und 80 % Wasser angefangen. Der THF-Gehalt wurde kontinuierlich erhöht. Nach 10 Minuten wurde mit 100 % THF eluiert. Es konnte gezeigt werden, dass PEG und monosubstituiertes HPB vollständig entfernt worden waren (Abbildung 2-36). Außerdem lagen keine anderen Verunreinigungen in dem Produkt vor.



**Abbildung 2-36:** Elugramm der HPLC von **1** mit einer Merck RP18e-Säule mit THF und Wasser.

Im MALDI-TOF-Spektrum sind Peaks bei 600 bis 700 g mol<sup>-1</sup> zu sehen. Um zu prüfen, ob dies auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist, wurde **1** über eine HPLC-Säule weiter aufgereinigt. Anschließende Analyse der aufgetrennten Verbindung zeigte, dass die Peaks zwischen 600 und 700 g/mol auch in der mittels HPLC aufgereinigten Verbindung vorhanden sind. Die Peaks in diesem Bereich sind auf die Matrix Dithranol (1,8-Dihydroxy-10*H*-anthracen-9-on) zurückzuführen.

Das Elugramm der analytischen HPLC zeigte, dass mit einer MerckSi60-Säule mit Acetonitril und Wasser als Eluent eine Auftrennung von **1** je nach Polymerisationsgrad von PEG möglich ist (Abbildung 2-37). Im Bereich von 12 min bis 21 min erkennt man, dass das Rohprodukt freies PEG enthält, wohingegen nach der Aufreinigung mittels *Recycling-GPC* freies PEG vollständig entfernt worden war.



**Abbildung 2-37:** Eluogramm der HPLC von **1** mit einer MerckSi60-Säule mit Acetonitril und Wasser.

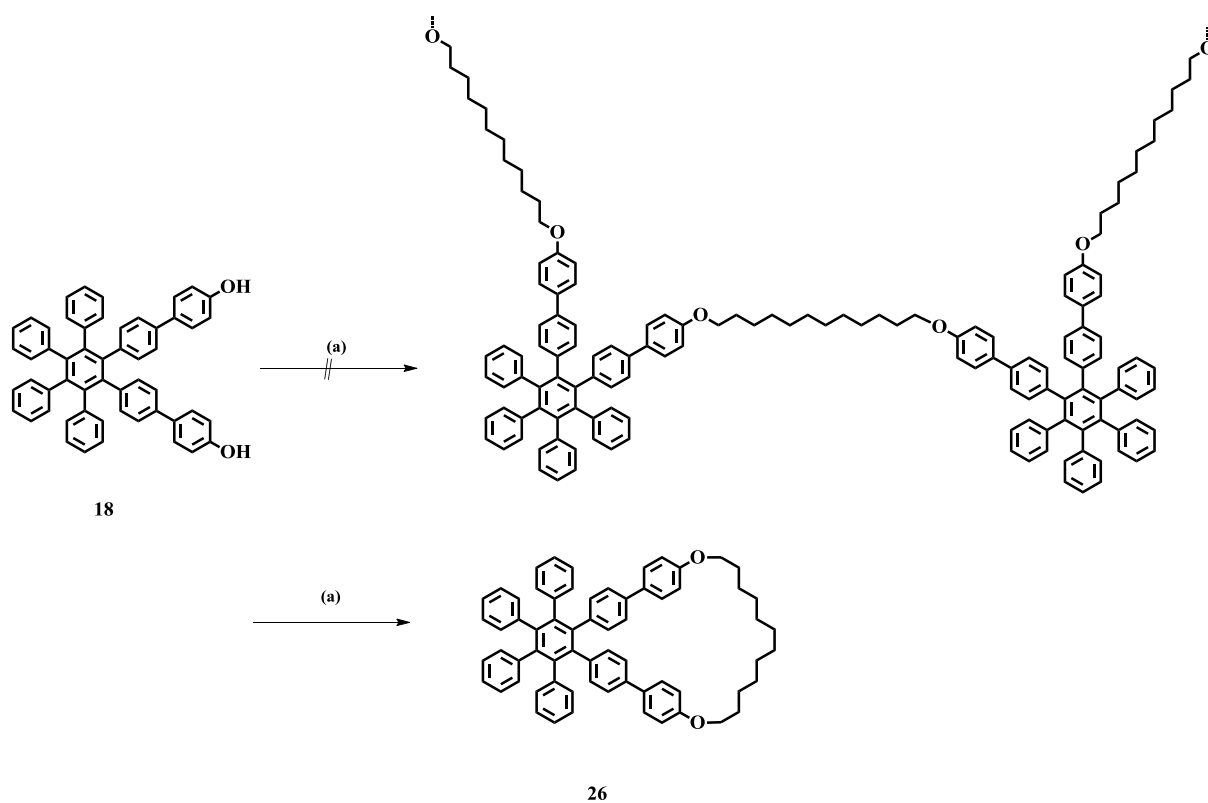
Diese Verbindung stellt in der vorliegenden Arbeit ein wichtiges Material dar. In Kapitel 2.3 wird die Selbstorganisation in Lösung von **1** untersucht. In Kapitel 2.4 wird von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) die Selbstorganisation an der Luft/Wasser-Grenzfläche bestimmt. Außerdem wird **1** auf Oberflächen aufgebracht. In Kapitel 2.5 wird das Verhalten der Verbindung in der festen Phase ermittelt.

#### 2.2.1.5 Elektrospeinning von HPB mit PEG-Ketten

Über Elektrospeinning sollen aus Molekül **1** Fasern gesponnen werden. Der erste Versuch, Molekül **1** in wässriger Lösung zu verspinnen, schlug fehl. Die SEM-Aufnahmen zeigten, dass keine Fasern erhalten wurden. In einem zweiten Versuch wurde die Probe bei 70°C vor dem Elektrospeinning für 10 min geheizt. Die Viskosität war dadurch höher. Jedoch führte auch dieses Verfahren nicht zu den Fasern.

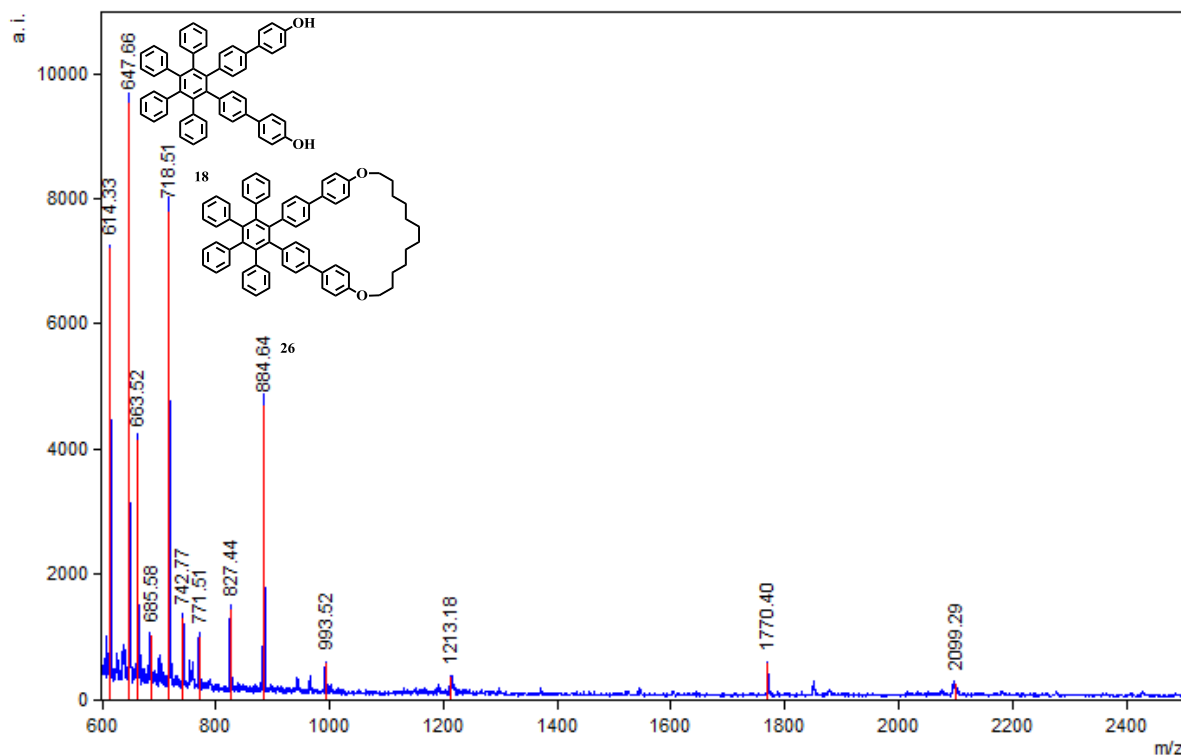
Ein Grund dafür, dass keine Fasern erhalten wurden, ist, dass die PEG-Ketten nicht ausreichend lang waren. Die mittlere molare Masse einer PEG-Kette betrug  $750 \text{ g mol}^{-1}$ . Beim Elektrospeinning ist es notwendig, dass es zu einer Verflechtung (*entanglement*) zwischen den Ketten kommen kann<sup>60,61</sup>.

Danach wurde versucht, lange Ketten, die abwechselnd aus HPB und PEG bestanden, herzustellen. Diese Ketten sollen dann versponnen werden. Bifunktionelles PEG ( $300 \text{ g mol}^{-1}$ ) mit zwei Brom-Atomen sollte an den Enden mit 1,2-Diphenol-HPB (**18**) zu langen Ketten verethert werden. Dafür musste bifunktionelles PEG ( $300 \text{ g mol}^{-1}$ ) mit zwei Brom-Atomen hergestellt werden. Allerdings konnte die Verbindung nicht rein hergestellt werden. Deshalb wurde 1,12-Dibromdodecan verwendet, um lange Stränge aus alternierendem HPB und Dodecylketten herzustellen.

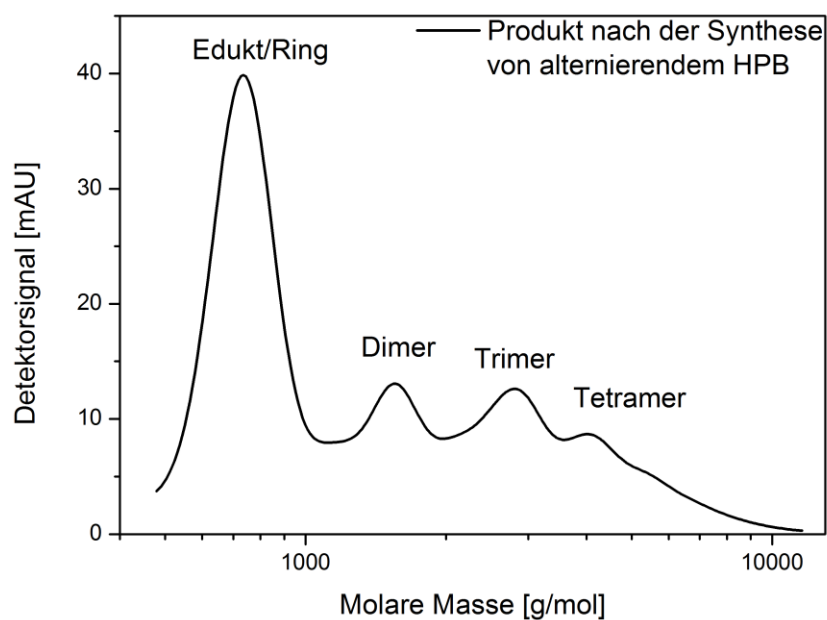


**Abbildung 2-38:** Versuch der Synthese von alternierenden PEG-HPB-Ketten. (a) 1,12-Dibromdodecan, KOH, THF, Rückfluss, 18h.

Nach der Polykondensation der beiden Verbindungen wurde kein hohes Molekulargewicht erzielt. Das MALDI-TOF-Spektrum zeigte nur Edukt (**18**) und das Produkt nach dem Ringschluss (**26**) (Abbildung 2-39). Auch in der GPC-Kurve wurden nur Edukt und wenig höhermolekulare Verbindungen festgestellt (Abbildung 2-40).



**Abbildung 2-39:** MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **26** nach der Polykondensation mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.



**Abbildung 2-40:** GPC-Kurve von dem Produkt nach der Synthese von alternierendem HPB (RI-Detektor). Bestimmt in THF mit Polystyrol als Standard.

Das kommt daher, dass bei der Polykondensation nach der Carothers-Gleichung nur bei hohen Umsätzen hochmolekulare Produkte erzielt werden können.

Bei der Polykondensation wird der Polymerisationsgrad  $\overline{X}_n$  in Abhängigkeit vom Umsatz  $p$  mit der Carothers-Gleichung<sup>62</sup> beschrieben.

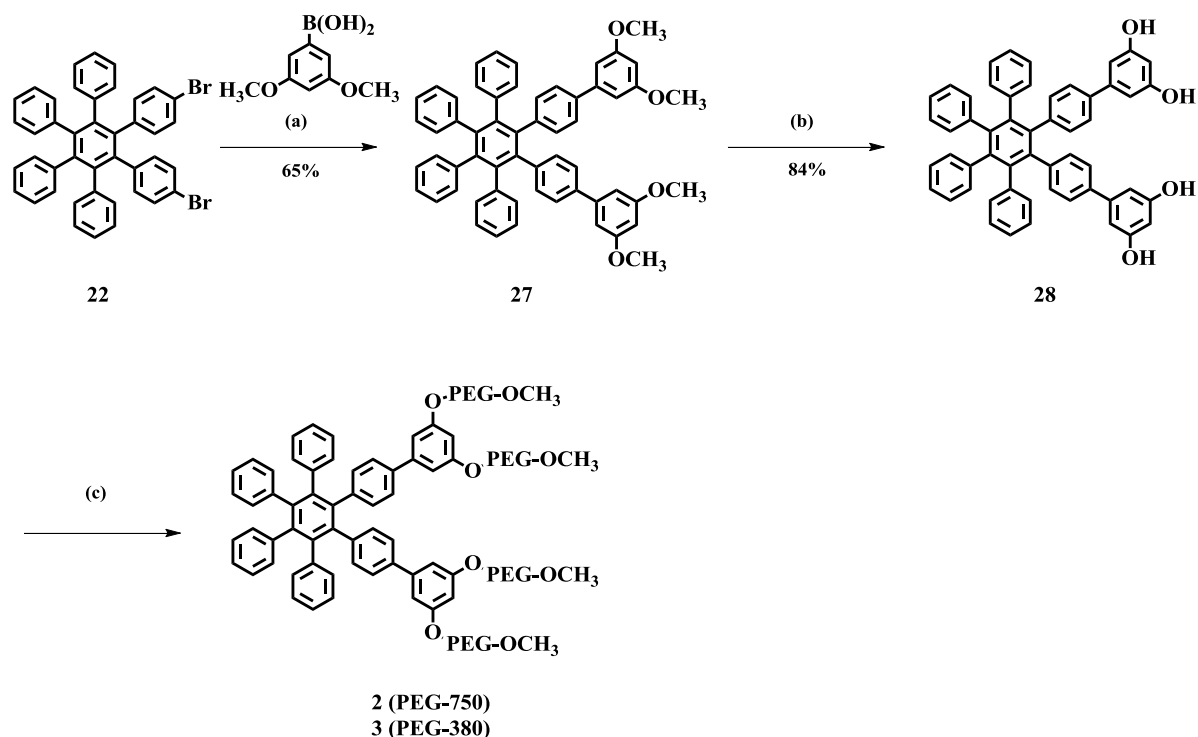
$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (2.1)$$

Der Grund dafür, dass kein hohes Molekulargewicht erzielt wurde, liegt in der Bildung von Zyklen (Abbildung 2-39). Für hohe Molekulargewichte bei Polykondensationen müssen beide Reaktanden im Verhältnis 1/1 vorhanden sein. Durch die Bildung von Zyklen reagiert ein Teil der Reaktanden zu Zyklen. Dadurch ist das Verhältnis verändert, und ein hohes Molekulargewicht kann nicht erreicht werden.

### 2.2.2 HPB mit vier langen (2) bzw. vier kurzen PEG-Ketten (3)

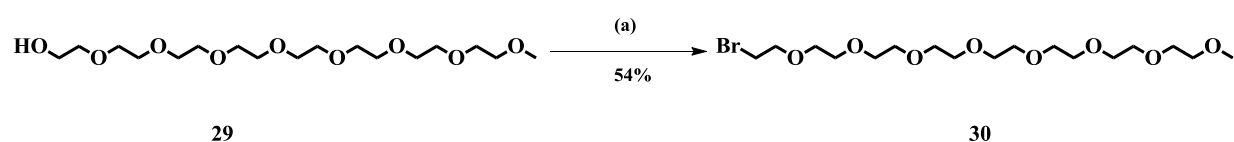
Um den Einfluss der Anzahl der PEG-Ketten und der Länge der PEG-Ketten auf die Selbstorganisation zu untersuchen, wurden Derivate mit vier langen bzw. kurzen PEG-Ketten hergestellt. Dieses Molekül hatte den gleichen Prozentsatz von Molekül **1**, aber doppelt so viele PEG-Ketten. Das zweite Derivat hatte vier lange PEG-Ketten und damit einen doppelt so hohen Prozentanteil wie Molekül **1** und **3**.

Mit einem ähnlichen Versuchsprotokoll wurde HPB mit vier langen und vier kurzen PEG-Ketten hergestellt. Wie bei Molekül **1** wurde eine Suzuki-Kreuzkupplung in DMF mit Cäsiumcarbonat als Base und DABCO als Liganden durchgeführt. Es wurde allerdings anstelle von 4-Methoxyphenylboronsäure 3,5-Dimethoxyphenylboronsäure verwendet (Abbildung 2-41). HPB mit vier Methoxyphenylgruppen (**27**) wurde in einer Ausbeute von 68 % erhalten. Die Entschützung mit Bortribromid in Dichlormethan erfolgte quantitativ. Hier wurde doppelt so viel Bortribromid zugegeben wie bei HPB mit zwei Methoxyphenylgruppen (**17**).



**Abbildung 2-41:** Synthese von HPB mit vier PEG-Ketten (**2** bzw. **3**). (a)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , DABCO, DMF,  $80^\circ\text{C}$ , 3d, 65%; (c)  $\text{BBr}_3$ , DCM,  $0^\circ\text{C}$  auf RT, 84%; (d)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{PEG}-\text{Br}$  (PEG-750 oder **2-27**), KOH, THF, Rückfluss, 18 h.

$\text{CH}_3\text{O}-\text{PEG}-\text{Br}$  (PEG:  $M_n(\text{PEG-Kette}) = 750 \text{ g/mol}$ ) ist kommerziell erhältlich. Um das kurze PEG für Molekül **3** herzustellen, wurde 2,5,8,11,14,17,20,23-Octaoxapentacosan-25-ol (**29**) in einer Appel-Reaktion mit Triphenylphosphin und Brom zu 25-Bromo-2,5,8,11,14,17,20,23-octaoxapentacosan (**30**) umgesetzt (Abbildung 2-42).



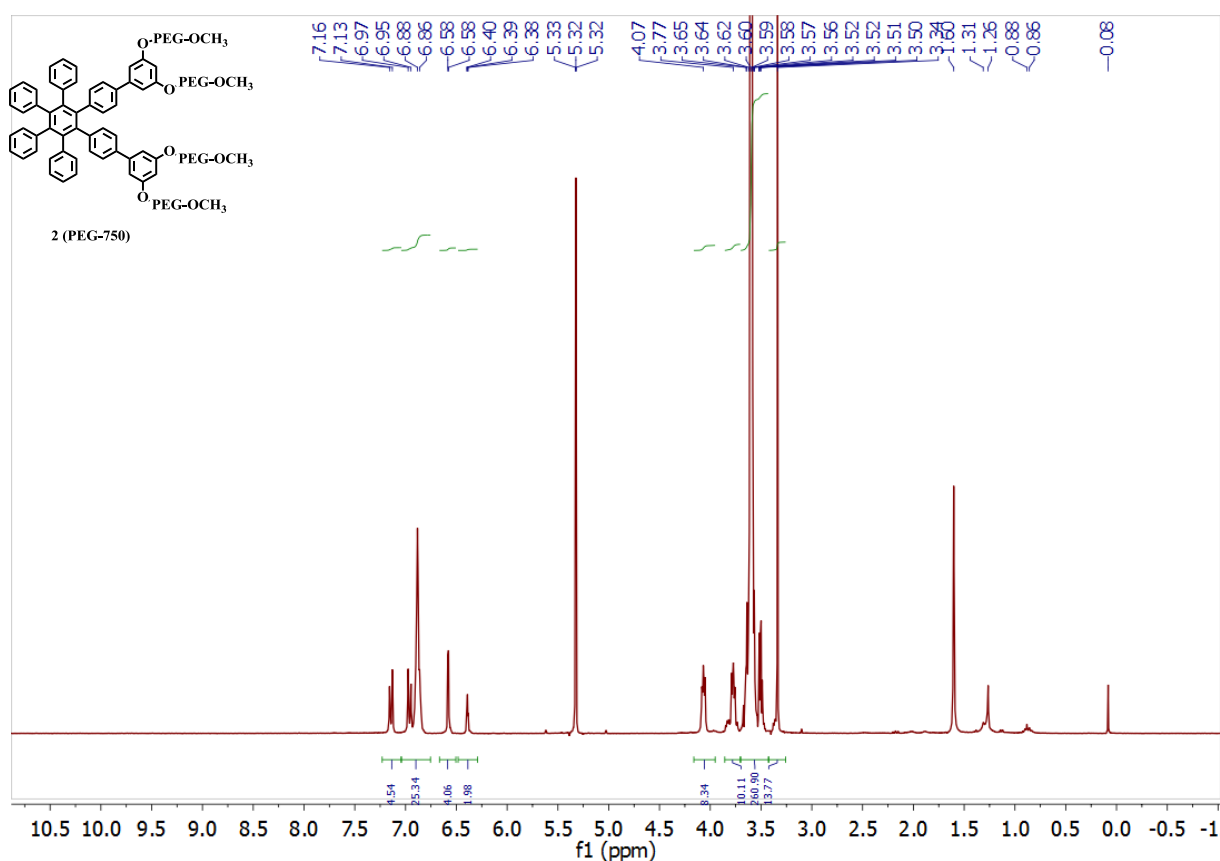
**Abbildung 2-42:** Synthese von 25-Bromo-2,5,8,11,14,17,20,23-octaoxapentacosan (**30**) (a) Brom, Triphenylphosphin, Acetonitril,  $0^\circ\text{C}$  auf RT, 2d, 54%.

Anschließende Pegylierung mit  $\text{CH}_3\text{O}-\text{PEG}-\text{Br}$  (PEG:  $M_n = 750 \text{ g/mol}$ ) bzw. 25-Bromo-2,5,8,11,14,17,20,23-octaoxapentacosan (**30**) in THF unter Zugabe von Kaliumhydroxid ergab HPB mit vier langen bzw. vier kurzen PEG-Ketten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das MALDI-TOF-Spektrum zeigten, dass die Pegylierung nicht vollständig war. Die Pegylierung wurde wiederholt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das MALDI-TOF-Spektrum zeigten, dass jetzt die Pegylierung vollständig war.

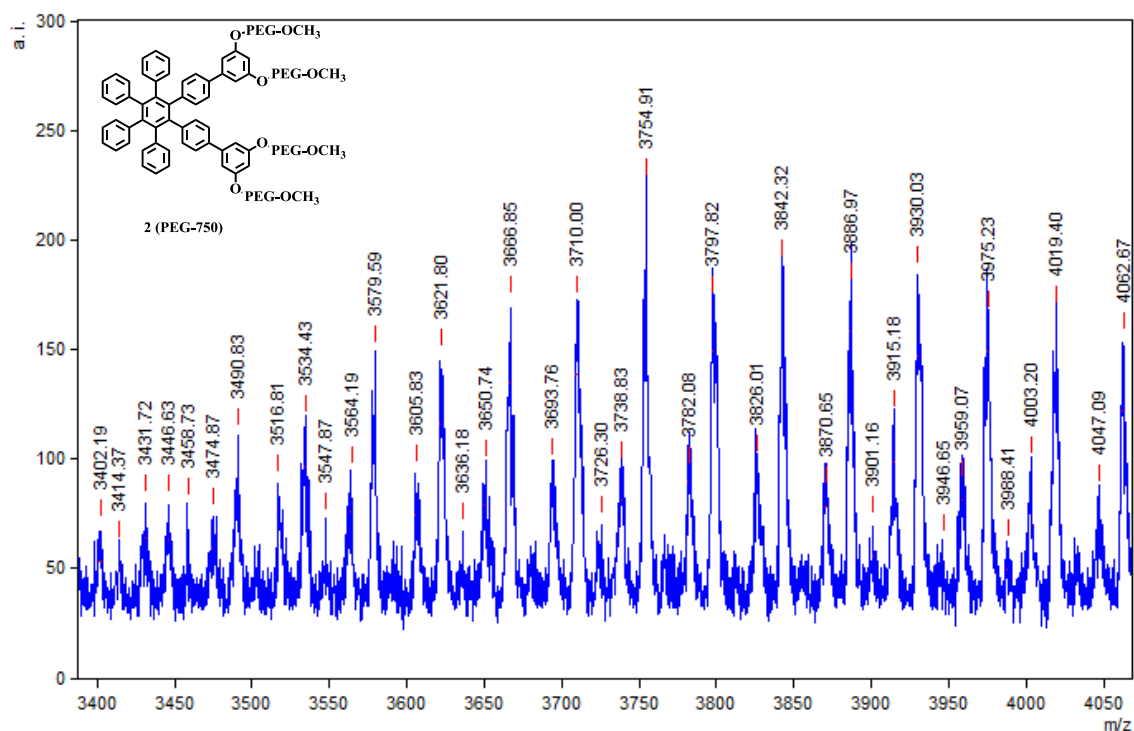
Mit einer Kieselgelsäule konnte HPB mit vier Hydroxylgruppen abgetrennt werden. Allerdings war damit keine Abtrennung von einfach, zweifach oder dreifach pegylierten HPB und freiem PEG möglich.

Erst *Recycling-GPC* mit Chloroform führte auch zu der Abtrennung der Verunreinigungen. HPB mit vier PEG-Ketten wurde anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte im Tieffeld Aromatensignale, die der erwarteten Aufspaltung und Anzahl der Protonen des HPBs mit zwei Phenylgruppen entsprechen (Abbildung 2-43). Die Signale der Methylen- und der Methoxygruppen der PEG-Ketten lagen im Bereich von 3,34 bis 4,08 ppm.



**Abbildung 2-43:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung 2.

Auch mit MALDI-TOF-Spektrometrie wurde HPB mit vier PEG-Ketten identifiziert (Abbildung 2-44). Auch hier waren die Natrium- und Kaliumaddukte in zwei Serien zu erkennen. Die Serie mit der höheren Intensität kam wieder von den Kaliumaddukten. Die Serie mit der etwas geringeren Intensität stellt die Natriumaddukte dar. In der dritten Serie waren wieder die Lithiumaddukte zu erkennen. Im Vergleich zu HPB mit zwei PEG-Ketten sieht man bei HPB mit vier langen PEG-Ketten eine größere molare Masse. Daraus kann geschlossen werden, dass anstatt zwei vier PEG-Ketten an HPB gebunden worden sind.

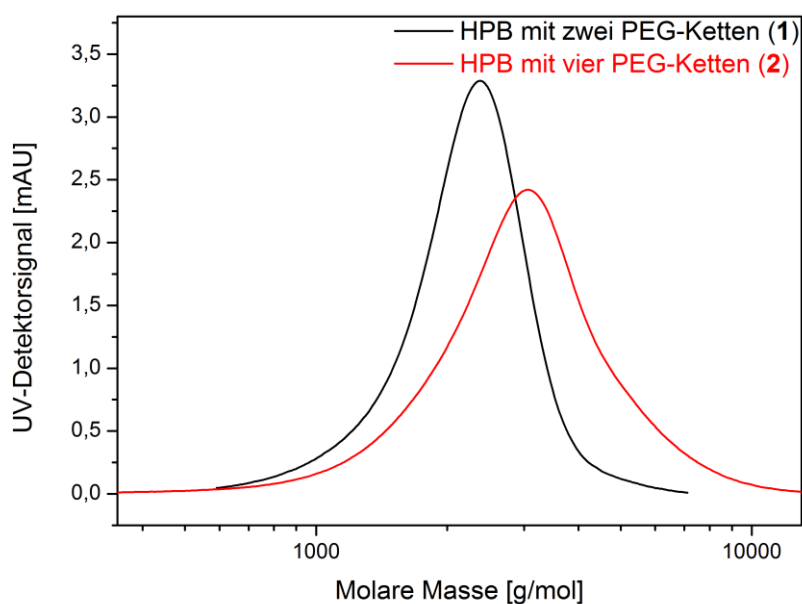


**Abbildung 2-44:** MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **2** mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

**Tabelle 2-4:** Eigenschaften von HPB mit vier langen PEG-Ketten (**2**) im Vergleich zu HPB mit zwei langen PEG-Ketten. <sup>a)</sup> GPC: Bestimmt in DMF mit PEO als Standard. (UV-Detektor). <sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR: in deuteriertem Dichlormethan unter der Annahme, dass jedes HPB mit vier PEG-Ketten funktionalisiert wurde und kein freies PEG mehr vorhanden ist.

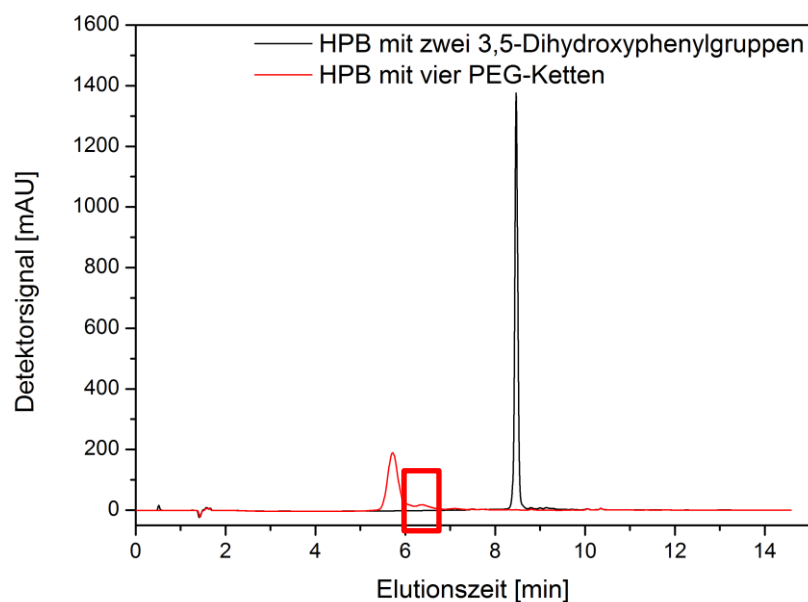
|                        | $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | $M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | PDI<br>(GPC) | $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]<br>( <sup>1</sup> H-NMR) <sup>b)</sup> | DP<br>(theoretisch) | $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]<br>(theoretisch) |
|------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| <b>1</b> (UV-Detektor) | 2000                                                | 2300                                                | 1,14         | 2250                                                                | 36                  | 2333                                          |
| <b>2</b> (UV-Detektor) | 2600                                                | 3300                                                | 1,26         | 3800                                                                | 72                  | 3979                                          |

Die GPC von **2** zeigte ein größeres Molekulargewicht als Verbindung **1** (Abbildung 2-45, Tabelle 2-4). Das mit der GPC ermittelte Molekulargewicht war kleiner als das berechnete, da vier PEG-Ketten ein HPB umgeben. Der PEO-Standard geht von einem linearen Polymer aus.



**Abbildung 2-45:** GPC-Kurven von HPB mit zwei PEG-Ketten (1) (schwarz) und HPB mit vier PEG-Ketten (rot). Bestimmt in DMF mit PEO als Standard. (UV-Detektor).

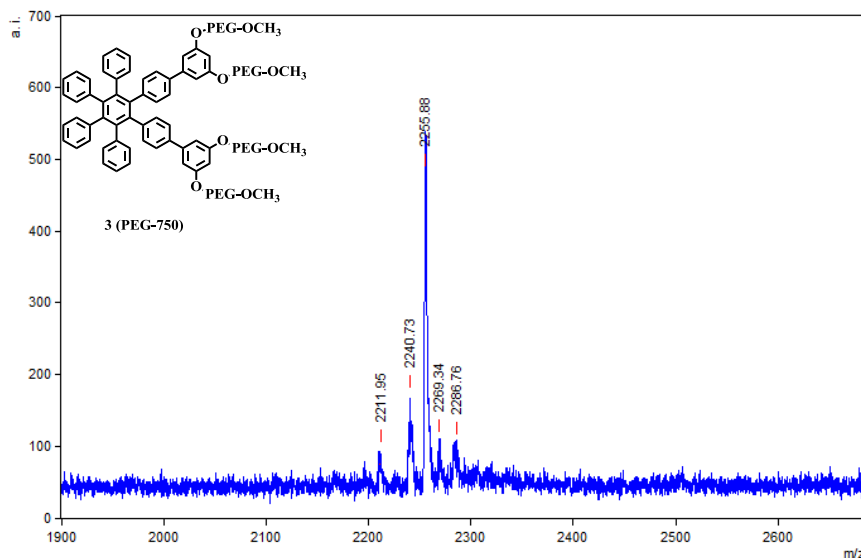
Mittels HPLC wurde die Reinheit der Verbindung geprüft. In Abbildung 2-46 sind das Edukt (vor der Pegylierung) und das Produkt (nach der Pegylierung) dargestellt.



**Abbildung 2-46:** Elutogramm der HPLC von HPB mit zwei 3,5-Dihydroxyphenylgruppen (28) (schwarz) und HPB mit vier langen PEG-Ketten (2) (rot) gemessen mit einer MN HD8-Säule mit THF und Wasser.

Man sieht, dass das Edukt keine Verunreinigungen enthält und dass eine geringe Verunreinigung in HPB mit vier langen PEG-Ketten (**2**) vorhanden ist.

Da in HPB mit vier kurzen PEG-Ketten (**3**) ein definiertes Molekül an HPB gekuppelt wurde, sieht man im MALDI-TOF-Spektrum den Peak des Natriumaddukts (2240) und den des Kaliumaddukts (2256) (Abbildung 2-47).



**Abbildung 2-47:** MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **3** mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

Verbindung **2** und **3** stellen in der vorliegenden Arbeit wichtige Verbindungen dar. Die Selbstorganisation in Lösung von den Verbindungen wird in Kapitel 2.3 diskutiert. Auf die Selbstorganisation an Oberflächen von HPB mit vier langen PEG-Ketten wird in Kapitel 2.4 eingegangen. In Kapitel 2.5 ist die Selbstorganisation von HPB mit vier langen PEG-Ketten in der festen Phase beschrieben.

## 2.3 Selbstorganisation in Lösung

Nachdem im Kapitel 2.2 die Synthese und Charakterisierung der Amphiphile **1** bis **3** ausführlich beschrieben wurde, beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit mit der Selbstorganisation der HPBs mit PEG-Ketten in Lösung. Die Triebkraft für die Selbstorganisation der Amphiphile sind die  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten im HPB und die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den PEG-Ketten. Aufgrund der vielen Parameter (Blocklänge,  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen, großer Unterschied zwischen HPB und PEG) ist eine Vorhersage, welche Struktur eintreten wird, wie man es von Tensiden her kennt<sup>63</sup>, nicht möglich.

Zur Untersuchung der Selbstorganisation der Amphiphile in Lösung (Wasser bzw. Methanol) wurden mehrere Methoden angewendet. Das Aggregationsverhalten von Molekül **1** bis **3** wurde mittels

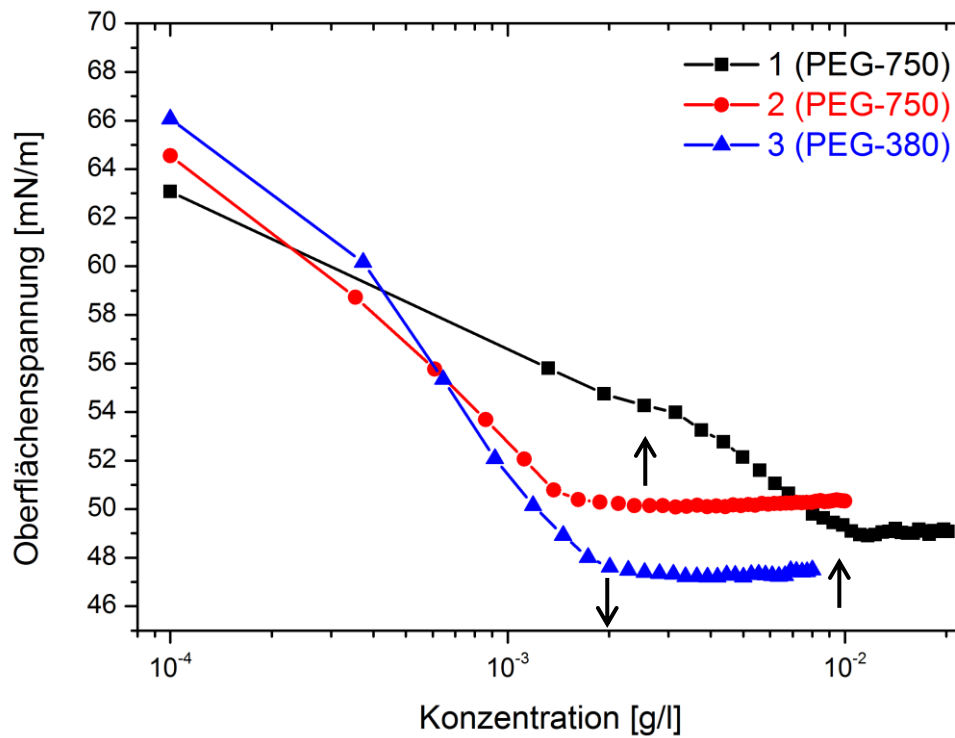
Oberflächenspannung, cryo-TEM und statischer sowie dynamischer Lichtstreuung untersucht. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Untersuchung, inwieweit die Anzahl der PEG-Ketten, die Länge der PEG-Ketten und die Form der Moleküle das Aggregationsverhalten beeinflussen.

### 2.3.1 Messung der Oberflächenspannung von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten

Zur Bestimmung der CMC wurde die Oberflächenspannung der Moleküle **1**, **2** und **3** mit der Ringmethode nach *De Noüy* gemessen. Diese Messungen wurden von Elke Muth in der Gruppe von Prof. Landfester durchgeführt. Bei der Ringmethode nach *De Noüy* wird ein Ring in Wasser eingetaucht und langsam im benetzten Zustand wieder herausgezogen. Dabei bildet sich am Ring eine Flüssigkeitslamelle, die die Grenzfläche vergrößert. Bei weiterem Herausziehen des Ringes reißt die Flüssigkeitslamelle ab. Aus dem Kraftmaximum lässt sich die Oberflächenspannung (*Surface tension*) berechnen. Die Oberflächenspannung ist definiert als die reversible Arbeit, die zur Vergrößerung der Grenzfläche um eine Flächeneinheit ( $1 \text{ m}^2$  bzw.  $1 \text{ cm}^2$ ) unter isothermen und isobaren Bedingungen aufgewendet werden muss<sup>64</sup>.

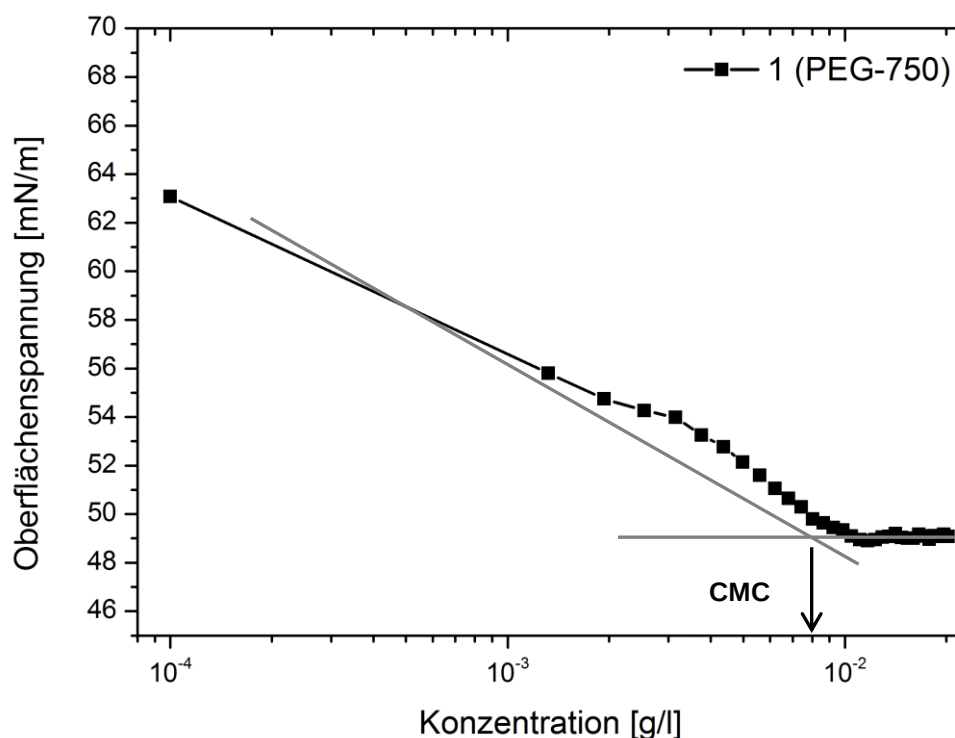
Aus den Oberflächenspannungen bei verschiedenen Konzentrationen kann die CMC bestimmt werden. Zuerst sinkt die Oberflächenspannung linear mit dem Logarithmus der Konzentration des Amphiphils bis die CMC erreicht ist. Dann bleibt die Oberflächenspannung konstant. Die CMC ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden für den linear konzentrationsabhängigen Bereich und für den konzentrationsunabhängigen Bereich.

Mit der Ring-Methode wurde mit zunehmender Konzentration von **1**, **2** bzw. **3** eine kontinuierliche Abnahme der Oberflächenspannung gemessen. Beim Erreichen der CMC wurde ein Plateau erreicht (Abbildung 2-48).



**Abbildung 2-48:** Plot der Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen von **1** bis **3** in Abhängigkeit von der Konzentration.

Abbildung 2-49 verdeutlicht exemplarisch für **1**, wie die CMC aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden ermittelt werden kann. Das Oberflächenspannungsprofil von **1** bis **3** ist ähnlich dem Oberflächenspannungsprofil von herkömmlichen ionischen Tensiden wie Natriumdodecylsulfat (SDS)<sup>43</sup>.



**Abbildung 2-49:** Plot der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung von **1** in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Schnittpunkt der beiden grauen Geraden stellt die CMC dar.

Die CMCs von **1** bis **3** sind in Tabelle 2-5 dargestellt. Bei Molekül **1** ist bei 0,003 g/l ein Knick zu sehen. Ob dieser Knick ein Artefakt oder eine Veränderung der Anordnung der Moleküle ist, die sich in der Oberflächenspannung widerspiegelt, ist unklar.

**Tabelle 2-5:** Die Tabelle zeigt die CMCs von **1** bis **3** in Wasser. Die CMC wurde mit der *Ring-Methode* bestimmt. Die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde für jedes Amphiphil zweimal wiederholt. Der Mittelwert der beiden Messungen ist in der Tabelle angegeben.

|          | CMC [g/l]       |
|----------|-----------------|
| <b>1</b> | 0,008 ± 0,005   |
| <b>2</b> | 0,0016 ± 0,0005 |
| <b>3</b> | 0,002 ± 0,001   |

Die CMC der gemessenen Amphiphile **1** bis **3** ist deutlich niedriger als die CMC von ionischen Tensiden. Die CMC von ionischen niedermolekularen Tensiden wie SDS liegt im Bereich von 1 – 10 g/l<sup>65</sup> (CMC<sub>SDS</sub> = 2,65 g/l<sup>66</sup>), wohingegen bei den Amphiphilen **1** bis **3** die CMC bei einigen mg/l liegt<sup>67</sup>. Die CMC von Blockcopolymeren liegt in einem ähnlichen Bereich (1 - 10 mg/l) wie die von

den Amphiphilen **1** bis **3**. Das spricht dafür, dass diese Moleküle eine deutlich höhere Emulgatoreffizienz aufweisen als niedermolekulare Amphiphile.

**2** und **3** zeigen mit 0,002 g/l eine ähnliche CMC, wohingegen **1** eine CMC mit 0,008 g/l aufweist. Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass die Aggregatbildung bei **1** bei einer vier Mal größeren Konzentration einsetzt als bei **2** und **3**.

Daraus kann geschlossen werden, dass die CMC von der Anzahl der PEG-Ketten abhängig ist, weil **1** zwei PEG-Ketten und **2** und **3** vier PEG-Ketten haben, wohingegen die Kettenlänge die CMC nicht beeinflusst. Das wurde mit den Molekülen **2** und **3** deutlich, da diese beiden Moleküle PEG-Ketten mit einem unterschiedlichen Molekulargewicht haben. Sie haben aber die gleiche CMC. Desweiteren wird die CMC durch die Position der PEG-Ketten an den Aromaten beeinflusst. Dies lässt sich bei einem Vergleich des Moleküls **1** mit den Molekülen **2** und **3** erkennen. In Molekül **1** sind die PEG-Ketten in *para*-Position an den Aromaten gebunden und bei **2** und **3** stehen die PEG-Ketten in *meta*-Position. **1** hat eine viermal größere CMC als **2** und **3**.



**Abbildung 2-50:** Schematische Darstellung der Moleküle **1** (links), **2** und **3** (rechts) an der Luft/Wasser-Grenzfläche.

Dieses Resultat kann anhand der unterschiedlichen Form der Moleküle **1** und **2** bzw. **3** erklärt werden. Der hydrophile Teil von Molekül **1** ist schmaler als der hydrophile Teil in den Molekülen **2** und **3**. Dadurch können sich mehr Moleküle von **1** an der Luft/Wasser-Grenzfläche anordnen, als es bei den Molekülen **2** und **3** der Fall ist, was zu einer höheren CMC für Molekül **1** führt (Abbildung 2-50).

In der Literatur wurden die CMCs von linearen Tensiden (Pluronic, Lutensol), die zwischen vier und zwölf Ethylenglykoleinheiten enthielten, untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit steigender Anzahl der Ethylenglykoleinheiten der Logarithmus der CMC steigt<sup>68</sup>.

$$\log \text{CMC} = ma + b \quad (2.2)$$

$m$  stellt die Anzahl der Glykolethergruppen dar.  $a$  und  $b$  sind stoffspezifische Konstanten.

Wenn man dieses Ergebnis auf die Amphiphile **2** und **3** überträgt, sollte **2** eine größere CMC aufweisen als **3**. **2** und **3** wurden miteinander verglichen, da sie die gleiche Molekülstruktur aufweisen und sich nur in der Länge der PEG-Ketten unterscheiden, was der obengenannten Studie am ehesten entspricht. Allerdings haben **2** und **3** die gleiche CMC. Daraus folgt, dass die Aussage aus der Literatur für nichtionische, lineare niedermolekulare Amphiphile (Tenside) nicht für die HPBs mit PEG-Ketten gilt. Dies bestätigt die oben gemachte Erklärung, dass die Form der Moleküle

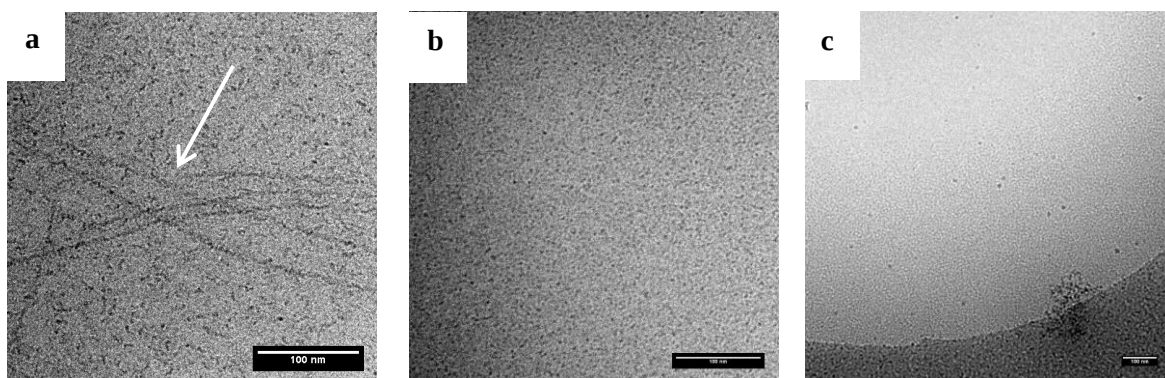
ausschlaggebend für die CMC ist und sich die Moleküle **1**, **2** und **3** nicht wie lineare Amphiphile verhalten.

Die Messungen der CMC fanden an der Luft/Wasser-Grenzfläche statt. Abweichungen für die gesamte Lösung sind möglich. Die Werte der CMC werden mit den Lichtstreuungsergebnissen verglichen. Desweiteren werden die Ergebnisse der Oberflächenspannung in Kapitel 2.4.2 mit den Ergebnissen des Oberflächendruck-Fläche-Diagramms verglichen.

### 2.3.2 Cryo-TEM von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten

Zur Visualisierung der Mizellen aus HPB mit PEG-Ketten wurden cryo-TEM-Aufnahmen von Dr. Ingo Lieberwirth aus der Gruppe von Professor Landfester durchgeführt. Cryo-TEM wurde hier als Methode gewählt, da die TEM-Aufnahmen, bei denen die Proben durch *Drop-casting* auf das Kupfergitter aufgebracht wurden, ohne und mit Kontrastieren mit Rutheniumtetroxid oder Uranylacetat nicht erfolgreich waren.

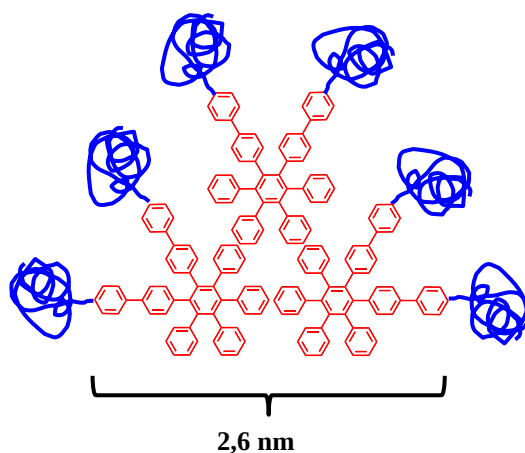
Wie in Abbildung 2-51 dargestellt ist, wurden eindeutige Beweise dafür gefunden, dass die Aggregate wurmähnliche Strukturen aufwiesen.



**Abbildung 2-51:** Cryo-TEM-Aufnahmen von **1** (a), **2** (b) und **3** (c) in wässriger Lösung bei 3,7 wt.%.

Die Länge der wurmähnlichen Mizellen von Molekül **1** variierte zwischen 5 und 350 nm. Der Durchmesser betrug 3 nm. Neben den wurmähnlichen Strukturen wurden auch sphärische Mizellen beobachtet. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Durchmesser und die Länge der wurmähnlichen Strukturen, der mit der Lichtstreuung bestimmt wurde, die gesamte Mizelle betrachtet, wohingegen bei den cryo-TEM-Aufnahmen nur der aromatische Teil abgebildet wird. Die PEG-Ketten sind nicht sichtbar. Aus der Literatur ist bekannt, dass PEG einen geringeren Kontrast als die aromatischen Systeme hat<sup>69,70</sup>. Daraus folgt, dass die wurmähnlichen Strukturen aus der Verbindung **1** einen Durchmesser größer als 3 nm haben. Nimmt man an, dass HPB eine Länge von 1,3 nm hat (Abbildung 2-58) und sich mehrere HPBs in einer Schicht mit den PEG-Ketten nach außen anordnen, würde man einem Durchmesser von 2,6 nm erwarten (Abbildung 2-52). Aus den cryo-TEM-Aufnahmen wurde ein Durchmesser von 3 nm bestimmt (Abbildung 2-51). Aufgrund des recht

schlechten Kontrasts in den cryo-TEM-Aufnahmen ist eine Abweichung von 0,4 nm durchaus verständlich. Eine andere Erklärung für die Abweichung kann sein, dass die HPBs nicht dicht nebeneinander, sondern etwas weiter auseinander liegen (Abbildung 2-52).



**Abbildung 2-52:** Bestimmung des Durchmessers aus einer wurmförmlichen Mizelle der Verbindung **1** in Wasser.

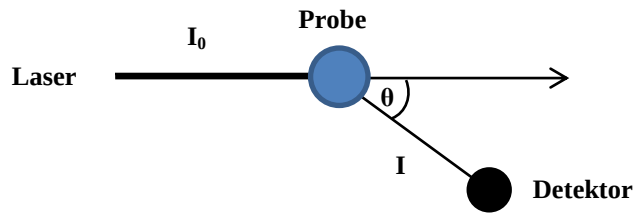
Die cryo-TEM- Aufnahmen von Molekül **2** und **3** (b und c) zeigen sphärische Mizellen mit einem Durchmesser von 4 nm. Bei **2** und **3** wurden nur sehr wenige wurmförmliche Mizellen mit cryo-TEM beobachtet. Da die PEG-Kette in **2** und **3** im cryo-TEM nicht sichtbar ist, ist der Durchmesser der Mizellen in den wässrigen Lösungen größer als 4 nm.

### 2.3.3 Lichtstreuung von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten

Lichtstreuexperimente werden im allgemeinen verwendet, um die Größe und die Form von Partikeln bzw. mizellaren Strukturen zu bestimmen. Da die ersten Lichtstreuexperimente zeigten, dass neben den Standardmessungen weitere Experimente, die mehr Informationen über die Größe und Form liefern konnten, möglich waren, wurden diese in Kooperation mit Professor Fytas durchgeführt. Zum besseren Verständnis wird im folgenden eine Einführung in die Methoden, die nicht zum Standard gehören, gegeben.

#### 2.3.3.1 Grundlagen der dynamischen und statischen Lichtstreuung

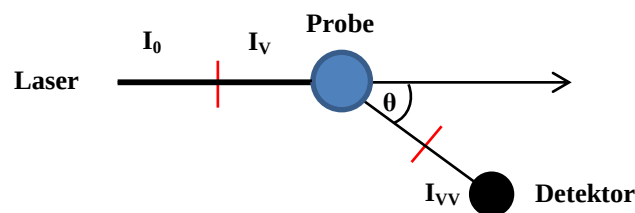
Bei der dynamischen Lichtstreuung (*dynamic light scattering*, DLS) trifft kohärentes, monochromatisches Laserlicht  $I_0$  auf die Probe und wird an den Partikeln gestreut. Die Streustrahlung  $I$  wird mit dem Detektor unter dem Streuwinkel  $\theta$  aufgenommen (Abbildung 2-53).



**Abbildung 2-53:** Schematische Darstellung des Lichtstreuexperiments.

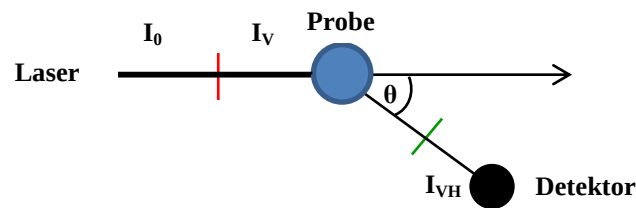
Aufgrund der *Brownschen Molekularbewegung* der einzelnen Partikel kommt es zu Fluktuationen in der Intensität der Streustrahlung mit der Zeit. Diese Fluktuationen stellen die Grundlage für alle Betrachtungen in der dynamischen Lichtstreuung dar. Daraus kann der Diffusionskoeffizient  $D$  und der hydrodynamische Radius  $R_h$  berechnet werden. Der hydrodynamische Radius  $R_h$  beschreibt den vom Lösungsmittel durchspülbaren Teil des Teilchenvolumens, der einer Kugel entspricht.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird vertikal polarisiertes Licht eingestrahlt, und die Änderungen der Streustrahlung von vertikal polarisiertem Licht werden gemessen (Abbildung 2-54). Deshalb wird diese Streuung als VV-Streuung bezeichnet. Das V steht dabei für vertikal. Bei sphärischen Partikeln ist die Messung der VV-Streuung ausreichend.



**Abbildung 2-54:** Schematische Darstellung des Lichtstreuexperiments mit VV-Streuung (DLS).

Im Gegensatz dazu wird beim Auftreffen von vertikal polarisiertem Licht (V) auf anisotrope Partikel ein Teil des gestreuten Lichts horizontal (H) polarisiert<sup>71</sup> (Abbildung 2-55). Daher wird diese Art der Streuung auch als VH-Streuung bezeichnet. Das V steht für vertikal eingestrahktes Licht und das H für horizontal gestreutes Licht. Wenn diese Art der Streuung gemessen wird, spricht man von depolarisierter dynamischer Lichtstreuung (DDLS). Für diese Messungen wird der Polarisator, der hinter der Probe steht, um  $90^\circ$  gedreht.



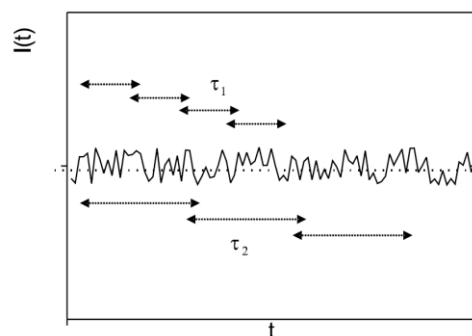
**Abbildung 2-55:** Schematische Darstellung des Lichtstreuexperiments mit VH-Streuung (DDLs). Der Polarisator zur Messung des horizontal gestreuten Lichts ist in grün markiert.

Die Änderungen der Intensität des horizontal gestreuten Lichts können wertvolle Informationen über die Struktur und die Dynamik des Systems geben. Die Daten werden wie die von vertikal polarisiertem Licht mit einer Autokorrelationsfunktion ausgewertet.

Im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung werden bei der statischen Lichtstreuung nicht die Änderungen der Fluktuationen, sondern der Mittelwert der Lichtstreuintensität analysiert. In Abbildung 2-56 ist die gepunktete Linie, die Intensität, die bei der statischen Lichtstreuung gemessen wird.

Im Folgenden wird in fünf Schritten gezeigt, wie die Datenauswertung nach der Messung der Lichtstreuung erfolgt.

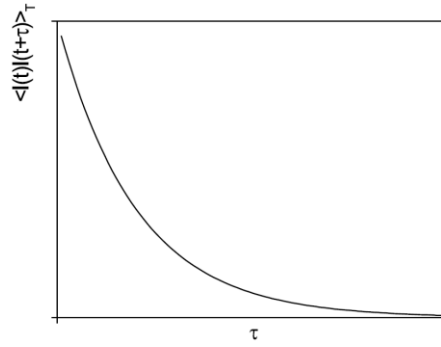
**1. Schritt:** Aufnahme der Änderungen der Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Zeit (Abbildung 2-56).



**Abbildung 2-56:** Darstellung der Fluktuationen der Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Zeit<sup>72</sup>.

**2. Schritt:** Anwenden der Autokorrelationsfunktion auf die Änderungen der Fluktuationen (mathematisches Verfahren) (Abbildung 2-57).

Dafür werden die Fluktuationen mit der Autokorrelationsfunktion analysiert.



**Abbildung 2-57:** Autokorrelationsfunktion der Intensität der Streustrahlung gegen  $\tau$ <sup>72</sup>.

Autokorrelationsfunktionen stellen die momentane Partikelanordnung mit einem Ausgangszustand in Beziehung. Die Autokorrelationsfunktion der Intensität der Streustrahlung ist mathematisch wie folgt formulierbar:

$$G^{(2)}(t, t + \tau *) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau *) \rangle \quad (2.3)$$

Die eckigen Klammern zeigen, dass eine Summierung der Produkte der zu verschiedenen Zeiten gemessenen Intensitäten  $I(t)$  vorgenommen werden muss, wobei  $\tau$  die Korrelationszeit ist. Die so erhaltene Autokorrelationsfunktion wird dann normiert und in die des elektrischen Feldes  $g^{(1)}$  umgerechnet. Dabei gilt, dass die Intensität der Streustrahlung  $g^{(2)}(t, t + \tau *)$  gleich dem Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes  $|g^{(1)}(t + \tau *)|^2 + 1$  ist.

1. Normierung:

$$g^{(2)}(t, t + \tau *) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau *) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (2.4)$$

2. Umrechnung der Intensität der Streustrahlung (Amplitudenquadrat der elektrischen Feldstärke) in das elektrische Feld  $g^{(1)}$  (Siegert-Relation):

$$g^{(2)}(t, t + \tau *) = 1 + |g^{(1)}(t + \tau *)|^2 \quad (2.5)$$

Für monodisperse Proben lässt sich  $g^{(1)}$  mit einer einfachen  $e$ -Funktion beschreiben.  $\Gamma$  stellt die Relaxationsrate dar.

$$g^{(1)}(t, t + \tau *) = \exp(-\Gamma \tau *) \quad (2.6)$$

Aus  $\Gamma$  lässt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnen.

$$D(q) = \frac{\Gamma(q)}{q^2} \quad (2.7)$$

Mit der *Stokes-Einstein-Beziehung* kann dann bei bekanntem Diffusionskoeffizienten  $D$  der hydrodynamische Radius  $R_h$  für sphärische Mizellen berechnet werden.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (2.8)$$

In der *Stokes-Einstein-Beziehung* bedeutet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die dynamische Viskosität.

In dieser Gleichung werden folgende Annahmen gemacht:

- Die Partikel/Mizellen sind kugelförmig.
- Es liegt eine unendlich verdünnte Lösung vor. Für die dynamische Viskosität  $\eta$  wird der Wert des reinen Lösungsmittels eingesetzt. Wasser hat eine dynamische Viskosität von  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Pas und Methanol hat eine dynamische Viskosität von  $\eta = 0,59 \cdot 10^{-3}$  Pas<sup>73</sup>.

**3. Schritt:** Anwenden der inversen *Laplace-Transformation* zur Bestimmung von  $G(\Gamma)$ .

Für polydisperse Systeme muss für jede Partikelgröße eine Relaxationsrate eingeführt werden. Die Autokorrelationsfunktion kann durch die Summe von mehreren *e-Funktionen* dargestellt werden.

$$g^{(1)}(t, t + \tau *) = \int_0^\infty \exp(\Gamma \tau *) G(\Gamma) d\Gamma \quad (2.9)$$

$G(\Gamma)$  ist die Verteilung der Relaxationsrate. Sie kann mittels *Inverser Laplace-Transformation* (CONTIN) (Übereinanderlegen von vielen Exponentialfunktionen<sup>74</sup>), der *Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion* (gestreckte Exponentialfunktion) oder der Kumulantenmethode bestimmt werden. Aus  $G(\Gamma)$  bzw.  $\tau(q)$  kann der Diffusionskoeffizient  $D$  und der hydrodynamische Radius  $R_h$  ermittelt werden.

$$\frac{g^{(1)}(q, t)}{\sqrt{f^*}} = C(q, t) \quad (2.10)$$

$C(q, t)$  ist die normalisierte Korrelationsfunktion.  $\sqrt{f^*}$  ist der Instrumentenfaktor, der die Detektorgeometrie berücksichtigt.

#### 4. Schritt: Messung bei verschiedenen Winkeln

Die Messung der Lichtstreuung erfolgt bei verschiedenen Winkeln. Bei Partikeln, die kleiner sind als  $\lambda/20$ , ist die Intensität der Lichtstreuung vom Winkel unabhängig, wohingegen bei Partikeln größer als  $\lambda/20$  die Intensität der Lichtstreuung winkelabhängig ist.

Die Messung bei verschiedenen Winkeln ermöglicht die Auftragung der verschiedenen Größen. Zum Beispiel wird die Intensität der Streustrahlung gegen den Streuvektor  $q$  oder die Relaxationsrate  $\Gamma$  gegen  $q$  bzw.  $q^2$  aufgetragen. Der Streuvektor  $q$  kann aus dem Winkel  $\theta$  mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$q = (4\pi n_D / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (2.11)$$

Aus den Messungen der dynamischen Lichtstreuung können die Translationsdiffusions- und soweit möglich auch die Rotationsdiffusionskoeffizienten bestimmt werden, die weiteren Aufschluss über die Größe und Form der Partikel/Mizellen geben können.

Aus der Relaxationsrate  $\Gamma$  kann  $D_{trans}$  und  $D_{rot}$  vereinfacht mit folgender Beziehung bestimmt werden.

$$\Gamma = q^2 D_{trans} + 6D_{rot} \quad (2.12)$$

Beim Auftragen von  $\Gamma$  gegen  $q^2$  kann aus der Steigung der Geraden der gemittelte Diffusionskoeffizient  $D_{trans}$  bestimmt werden. Aus dem y-Achsenabschnitt erhält man  $6D_{rot}$ . Der Translationsdiffusionskoeffizient  $D_{trans}$  und der Rotationsdiffusionskoeffizient  $D_{rot}$  zusammen mit der Winkelabhängigkeit der absoluten Intensität geben Auskunft über die Länge und die Form der anisotropen Partikel.

#### 5. Schritt: Simulationen/Formfaktoranalyse

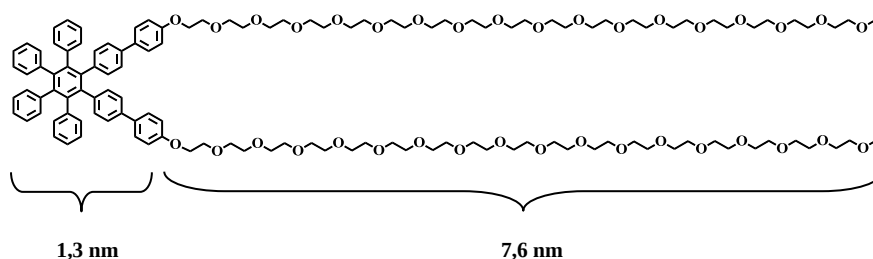
Wenn die Interpretation der Lichtstreuergebnisse nicht eindeutig ist, können die Daten mit simulierten Formfaktoren verglichen werden. Formfaktoren beschreiben das Interferenzmuster von gestreutem Licht an großen Partikeln (Durchmesser  $> 20$  nm). An einem großen Partikel tritt sowohl konstruktive als auch destruktive Interferenz auf. Dieses intrapartikuläre Interferenzmuster, der sogenannte Formfaktor  $P(q)$ , gibt Aufschluss über die Größe und die Form der Partikel/Mizellen in Lösung. Es gibt beispielsweise einen Formfaktor zur Beschreibung von Kugeln oder Zylindern<sup>72</sup>.

In der Literatur sind auch Formfaktoren (Gleichungen) für wurmförmige oder semiflexible Partikel beschrieben<sup>75</sup>. Bei einer Simulation werden der Durchmesser und die Länge variiert, und man erhält jeweils eine Kurve. Die Werte der Kurve, die am besten zu den experimentellen Daten passen, werden als Größe bzw. Form der Partikel/Mizellen angegeben. Passen die Werte nicht zu den experimentellen

Daten, kann daraus geschlossen werden, dass die Partikel/Mizellen nicht diese Form haben, und es muss ein anderes Modell für den Formfaktor verwendet werden.

### 2.3.3.2 Selbstorganisation in Methanol

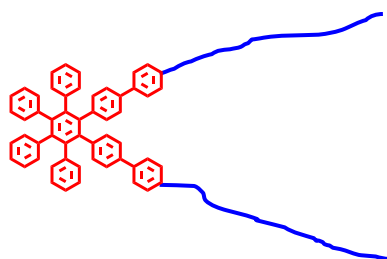
Die Größe und Form der Mizellen in Lösung wurde mittels dynamischer und statischer Lichtstreuung in Zusammenarbeit mit Professor George Fytas und Antje Larsen am Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) - Foundation for Research and Technology - Hellas (FORTH) in Heraklion auf Kreta bestimmt. Da PEG und somit auch die Verbindungen **1**, **2** und **3** sich sehr gut in Methanol lösen, wurden Lichtstreuexperimente in Methanol durchgeführt. Um abschätzen zu können, ob einzelne Moleküle, sphärische Mizellen oder große Aggregate vorliegen, wurde zuerst die Konturlänge berechnet. Unter der Konturlänge versteht man die Länge, bei der die PEG-Kette völlig gestreckt ist. Die Konturlänge der Moleküle **1** und **2** beträgt 8,9 nm (1,3 nm für HPB und 7,6 nm für PEG) (Abbildung 2-58) und die Konturlänge des Moleküls **3** beträgt 5,1 nm (1,3 nm für HPB und 3,8 nm für PEG).



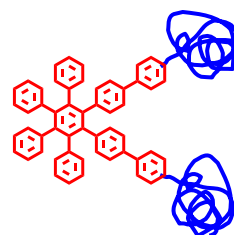
**Abbildung 2-58:** Bestimmung der Moleküllänge von Molekül **1** nach dem Corey-Pauling-Koltun-Modell. Die CC-Bindungslänge ( $sp^3$ - $sp^3$ ) beträgt 154 pm, die CO-Bindungslänge ist 143 pm. Die CC-Bindungslänge in Benzol ist 140 pm<sup>76</sup>.

Wie aus der Literatur bekannt ist, liegt PEG allerdings nicht als gestrecktes Polymer (**A**) vor, sondern es bildet einen Knäuel (**B**), wie in der Abbildung 2-59 dargestellt ist. Da bei allen Berechnungen zur Größe des PEG-Knäuels in der Literatur PEG große Molekulargewichte hat, ist eine genaue Abschätzung, wie groß das Knäuel ist, nicht möglich<sup>77</sup>. Eine grobe Abschätzung der Größe des PEG-Knäuels wurde der Literatur entnommen: In einer sphärischen Mizelle aus PEG-Lipiden in Wasser wurde für PEG mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol eine Dicke der PEG-Schicht in Wasser von 1,5 nm angegeben<sup>78</sup>.

Gestrecktes PEG (A)



PEG als Knäuel (B)



**Abbildung 2-59:** Modell für HPB mit zwei gestreckten PEG-Ketten (A) und HPB mit zwei geknäulten PEG-Ketten (B).

Um DLS-Experimente von Molekül **1** und **3** in Methanol durchzuführen, wurden **1** und **3** in Methanol bei Raumtemperatur gelöst und über Nacht gerührt. Der hydrodynamische Radius  $R_h$  betrug 1,5 nm für **1** und 1,0 nm für **3** (Tabelle 2-6). Aufgrund des kleinen hydrodynamischen Radius kann gefolgert werden, dass Einzelmoleküle gemessen wurden. Diese Werte schließen die gestreckte Form von **1** (PEG-750) mit 8,9 nm und 5,1 nm für **3** (PEG-380) aus. Das Ergebnis bestätigt, dass PEG in Methanol einen Knäuel bildet (Abbildung 2-59B).

**Tabelle 2-6:** Die Tabelle zeigt die gestreckte Moleküllänge (Konturlänge) und den hydrodynamischen Radius  $R_h$  von **1** (PEG-750) und **3** (PEG-380), der mittels DLS in Methanol gemessen wurde.

|                    | Gestreckte Moleküllänge [nm] | $R_h$ (Methanol) [nm] |
|--------------------|------------------------------|-----------------------|
| <b>1 (PEG-750)</b> | 8,9                          | 1,5                   |
| <b>3 (PEG-380)</b> | 5,1                          | 1,0                   |

Der hydrodynamische Radius  $R_h$  von **1** in Methanol ist größer als der hydrodynamische Radius von **3**. Dieser Größenunterschied kann mit dem höheren Molekulargewicht von **1** mit PEG mit 750 g/mol im Vergleich zu **3**, in dem HPB ein Molekulargewicht von 380 g/mol hat, erklärt werden.

### 2.3.3.3 Selbstorganisation bei Konzentrationen größer der CMC in Wasser

Bisher wurde mittels Lichtstreuung in Methanol die Größe von einem einzelnen Molekül in Methanol bestimmt. Außerdem wurde die CMC von **1**, **2**, und **3** in Wasser ermittelt. Um Aussagen über das Aggregationsverhalten in Wasser zu machen, muss die Größe und Form der Mizellen bestimmt werden. Dies soll mit Lichtstreuung erfolgen.

## a) Messung der dynamischen Lichtstreuung (VV)

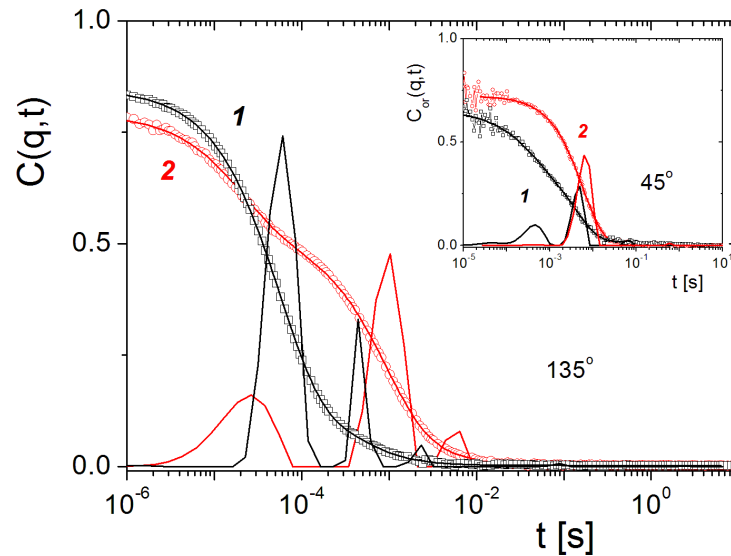
Die Lichtstreuexperimente wurden bei Konzentrationen größer als die CMC gemessen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung, inwieweit die Anzahl der PEG-Ketten, die Länge der PEG-Ketten und die Form der Moleküle das Aggregationsverhalten beeinflussen.

Für alle Messungen wurden die Amphiphile in Wasser aufgelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Alle Lösungen von **1**, **2** und **3** wurden filtriert (Filter mit einer Porengröße von 0,8  $\mu\text{m}$ ), auf 50 °C für mindestens zwei Stunden erwärmt und auf 20 °C langsam abkühlen gelassen. Danach wurden die Proben gemessen.

Die Korrelationsfunktionen  $C_{vv}(q,t)$  für die Translation und  $C_{or}(q,t)$  für die Orientierungsdynamik für **1** und **2** bei einer Konzentration von 1,7 g/l ist in

Abbildung 2-60 dargestellt. Außerdem sind die Relaxationszeitenverteilungen nach der inversen *Laplace-Transformation* abgebildet.

Die Korrelationsfunktion  $C_{vv}(q,t)$  von **1** unterscheidet sich von der Korrelationsfunktion von **2** (Abbildung 2-60). In beiden Fällen ist die Größenverteilung bimodal. Das heißt, dass ein schneller (*fast*, *f*) und ein langsamer Diffusionsprozess (*slow*, *s*) vorliegen. Dieses Verhalten ist von anderen Amphiphilen mit PEG wie PS-*b*-PEO bekannt<sup>79</sup>. Bisher ist eine bimodale Verteilung aber nicht von niedermolekularen Amphiphilen bekannt. Da HPB mit zwei und vier PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol bzw. 380 g/mol zwischen niedermolekularen (< 200 g/mol) und hochmolekularen Amphiphilen (> 5000 g/mol) gezählt werden kann, ist dieses Verhalten unerwartet. Daraus kann geschlossen werden, dass sich diese Amphiphile wie hochmolekulare Amphiphile verhalten. Da, wie weiter unten erklärt wird, im halbverdünnten Bereich gemessen wird, ist dieses Ergebnis allerdings mit Vorsicht zu betrachten.



**Abbildung 2-60:** Korrelationsfunktion  $C_{VV}(q,t)$  bei  $\theta=135^\circ$  ( $q=0,029 \text{ nm}^{-1}$ ) der halbverdünnten wässrigen Lösung von **1** (1,7 g/l) (schwarze Quadrate) und **2** (1,5 g/l) (rote Kreise) bei  $T=20^\circ\text{C}$  aufgenommen nach dem Erwärmen auf  $T=50^\circ\text{C}$  für wenige Stunden und darauffolgende langsame Abkühlung auf  $T=20^\circ\text{C}$ . Die doppelte Form führt zu zwei Relaxationsfunktionen, wie mit den Ergebnissen aus der *inversen Laplace-Transformation* gezeigt wurde. Kleine Abbildung: Korrelationsfunktion  $C_{or}(q,t)$  für die Orientierungsdynamik in verdünnter, wässriger Lösung von **1** (schwarze Quadrate) (1,7 g/l) und **2** (rote Kreise) (1,5 g/l) bei  $T=20^\circ\text{C}$  aufgenommen nach dem Erwärmen auf  $T=50^\circ\text{C}$  und langsamen Abkühlen auf  $20^\circ\text{C}$  bei  $\theta=45^\circ$  ( $q=0,012\text{nm}^{-1}$ ).

Desweiteren sieht man, dass **1** kein Plateau in der Intensität hat, was für große Strukturen spricht. Abbildung 2-61 fasst die Ergebnisse der Analyse der dynamischen Lichtstreuung für **1** und **2** zusammen. In beiden Molekülen entspricht der schnelle Prozess einer Translationsdiffusion ( $\Gamma=D_f \cdot q^2$ ). Von Translationsdiffusion spricht man, wenn  $\Gamma$  linear proportional zu  $q^2$  ist. Beim Auftragen von  $\Gamma$  gegen  $q^2$  kann in diesem Fall aus der Steigung der Geraden der gemittelte Diffusionskoeffizient  $D_{trans}$  bestimmt werden.

$$\Gamma = q^2 D_{trans} \quad (2.13)$$

Mit der Stokes-Einstein-Beziehung wurde aus  $D$  der hydrodynamische Radius von  $R_h (=k_B T / (6\pi\eta D)) \sim 11 \text{ nm}$  für **1** und  $\sim 3 \text{ nm}$  für **2** für den schnellen Prozess berechnet. Bei der Angabe von hydrodynamischen Radien, die mittels der Lichtstreuung bestimmt werden, muss berücksichtigt werden, dass der hydrodynamische Radius den Radius der Mizelle mit einer Hydrathülle angibt. Bei dem langsamen Prozess ist eine  $q$ -Abhängigkeit (Winkelabhängigkeit, intrapartikuläre Interferenz) vorhanden, die für große Aggregate aus Mizellen ( $> \lambda/20$ ) mit einer Polydispersität spricht.

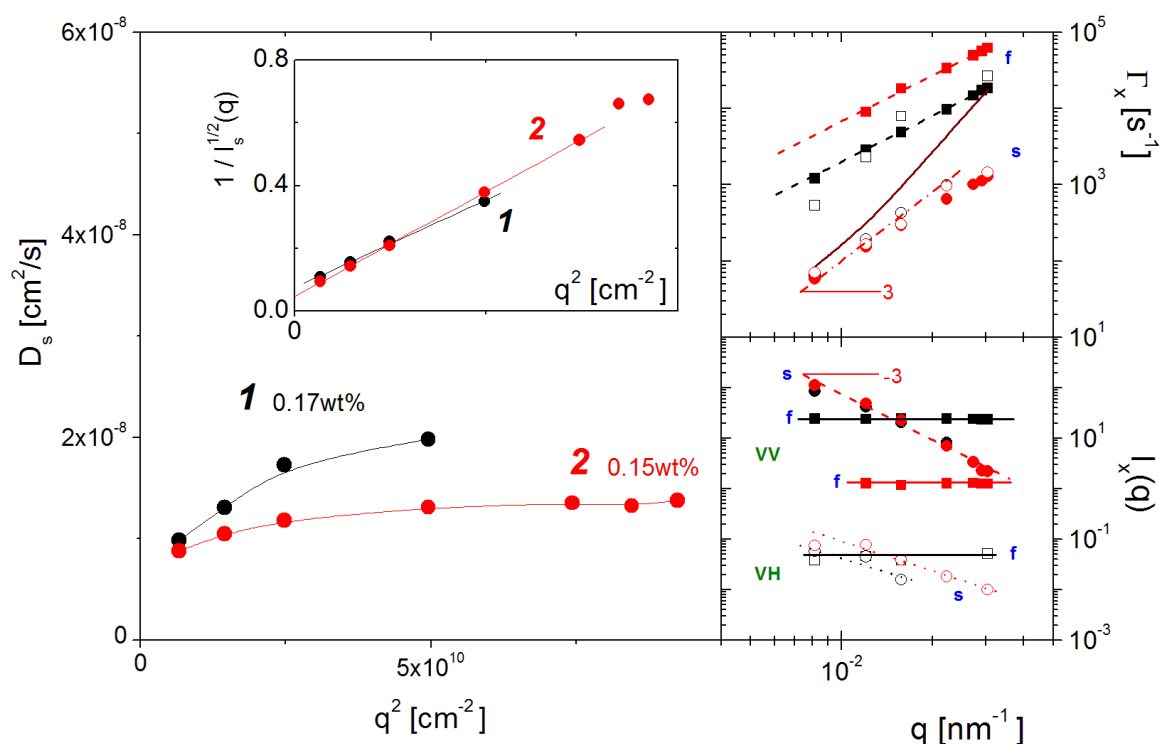


Abbildung 2-61: **Linke Abbildung.** Effektive Translationsdiffusion  $D_s$  des langsamen Prozesses in halbverdünnter wässriger Lösung von **1** (1,7 g/l) (schwarze gefüllte Kreise) und **2** (1,5 g/l) (rote gefüllte Kreise) bei  $T=20^\circ\text{C}$ . In der kleinen Abbildung im Hauptgraph ist die Intensität  $I_s(q)$  mit der *Debye-Bueche-Auftragung* dargestellt. **Rechte Abbildung.** Relaxationsrate  $\Gamma_x$  (**oben**) und Komponentenintensitäten  $I_x$  (**unten**) von VV (gefülltes Symbol) und VH (offenes Symbol) Relaxationsfunktionen für beide Proben. f steht für den schnellen Prozess und s für den langsamen Prozess.

Der hydrodynamische Radius  $R_h$  für den langsamen Prozess stellt Aggregate mit  $R_2(=k_B T/6\pi D_1(0)) \sim 220\text{ nm}$  für Molekül **1** und  $260\text{ nm}$  für Molekül **2** dar. Normalerweise erhält man bei der Auftragung von  $1/I$  gegen  $q^2$  (*Ornstein-Zernike-Auftragung*<sup>80</sup>) eine Gerade, aus deren Steigung und y-Achsenabschnitt der Gyrationradius  $R_g$  (Trägheitsradius) bestimmt werden kann. Der mittlere Gyrationradius  $R_g$  ist der mittlere Abstand aller Atomkerne vom Schwerpunkt des Moleküls<sup>81</sup>. Die *Ornstein-Zernike-Auftragung* kann in diesem Fall nicht angewendet werden, da kein Plateau bei kleinen  $q$  in der normalisierten Intensität gegen  $q$  vorlag und die reziproke Intensität keine lineare Abhängigkeit von  $q^2$  zeigte. Deshalb konnte auch  $R_g$  nicht berechnet werden. Anstelle der *Ornstein-Zernike-Auftragung* kann  $1/\sqrt{I(q)}$  gegen  $q^2$  aufgetragen werden (*Debye-Bueche-Auftragung*) (Abbildung 2-61, linke Abbildung oben). Mit dieser Gleichung kann die Korrelationslänge  $\zeta$ , die sich auf die Größe einer Struktur mit “festen” Mauern bezieht, bestimmt werden. Für **1**, ist die Korrelationslänge  $\zeta$   $84\text{ nm}$  und für Molekül **2** ist  $\zeta$   $130\text{ nm}$ .

Wegen der Beziehung  $I_f \sim R^3$ , ist die Population der Primärstruktur von **2** viel größer als die von **1**. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Lichtstreuerggebnisse der halbverdünnten wässrigen

Lösung von **2** den Ergebnissen von **1** bis auf einen Unterschied sehr ähnlich sind. Die kleinen Strukturen von **2** sind deutlich kleiner als die kleinen Strukturen bei **1**.

Für **3** wurde  $R_1 (=k_B T / (6\pi\eta D_2(0))) \sim 3$  nm und  $R_2 (=k_B T / (6\pi\eta D_2(0))) \sim 180$  nm und  $\zeta \sim 60$  nm bestimmt.

In Tabelle 2-7 sind die hydrodynamischen Radien  $R_h$  und die Korrelationslängen  $\zeta$  von **1**, **2** und **3** zusammengefasst.

**Tabelle 2-7:** Übersicht der hydrodynamischen Radien  $R_h$  und der Korrelationslängen  $\zeta$  von **1** bis **3**. Der hydrodynamische Radius  $R_h$  und die Korrelationslänge  $\zeta$  wurden mit DLS bei einer Konzentration von 1,5 g/l in Wasser bestimmt.

|                    | <b>1 (PEG-750) [nm]</b> | <b>2 (PEG-750) [nm]</b> | <b>3 (PEG-380) [nm]</b> |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $R_h(\text{fast})$ | 11                      | 3                       | 3                       |
| $R_h(\text{slow})$ | 220                     | 260                     | 180                     |
| $\zeta$            | 84                      | 130                     | 60                      |

Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Populationen gibt Aufschluss über die Löslichkeit der Verbindungen **1**, **2** und **3**. Molekül **3** zeigt die größte Löslichkeit in Wasser, da die langsame Komponente (Aggregate) die geringste Intensität für VV und VH aufwies, gefolgt von **2**, das eine größere Löslichkeit hat als **1**.

Löslichkeit von **1**, **2** und **3**: **3** > **2** > **1**

In diesem Fall konnte die Form der großen Aggregate nicht mit polarisierter dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden. Die Theorie von gestreutem Licht kann mit dem Verhältnis  $R_g/R_h$  die Form der Mizellen voraussagen. Da aber in allen drei Fällen  $R_g$  nicht bestimmt werden konnte, konnte auch das Verhältnis  $R_g/R_h$  nicht bestimmt werden.

#### b) Messung der depolarisierten Lichtstreuung (VH)

Depolarisierte dynamische Lichtstreuung ist in der Literatur selten beschrieben, da depolarisierte dynamische Lichtstreuung schwierig zu messen ist. Das liegt daran, dass die Intensität der depolarisierten Lichtstreuung viel geringer ist als die Intensität der polarisierten Lichtstreuung. Optische Fehler in den Linsen und den Messzellen und die schnelle Zeitskala erschweren die Messungen.

Die depolarisierte dynamische Lichtstreuung kann aber wertvolle Informationen über die Form geben<sup>71</sup>. Beispielsweise wurde der Tabakmosaikvirus mittels depolarisierter dynamischer Lichtstreuung untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass der Tabakmosaikvirus ein monodisperses Modellsystem für steife Stäbchen darstellt<sup>82</sup>. Voraussetzung, damit VH-Streuung auftritt, sind anisotrope Objekte.

Bei den Molekülen **1**, **2** und **3** wurde depolarisierte dynamische Lichtstreuung gemessen (Abbildung 2-61), woraus folgt, dass anisotrope Mizellen vorliegen.

Für **1** ist die dazugehörige  $I_{VH}$  (offene Symbole) viel geringer als  $I_{VV}$ , und die zwei Abfallraten ( $\Gamma_f$   $\Gamma_s$ , offene Symbole) von  $C_{VH}(q,t)$  sind diffusiv. Der schnelle Abfall von  $I_{VH}$  ist breit, was auf eine starke Polydispersität der kleinen Objekte zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu **1** tragen die kleinen Strukturen von **2** nicht zu der VH-Streuung bei. Dies rührt daher, dass die kleinen Strukturen von **2** weniger optisch anisotrop sind und dass die Strukturen von **2** kleiner sind als bei **1**.  $C_{VH}(q,t)$  von **2** wird mit einer einzelnen, aber gestreckten Exponentialfunktion gut beschrieben. Die Relaxationsfunktion  $\Gamma_{VH}$  ist der langsamen  $\Gamma_s$ -Rate der  $C_{VV}(q,t)$ -Funktion für **1** und **2** sehr ähnlich (Abbildung 2-60). Das bedeutet, dass **1** und **2** große Strukturen mit einer ähnlichen Größe und Form in verdünnter Lösung annehmen.  $I_f$  ist bei **2** zehnmal schwächer als bei **1**.

### c) Simulation mit Modellen (5. Schritt)

Da die Interpretation der Lichtstreuungsergebnisse häufig schwierig ist, wurden die Daten mit verschiedenen Formfaktoren verglichen.

**Tabelle 2-8:** Die Tabelle zeigt den Durchmesser  $d$ , die Konturlänge  $L$  und die Persistenzlänge  $l_p$  nach der Simulation mit *Yamakawa-Fujii*<sup>83</sup> von **1** und **3** bei einer Konzentration von 1,6 g/l.

| <i>Yamakawa-Fujii</i> | $d$ [nm] | $L$ [nm] | $l_p$ [nm] |
|-----------------------|----------|----------|------------|
| <b>1</b>              | 3        | 5150     | 900        |
| <b>3</b>              | 3        | 3250     | 500        |

Als Durchmesser wurden aus den cryo-TEM-Aufnahmen 3 nm angenommen. Daraus ergaben sich für die Persistenzlänge  $l_p$  900 nm (Tabelle 2-8). Dieser Wert ist viel zu groß. Deshalb wurde der Durchmesser der wurmförmlichen Strukturen vergrößert. Die Durchmesser von 30 bzw. 20 nm zeigten eine deutliche Verbesserung (Tabelle 2-9). Die simulierten Kurven passten besser zu den experimentellen Werten.

**Tabelle 2-9:** Die Tabelle zeigt den Durchmesser  $d$ , die Konturlänge  $L$ , die Persistenzlänge  $l_p$  und die Rotationsdiffusion  $D_{Rot}$  nach der Simulation mit *Yamakawa-Fujii* von **1** und **3** bei einer Konzentration von 1,6 g/l.

| <i>Yamakawa-Fujii</i> | $d$ [nm] | $L$ [nm] | $l_p$ [nm] | $D_{Rot}$ [s <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------|----------|----------|------------|------------------------------|
| <b>1</b>              | 30       | 3500     | 540        | 15                           |
| <b>3</b>              | 20       | 2500     | 260        | 21                           |

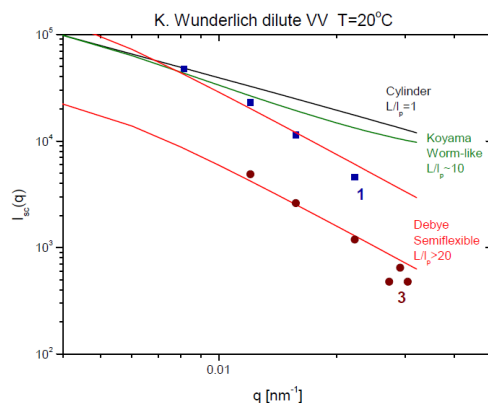
Neben dem *Yamakawa-Fujii-Modell* wurde das Ellipsoid-Modell für prolate (verlängerte) Ellipsoide und für oblate (abgeplattete) Ellipsoide verwendet (Tabelle 2-10).

**Tabelle 2-10:** Die Tabelle zeigt a und b des Ellipsoids. Alle Werte wurden nach dem Ellipsoid-Modell für prolate Ellipsoide von **1** und **3** bei einer Konzentration von 1,6 g/l berechnet.

| <i>Ellipsoid-Modell</i> | <b>a [nm]</b> | <b>b [nm]</b> |
|-------------------------|---------------|---------------|
| <b>1</b>                | 810           | 60            |
| <b>3</b>                | 550           | 50            |

Das Ellipsoid-Modell für oblate Ellipsoide zeigte eine deutlich schlechtere Übereinstimmung im Vergleich zu den prolaten Ellipsoiden.

Beide Modelle zeigten jedoch große Abweichungen, woraufhin die Formfaktoren mit dem *Koyama*- und dem *Debye-Fit* simuliert wurden. In den auf Kreta durchgeführten Simulationen dieser Arbeit wurden der *Koyama-Formfaktor* und der *Debye-Formfaktor* verwendet. Der *Koyama-Formfaktor*<sup>75</sup> (s.  $c < \text{CMC}$ ) wird zur Beschreibung von wurmähnlichen und der *Debye-Formfaktor*<sup>84</sup> zur Beschreibung von semiflexiblen Partikeln/Mizellen eingesetzt ( $I_{sc}/q$  und  $D$  gegen  $L/I_p$ ). Obwohl der *Koyama-Formfaktor* nur in seltenen Fällen verwendet wurde, wurde er in dieser Arbeit eingesetzt, da mit dieser Simulation wurmähnliche Strukturen beschrieben werden können. Neben theoretischen Studien<sup>85,86</sup> zu dem *Koyama-Formfaktor* wurde er zur Simulation von Messdaten für die Aggregation der Derivate der Tamarinde-Samenpolysaccharide<sup>87</sup> in wässriger Lösung und für die Aggregation von dodecylsubstituierten Poly(para-phenylen)sulfonat<sup>88</sup> in wässriger Lösung verwendet. Bei diesen Verfahren (*Koyama* und *Debye*) werden die Partikelkonturlänge  $L$ , die Persistenzlänge (Maß für die innere Flexibilität einer Polymerketten, wobei  $l_p$  für ein steifes Polymer groß und für ein Knäuel ist  $l_p$  klein ist) und der Durchmesser  $d$  in den Formfaktoren variiert und mit den Messdaten verglichen. Die Werte der Kurve, die am besten zu den experimentellen Daten passen, werden als Größe bzw. Form der Partikel/Mizellen angegeben. Passen die Werte nicht zu den experimentellen Daten, wird ein anderes Modell für den Formfaktor verwendet (Abbildung 2-62).



**Abbildung 2-62:** Mittlere Lichtstreuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  von Molekül **1** (blaue Quadrate) und **3** (braune Kreise). Die schwarze Gerade stellt die Simulation für Zylinder, die grüne Gerade für das wurmähnliche Modell (*Koyama*) und die rote Gerade für semiflexible Mizellen (*Debye*) dar, wobei  $L$  die Partikel-Konturlänge und  $l_p$  die Persistenzlänge ist.

## d) Variation der Konzentration und der Temperatur

Nach der umfassenden Analyse von **1** bis **3** bei einer Konzentration von 1,6 g/l wurden die folgenden Parameter variiert:

- Die Lichtstreuexperimente wurden bei weiteren **Konzentrationen** durchgeführt.
- Um zu sehen, inwieweit die **Temperatur** bei der Aggregation eine Rolle spielt, wurden Lichtstreuexperimente bei 20 °C und bei 50 °C durchgeführt.
- Desweiteren wurde das Aggregationsverhalten bei 20 °C **vor und nach dem Heizen auf 50 °C** untersucht.

Die Konzentration und die Temperatur erlauben es zum einen, wie aus der Literatur bekannt ist, Änderungen der mizellaren Strukturen herbeizuführen, und liefern zum anderen auch Informationen über die Thermodynamik und über die Kinetik<sup>89</sup>.

**Variation der Konzentration**

Eine Erhöhung der Konzentration von 1,5 g/l auf 16 g/l führt zu keiner Veränderung der Relaxationsfunktion. Um weitere Aussagen über den Einfluss der Konzentration zu machen, wurden bei drei niedrigeren Konzentrationen Lichtstreuexperimente unternommen: bei 0,322 g/l und 0,048 g/l (Tabelle 2-11).

**Tabelle 2-11:** Übersicht der hydrodynamischen Radien  $R_h$ , des Gyrationsradius  $R_g$  und der Korrelationslänge  $\zeta$ .

|                         | 0,0481 g/l | 0,322 g/l |
|-------------------------|------------|-----------|
| $R_h(\text{fast})$ [nm] |            |           |
| $R_h(\text{slow})$ [nm] | 221        | 128       |
| $R_g$ [nm]              | 223        |           |
| $\zeta$ [nm]            |            | 54        |

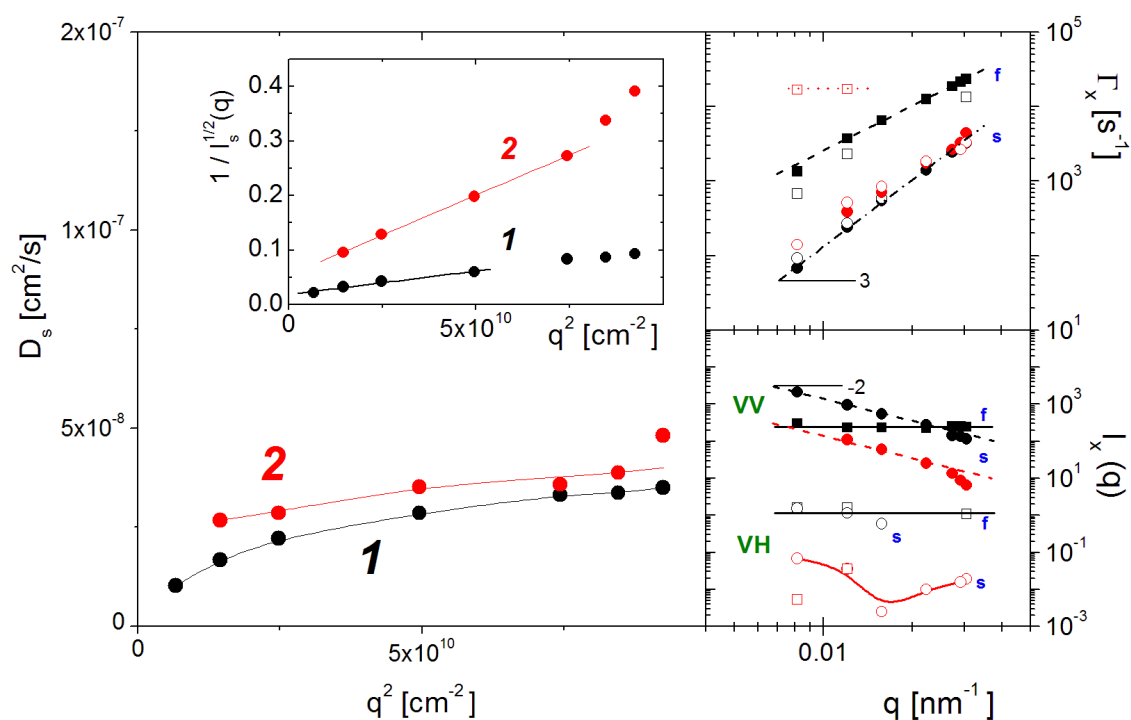
Bei Variation der Konzentration bis zu 0,0481 g/l kommt es nicht zu Veränderungen der Strukturen. In Kapitel 2.3.3.4 wird genauer auf noch geringere Konzentrationen eingegangen.

**Einfluss der Temperatur (1): 50 °C**

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Erwärmen der Lösung auf die Größe und Form der Mizellen aus PEG-Amphiphilen auswirken kann<sup>90,91</sup>. Es wird beschrieben, dass es bei Temperaturerhöhung zu einer Vergrößerung der mizellaren Strukturen kommt<sup>92</sup>. Andere führen an, dass es zu einer Phasenseparation kommen kann<sup>93</sup>.

Abbildung 2-63 fasst die Ergebnisse der Analyse von  $C_{VV}(q,t)$  von Molekül **1** und **3** bei 50 °C zusammen. In beiden Molekülen ist der schnelle Prozess deutlich diffusiv ( $\Gamma = D_s q^2$ ). Die  $q$ -

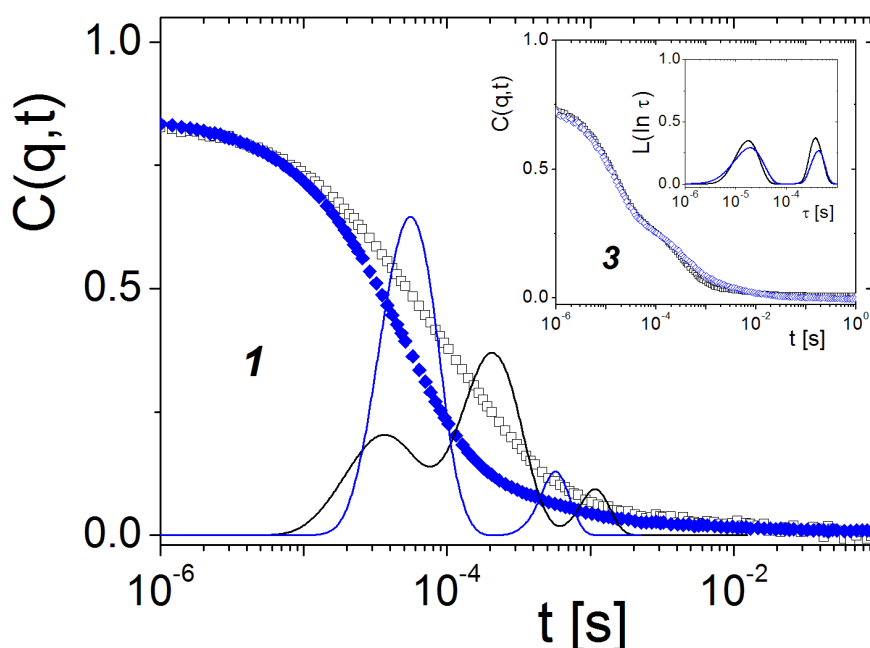
unabhängige Intensität  $I_f$  steht für relative kleine Strukturen mit einem hydrodynamischen Radius von 11 nm für **1** und 3 nm für **3**. Der langsame Prozess zeigt eine  $q$ -Abhängigkeit der Intensität, was bedeutet, dass sich Aggregate bilden. Der hydrodynamische Radius  $R_h$  beträgt  $R_s(=k_B T / 6\pi\eta D_1) \sim 301$  nm für Molekül **1** und 200 nm für Molekül **3**. Normalerweise kann der Gyrationradius der Aggregate mit der *Ornstein-Zernike-Auftragung* bestimmt werden ( $1/I(q)$  ist linear abhängig von  $q$ ). In beiden Molekülen war es jedoch nicht möglich, die *Ornstein-Zernike-Auftragung* zu verwenden, da keine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Größen vorliegt. Das heißt, dass  $R_g$  nicht berechnet werden kann. Anstelle davon kann die *Debye-Bueche-Auftragung* ( $1/\sqrt{I(q)}$  gegen  $q$ ) benutzt werden. Im Gegensatz zu den Versuchen bei 20°C lässt sich die *Debye-Bueche-Auftragung* nur bei großen Winkeln verwenden.  $C_{or}(q, t)$  für **1** ist diffusiv ( $\Gamma = Dq^2$ ).  $I_{VH}$  (offene Symbole) ist viel geringer als  $I_{VV}$ . Der schnelle Abfall von  $I_{VH}$  ist breit, was bedeutet, dass die kleinen Objekte eine große Polydispersität haben.  $I_f$  ist mehr als zehnmal schwächer in **3** als in **1**. Wegen der Abhängigkeit von  $I_f \sim R^3$  liegen bei dem schnellen Prozess bei **3** viel mehr Mizellen vor. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich **1** und **3** auch bei 50°C ähnlich verhalten und es weder zu einer Vergrößerung der Mizellen noch zu einer Phasenseparation beim Erwärmen, wie es in der Literatur beschrieben ist, kommt. Bei **3** ist der schnelle Prozess wieder schneller als bei **1**.



**Abbildung 2-63: Links:** Langsame Translationsdiffusion  $D_s$  in verdünnter wässriger Lösung von **1** (1,7 g/l) (schwarze Kreise) und **3** (1,3 g/l) (rote Kreise) bei 50 °C. **Inset:** Intensität  $I_2(q)$  mit der *Debye-Bueche-Auftragung* **Rechts:** Relaxationsrate  $\Gamma_x$  und Komponentenintensitäten  $I_x$  aus den VV- (gefüllt) und VH-Relaxationsfunktionen (offene Symbole) für beide Moleküle. f (fast) steht für den schnellen Prozess und s (slow) steht für den langsamen Prozess.

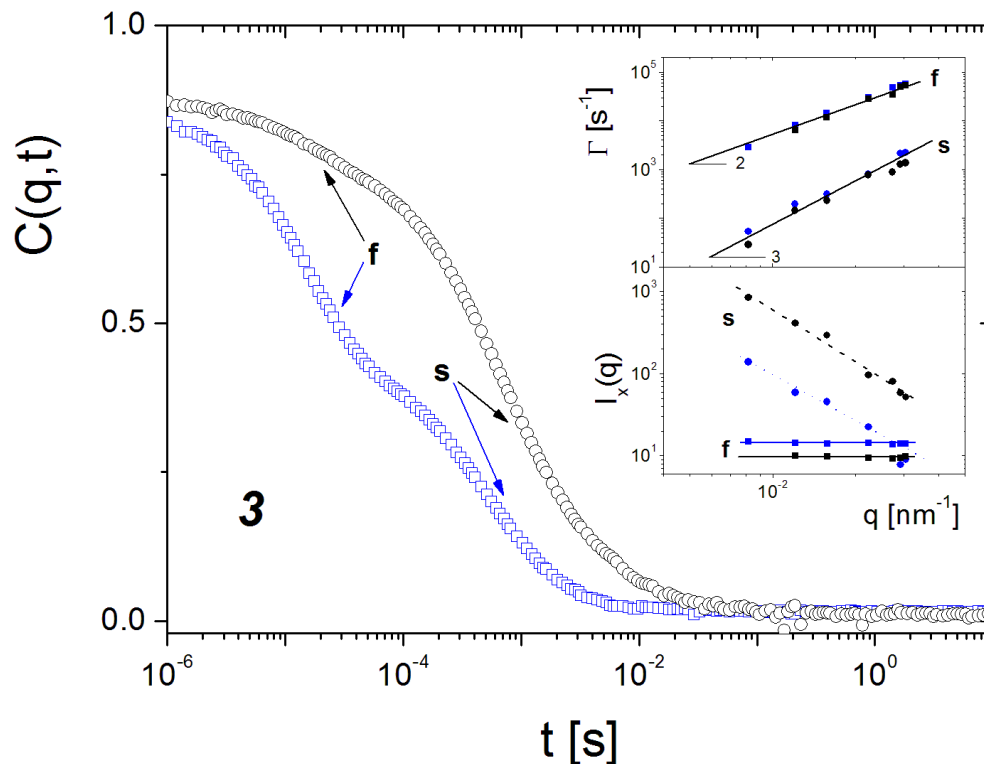
### Einfluss der Temperatur (2): Von 50 °C auf 20 °C

Der Einfluss der Temperatur auf das Aggregationsverhalten wurde vor und nach dem Heizen auf 50 °C bei 20 °C untersucht. Abbildung 2-64 zeigt zwei normalisierte Korrelationsfunktionen  $C_{VV}(q,t)$  für **1** bei  $q = 0.03 \text{ nm}^{-1}$  in verdünnter wässriger Lösung bei 20 °C (weiße Quadrate) vor und nach dem Heizen auf 50 °C (blaue gefüllte Rhomben) für wenige Stunden. Die Relaxationsfunktion nach dem Heizen auf 50 °C und dem langsamen Abkühlen unterscheidet sich von der Relaxationsfunktion vor dem Heizen. Beide Prozesse sind langsamer als vor dem Heizen. Daraus kann geschlossen werden, dass es zu einer irreversiblen Veränderung der Aggregatstruktur gekommen ist, da der ursprüngliche Zustand vor dem Heizen nicht mehr erreicht wurde.



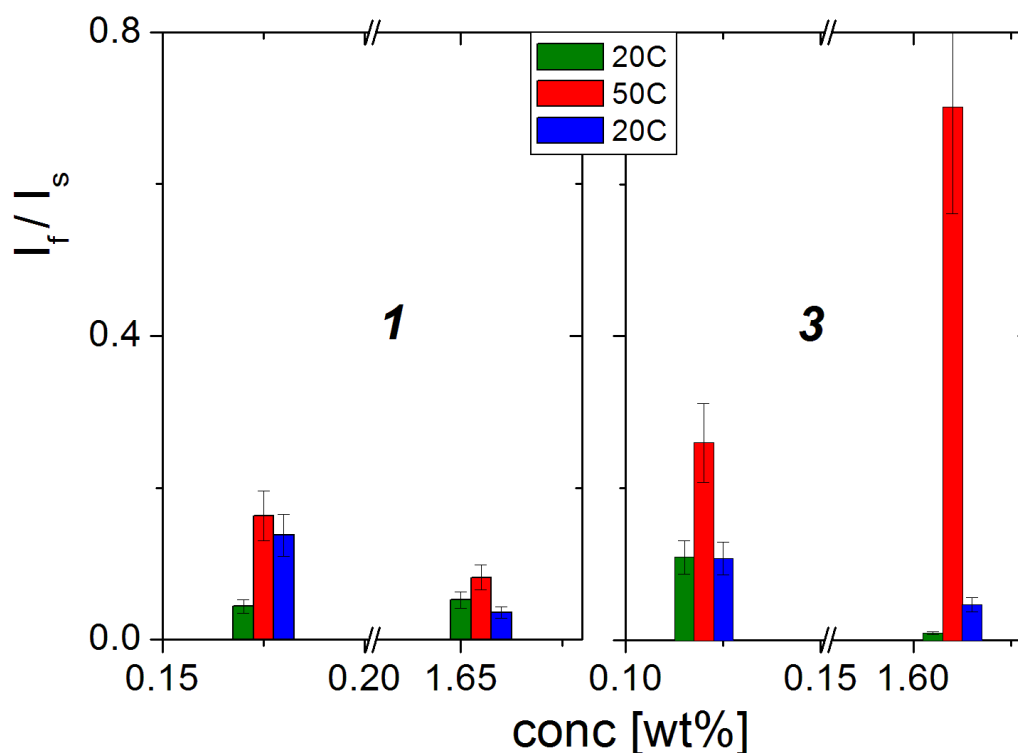
**Abbildung 2-64:** Normalisierte Feldkorrelationsfunktion  $C_{VV}(q,t)$  für die Translationsdiffusion in verdünnter wässriger Lösung (1,7 g/l) von **1** bei 20 °C gemessen nach dem Auflösen bei 20 °C (weiße Quadrate) und nach dem Erwärmen auf 50 °C und darauf folgendem Abkühlen auf 20 °C (blaue, gefüllte Rhomben). Die doppelte Form wurde mittels *inverser Laplace-Transformation* erhalten. Inset: Zwei normalisierte Feldkorrelationsfunktionen  $C_{VV}(q,t)$  mit der *inversen Laplace-Transformation* der verdünnten wässrigen Lösung von **3** (1,7 g/l). Die Probe wurde genauso behandelt wie **1**.

In verdünnter wässriger Lösung war das Aggregationsverhalten von **2** und **3** nach dem Erwärmen auf 50 °C bei 20 °C gleich. Aber die Korrelationsfunktion bei einer Konzentration von 16 g/l war anders als vor dem Heizen. Die Intensität der Streustrahlung des langsamen Prozesses wurde deutlich kleiner (Abbildung 2-65).



**Abbildung 2-65:** Normalisierte Feldkorrelationsfunktion  $C_{vv}(q,t)$  für die Translationsdiffusion in verdünnter wässriger Lösung (16 g/l) von **3** bei  $T=20$  °C aufgenommen nach dem Auflösen bei 20 °C vor (schwarze Kreise) und nach dem Heizen auf 50 °C für wenige Stunden und darauf folgendes langsames Abkühlen (blaue Quadrate). Der schnelle Prozess ist mit f (*fast*) und s (*slow*) abgekürzt. Inset: Relaxationsraten und Komponentenintensitäten von **3** vor (schwarze Kreise) und nach dem Erwärmen (blaue Kreise).

Im Histogramm ist das Verhältnis der Intensitäten des schnellen zum langsamen Prozesses von **1** und **3** bei 20, 50 und bei 20 °C bei 1,6 und 16 g/l abgebildet (Abbildung 2-66). Die Zunahme der Konzentration (1,5 g/l, 16 g/l) und die Temperatur (50 °C) haben nur einen geringen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius. Trotzdem verändert sich das Verhältnis der beiden Populationen mit der Konzentration und der Temperatur, wie in Abbildung 2-66 dargestellt ist. Der rote Balken (50 °C) ist immer größer als der grüne (20 °C). Das heißt, dass bei 50 °C die Löslichkeit steigt und man erkennt, dass Erwärmen auf 50 °C zu einer irreversiblen Veränderung der Aggregation führt. Nach Nicolai *et al.* sind irreversible Veränderungen ein Anzeichen dafür, dass die Aggregate „eingefroren“ sind und sich in einem Nichtgleichgewicht befinden<sup>94</sup>.



**Abbildung 2-66:** Verhältnis der Intensitäten des schnellen Prozesses zum langsamen Prozess ( $I_f/I_s$ ) bei geringer Konzentration (1,6 g/l) und bei höherer Konzentration (16 g/l) von **1** und **3** bei 20 °C (grün), bei 50 °C (rot) und bei 20 °C nach dem Heizen in Wasser (blau).

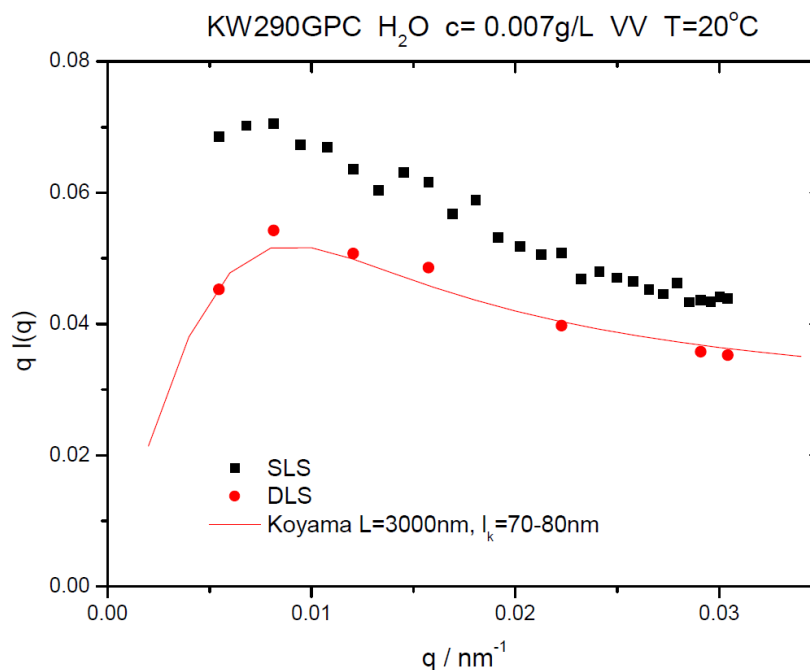
#### 2.3.3.4 Selbstorganisation bei Konzentrationen kleiner der CMC in Wasser

Mit den Lichtstreuexperimenten bei einer Konzentration kleiner der CMC (0,007 g/l) sollte bestätigt werden, dass unterhalb der CMC einzelne Moleküle vorliegen. Es sollte die Größe eines einzelnen Moleküls in Wasser bestimmt werden. Allerdings lag unterhalb der CMC eine Population mit großen Aggregaten vor (Tabelle 2-12).

**Tabelle 2-12:** Die Tabelle zeigt den hydrodynamischen Radius  $R_h$  und den Gyrationradius  $R_g$  von Molekül **1** bei einer Konzentration von 0,007 g/l in Wasser.

|                    | $R_h$ [nm] | $R_g$ [nm] |
|--------------------|------------|------------|
| <b>1 (PEG-750)</b> | 149        | 175        |

Bei anisotropen Partikeln erhält man beim Auftragen von  $qI(q)$  gegen  $q$  (Holtzer-Plot) einen Plateau-Bereich (Abbildung 2-67). Aus der Höhe des Plateaus kann das Masse-zu-Länge-Verhältnis ( $M/L$ ) des Partikels bestimmt werden. Im Gegensatz zu Konzentrationen größer der CMC war hier ein Plateau vorhanden. Die Strukturen hier sind also kleiner als bei Konzentrationen größer der CMC.



**Abbildung 2-67:** Holtzer-Plot von **1** bei 0,007 g/l ( $c < \text{CMC}$ ). Die schwarzen Quadrate stellen die experimentellen Werte der statischen Lichtstreuung dar. Die roten Kreise zeigen die experimentellen Werte der dynamischen Lichtstreuung. Die rote Linie stellt den *Koyama-Fit* bei einer Konturlänge von 3000 nm und einem Kuhnsegment von 70 – 80 nm dar.

Zur weiteren Untersuchung der Größe und Form wurden wieder Formfaktoranalysen für wurmförmige Mizellen (*Koyama-Formfaktor*) durchgeführt ( $I_{sc}/q$  und  $D$  gegen  $L/l_p$ ). Bei dem Formfaktor für wurmförmige Mizellen (*Koyama-Formfaktor*) werden die Partikelkonturlänge  $L$ , die Persistenzlänge und der Durchmesser  $d$  in den Formfaktoren variiert und mit den Messdaten verglichen. Die Werte der Kurve, die am besten zu den experimentellen Daten passen, werden als Größe bzw. Form der Partikel/Mizellen angegeben. Passen die Werte nicht zu den experimentellen Daten, wird ein anderes Modell für den Formfaktor verwendet. Bei dieser Analyse stimmten die simulierten Kurven gut mit den experimentellen Werten überein (Abbildung 2-67).

Die Formfaktoranalysen für wurmförmige Mizellen (*Koyama*) zeigten, dass die Mizellen deutlich steifer (schwarzer, roter Kasten) als bei höheren Konzentrationen (blauer Kasten) (1,5 g/l und 15 g/l) sind.

Es wurden weitere Formfaktoranalysen nach *Yamakawa-Fujii* und Rotationsdiffusionskoeffizienten nach *Hearst-Stockmayer*<sup>95</sup> (Tabelle 2-13) durchgeführt. Der Fehler betrug hier  $\pm 10\%$ .

**Tabelle 2-13:** Die Tabelle zeigt die Partikelkonturlänge  $L$ , die Länge des Kuhnsegments  $l_k$  und den Durchmesser  $d$  nach der Simulation mit *Yamakawa-Fujii* und *Hearst-Stockmayer* für **1** bei einer Konzentration von 0,007 g/l.  $D_{app} = 1,443 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{rot} = 70 - 100 \text{ s}^{-1}$ .

|                          | Konturlänge<br>$L$ [nm] | Länge des Kuhnsegments<br>$l_k$ [nm] | Durchmesser $d$<br>[nm] |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| <i>Yamakawa-Fujii</i>    | 2000                    | 200                                  | 10                      |
| <i>Hearst-Stockmayer</i> | 2000                    | 36                                   | 3 -10                   |

|               | Konturlänge<br>$L$ [nm] | Länge des Kuhnsegments<br>$l_k$ [nm] |
|---------------|-------------------------|--------------------------------------|
| <i>Koyama</i> | 3000                    | 70 - 80                              |

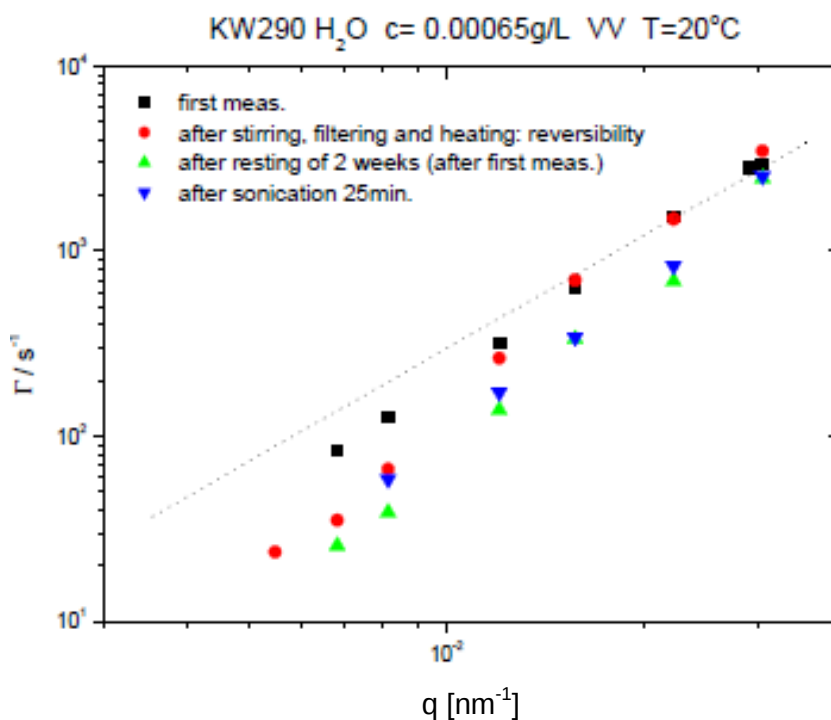
|                          | Konturlänge<br>$L$ [nm] | Länge der<br>Persistenzlänge $l_p$ [nm] |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| <i>Yamakawa-Fuji</i>     | 3000                    | 60                                      |
| <i>Hearst-Stockmayer</i> | 3000                    | 20                                      |

Da angenommen wurde, dass die Messung bei einer Konzentration von 0,007 g/l zu nah bei der CMC lag und dies auf den Messfehler der CMC-Bestimmung zurückgeführt werden könnte, wurde eine weitere Messung bei einer niedrigeren Konzentration (0,00065 g/l) durchgeführt. Auch hier trat eine Population mit einem deutlich größeren hydrodynamischen Radius als der eines Einzelmoleküls auf. Daraus kann gefolgert werden, dass es nicht möglich ist, HPB mit zwei PEG-Ketten in sehr verdünnter Lösung in einzelne Moleküle aufzulösen. Damit wurde belegt, dass keine CMC im klassischen Sinne vorliegt. Trotzdem tritt bei Konzentrationen, die kleiner als die CMC sind, ein anderes Verhalten auf als bei Konzentrationen, die höher liegen als die CMC.

Dieses Verhalten ist von zwitterionischen Tensiden<sup>96</sup> und Gemini-Tensiden<sup>97</sup> bekannt. Eine Computersimulation von nichtionischen Tensiden zeigte ebenfalls sogenannte Prä-Mizellen. Unter Prä-Mizellen versteht man mizellare Strukturen, die sich bei kleineren Konzentrationen als der CMC bilden<sup>98</sup>.

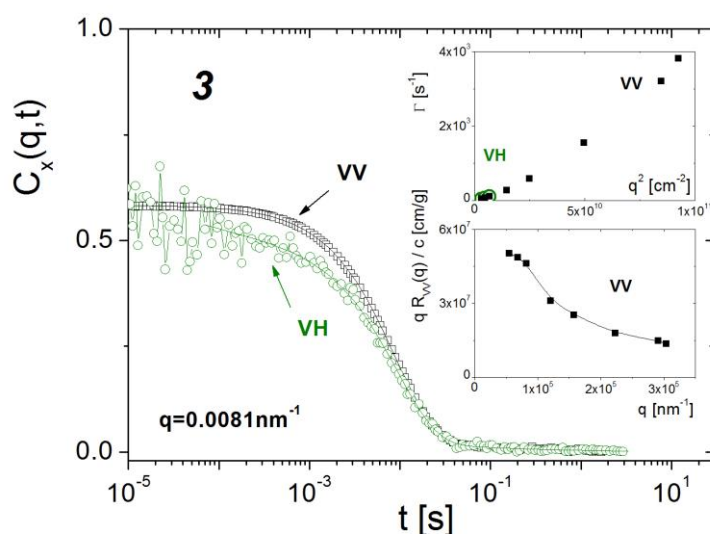
Nach zwei Wochen wurde die Verbindung **1** bei einer Konzentration von 0,00065 g/l erneut gemessen, um zu prüfen, ob die Aggregate stabil waren. Die Resultate zeigten ein anderes Verhalten als zwei Wochen zuvor. Es lagen deutlich größere Aggregate vor. Erneutes Rühren, Filtrieren, Heizen und anschließendes Messen führte auch nicht zu dem gleichen Ergebnis wie das von vor zwei Wochen. Auch mit Ultraschall für 25 Minuten konnten die Aggregate nicht aufgelöst werden (Abbildung 2-68). Daraus kann geschlossen werden, dass die Mizellen und die großen Aggregate bei einer Konzentration von 0,00065 g/l über zwei Wochen nicht stabil sind. Es kommt zu Veränderungen in der Aggregation. Die Messungen bei 0,00065 g/l von Molekül **1** fanden alle nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt, wohingegen bei höheren Konzentrationen nach zwei Wochen das gleiche Ergebnis erhalten wurde. Hier wurde spekuliert, ob die Alkalimetallionen, die aus dem Glas gelöst

wurden, einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten haben könnten. PEG ist dafür bekannt, dass es Alkalimetallionen komplexieren kann<sup>99</sup>.



**Abbildung 2-68:** Relaxationsrate  $\Gamma$  gegen  $q$  von **1** bei 0,00065 g/l in Wasser für die erste Messung (schwarze Quadrate), nach zwei Wochen (grüne Dreiecke), nach dem Rühren, Filtrieren und Heizen nach zwei Wochen (rote Kreise) und nach 25 min Ultraschall.

Zum Vergleich wurden auch Lichtstreuexperimente von Molekül **3** bei Konzentrationen kleiner der CMC wurden ebenfalls durchgeführt. Exemplarisch hierfür sind in Abbildung 2-69 die Feldkorrelationsfunktionen, die Relaxationsrate gegen  $q$  und der Holtzer-Plot dargestellt.



**Abbildung 2-69:**  $C_{vv}(q,t)$  (offene Quadrate) und  $C_{or}(q,t)$  (offene Kreise) bei  $0,0081 \text{ nm}^{-1}$  und  $20^\circ\text{C}$  für **3** bei  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$  aufgenommen nach dem Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  und darauffolgendem Abkühlen auf  $20^\circ\text{C}$ . Inset: Translations- und Rotationsrelaxationsrate und der Holtzer-Plot mit  $qR_{vv}(q)$  vs  $q$ .

Aus dem Holtzer-Plot kann man erkennen, dass die Aggregate zu groß sind, als dass man sie mit der Lichtstreuung ganz aufnehmen kann, da man bei kleinem  $q$  keinen Abfall sieht. Daraus folgt, dass die Rotationsdiffusion zu gering ist. Man kann nur den Translationsdiffusionskoeffizienten und das Masse/Länge-Verhältnis  $M/L = qR_{vv}/(\pi Hc) \sim 7 \cdot 10^{12} \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$  bestimmen<sup>100</sup>. Es kann geschlossen werden, dass die mizellaren Strukturen von **3** zehnmal größer sind als die von **1**. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei einer Verringerung des Molekulargewichts des hydrophilen Blocks bei unveränderten hydrophoben Block ein Übergang von sphärischen zu wurmförmlichen Mizellen und anschließend zu Vesikeln stattfindet<sup>101-103</sup>. Auch niedermolekulare Tenside mit einer Oligoethylenglykol-Einheit neigen dazu, bei kürzeren Oligoethylenglykol-Ketten Mizellen mit einer kleineren Krümmung zu bilden<sup>104</sup>. Dieses Verhalten lag hier nicht vor.

Auch die wässrigen Lösungen von HPB mit vier kurzen PEG-Ketten (3) wurden nach zwei Wochen erneut gemessen. Allerdings zeigte HPB mit vier kurzen PEG-Ketten, das den gleichen PEG-Anteil hatte, bei den sehr geringen Konzentrationen keine Veränderungen im Aggregationsverhalten nach zwei Wochen. Daraus wurde geschlossen, dass die Alkalimetallionen keinen Einfluss auf die Veränderungen bei der sehr geringen Konzentration haben können, wie zunächst bei HPB mit zwei PEG-Ketten bei der geringen Konzentration angenommen wurde. Es muss einen anderen Grund dafür geben, warum die sehr verdünnten wässrigen Lösungen von HPB mit zwei PEG-Ketten nicht zwei Wochen lang stabil sind. Hier sind weitere Messungen notwendig.

### 2.3.3.5 Vergleich der Ergebnisse bei allen Konzentration

Bisher wurden die Lichtstreuexperimente bei hoher und bei niedriger Konzentration betrachtet. Jetzt sollen die Ergebnisse bei allen Konzentrationen verglichen werden, um weitere Informationen über die Lösung zu erhalten. Dafür kann die statische Lichtstreuung bei den verschiedenen Konzentrationen ausgewertet werden. Dabei gilt der folgende Zusammenhang:

$$\frac{CH}{I} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung stellt  $c$  die Konzentration der Lösung,  $H$  ist eine Konstante (Gleichung 2-15), in der das Brechungsinkrement der Lösung eingeht, und  $I$  ist die absolute Intensität der gestreuten Strahlung;  $A_2$  ist der zweite Virialkoeffizient und  $M_w$  ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right) \quad (2.15)$$

$n_0$  ist der Brechungsindex des Lösungsmittels ( $n_0(\text{Wasser})=1,33$ ),  $dn/dc$  ist das Brechungsinkrement der Lösung,  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante und  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Lichtstrahls. Sie betrug 532 nm.

Voraussetzung, dass die oben genannte Beziehung gilt, ist, dass die molare Masse nicht von der Konzentration abhängt. Aus der Auftragung von  $R_{90}(q \rightarrow 0)/c$  gegen  $c$  sieht man, dass die drei Konzentrationen  $> 0,7 \text{ g/l}$  (0,727, 1,6 g/l und 16 g/l) nicht auf einer Geraden liegen. In dieser Abbildung wurde die normierte Intensität (Gleichung 2.16) des langsamen Prozesses gegen  $c$  aufgetragen (Abbildung 2-70).

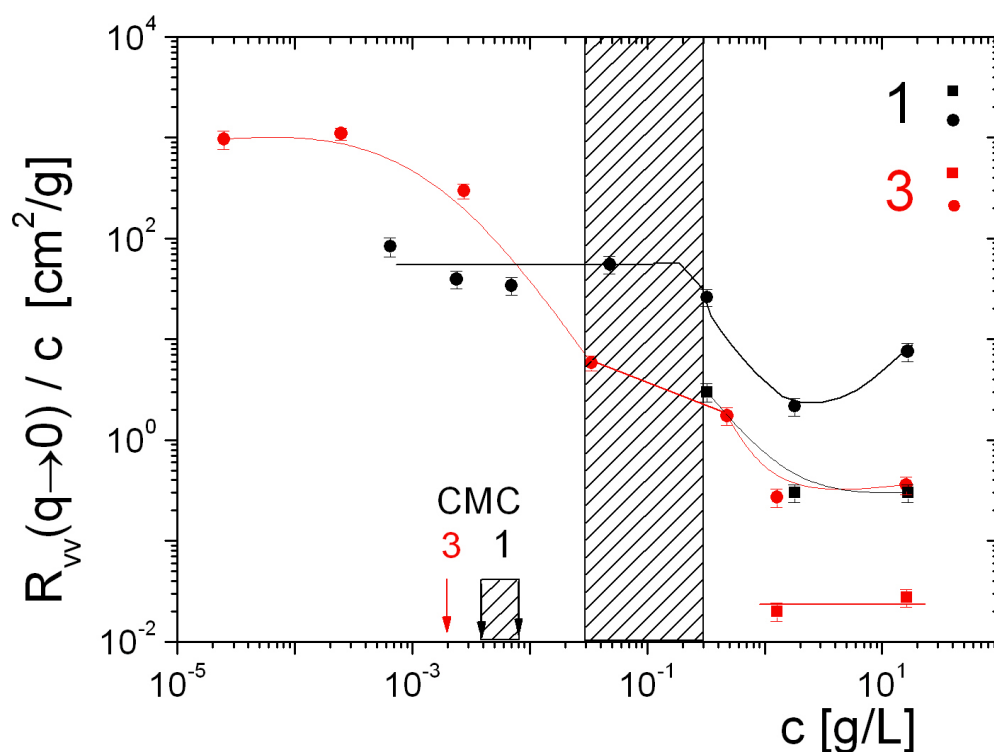
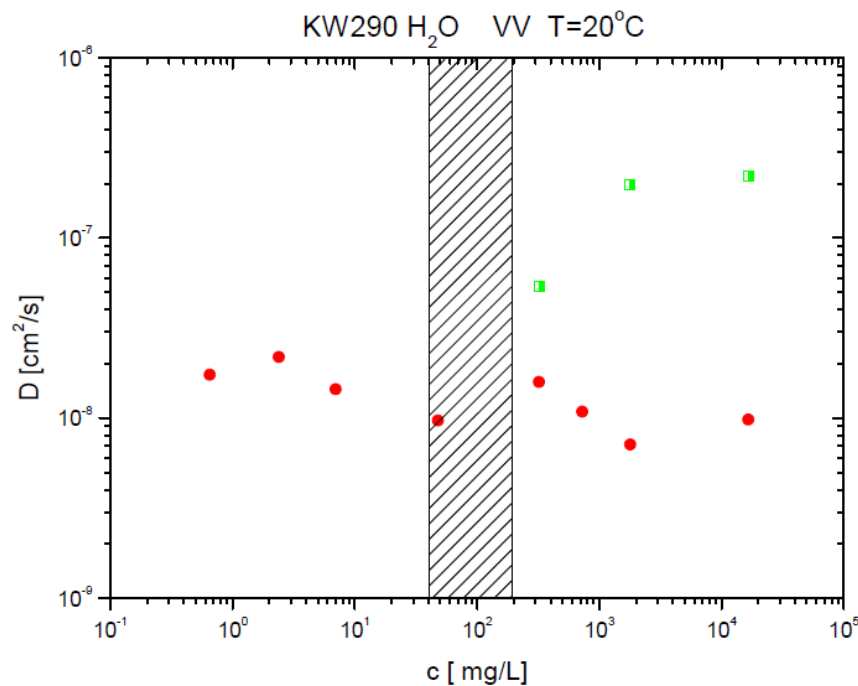


Abbildung 2-70: Auftragung von  $R_w(q \rightarrow 0)/c$  gegen  $c$  (Lichtstreuung) für 1 und 3.

Tabelle 2-14: Übersicht der hydrodynamischen Radien  $R_h$ , der Gyrationradien  $R_g$  und der Korrelationslänge  $\zeta$  von 1.

|                         | 0,00065 g/l | 0,00239 g/l | 0,007 g/l | 0,048 g/l | 0,322 g/l | 1,6 g/l |
|-------------------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| $R_h(\text{fast})$ [nm] |             |             | -         |           |           | 11      |
| $R_h(\text{slow})$ [nm] | 123         |             | 149       | 221       | 128       | 220     |
| $R_g$ [nm]              | 61          |             | 175       | 223       |           |         |
| $\zeta$ [nm]            |             |             |           |           | 54        | 84      |

Auch die Auftragung des Diffusionskoeffizienten  $D$  gegen  $c$  zeigte, dass die vier niedrigen Konzentrationen nahezu den gleichen Diffusionskoeffizienten aufwiesen, wohingegen die höheren Konzentrationen zwei Diffusionskoeffizienten hatten (Abbildung 2-71).



**Abbildung 2-71:** Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Konzentration. Die roten Punkte stellen den Diffusionskoeffizienten des langsamen Prozesses dar. Die grünen Quadrate sind die Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses.

Daraus kann geschlossen werden, dass ein Übergang von der verdünnten zur halbverdünnten Lösung stattfand (Abbildung 2-72). Das heißt, dass es bei einer Konzentration größer  $c^*=0,048$  g/l zu einer Überlappung der einzelnen Moleküle kommt. Dieser Wert stimmt nicht mit der CMC überein. Grund dafür ist, dass die CMC an der Luft/Wasser-Grenzfläche bestimmt wurde und nicht auf die gesamte Lösung übertragen werden kann.

Verdünnte Lösung



a)  $c < c^*$

Halbverdünnte Lösung



b)  $c \cong c^*$

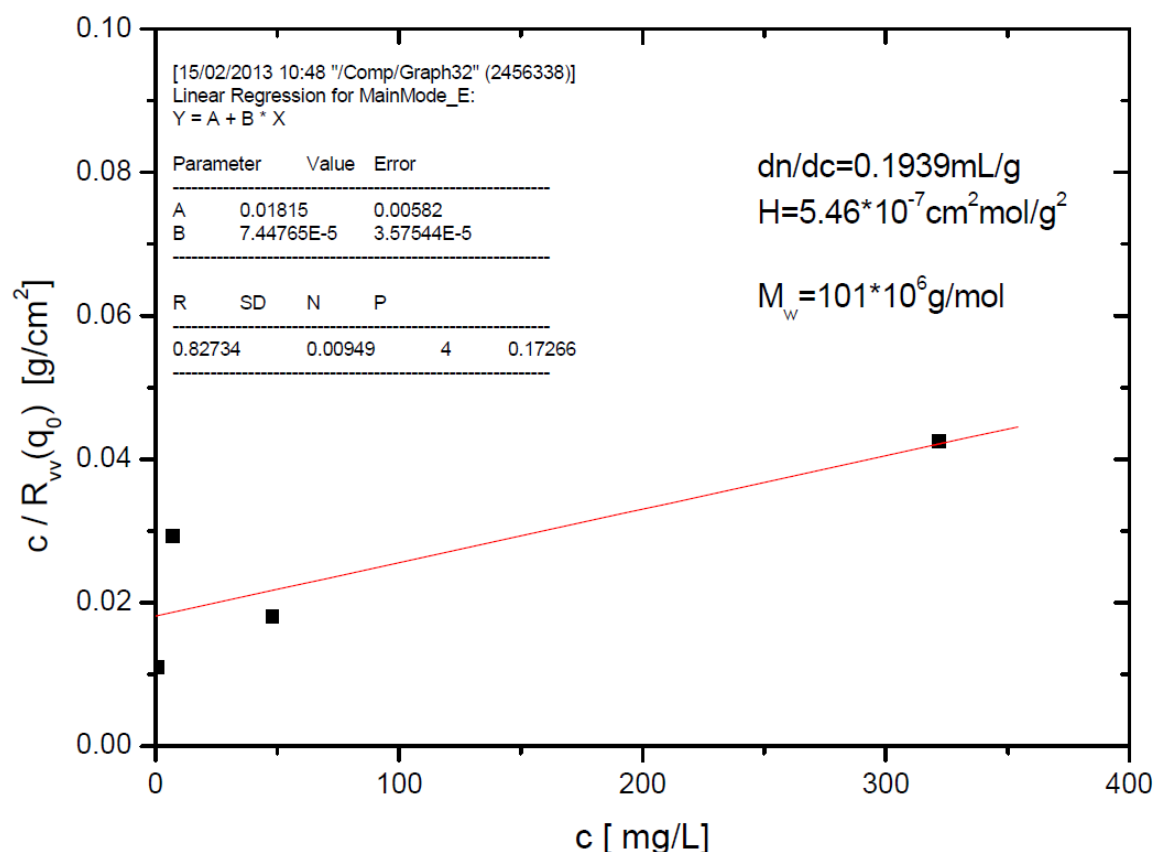


c)  $c > c^*$

**Abbildung 2-72:** Darstellung einer verdünnten Lösung (a), einer Lösung mit der Konzentration  $c^*$  (Überlappungskonzentration) (b) und der Konzentration einer halbverdünnten Lösung (konzentriert).

Bei Vergleich der Lichtstreuungsergebnisse mit der CMC, die mit der Oberflächenspannung gemessen wurde, zeigte sich, dass sich die  $q$ -Abhängigkeit bei der CMC (0,008 g/l) änderte.

Beim Auftragen der Konzentrationen  $c$  gegen  $c/I$  wurde eine Gerade für die vier niedrigen Konzentrationen erhalten (Abbildung 2-73). Aus dem Kehrwert des  $y$ -Achsenabschnitts kann die mittlere molare Masse  $M_w$  und aus der Steigung kann der 2. Virialkoeffizient  $A_2$  bestimmt werden. Ist  $A_2$  positiv, kommt es zu einer positiven Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Lösungsmittel. Ist  $A_2$  negativ, kommt es zu einer negativen Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel. Es bilden sich große Aggregate aus. Das Brechungsinkrement  $dn/dc$  wurde von Christine Rosenauer aus der Polymeranalytik (MPIP) für **1** bei einer Wellenlänge von 633 nm mit einem differentiellen Refraktometer ermittelt.  $dn/dc$  von **1** betrug 0,1939 ml/g.



**Abbildung 2-73:** Auftragung von  $c/I$  gegen  $c$  (Lichtstreugleichung) für die Konzentrationen 0,00065 g/l, 0,007 g/l, 0,0481 g/l und 0,322 g/l.

Aus der Auftragung von  $c/I$  gegen  $c$  kann aus dem Kehrwert des  $y$ -Achsenabschnitts die molare Masse berechnet werden. Sie betrug  $M_w = 1,3 \cdot 10^8 \text{ g/mol}$  für **1**.

### 2.3.3.6 Modell für die Selbstorganisation von **1** und **3** bei niedrigen Konzentrationen

In Tabelle 2-15 sind die Ergebnisse der Lichtstreuung bei niedriger Konzentration dargestellt. Im Folgenden werden diese Daten genutzt, um ein Modell für die Selbstorganisation der HPB-PEG-Derivate **1** und **3** zu entwickeln.

**Tabelle 2-15:** Übersicht über die Ergebnisse der Lichtstreuung bei niedrigen Konzentrationen von **1** und **3**.

|                                                                              | <b>1</b>          | <b>3</b>          |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $L_z$ (Konturlänge) [ $\mu\text{m}$ ]                                        | 2.0               | 6.5               |
| $M_w/M_n$ (Schulz-Zimm-Verteilung)                                           | 2.0               | 2.0               |
| $L_w$ [ $\mu\text{m}$ ]                                                      | 2.25              | 6.0               |
| $L_z/l_p$                                                                    | 70                | 150               |
| $d$ [nm]                                                                     | 30                | 30                |
| $l_p$ [nm]                                                                   | 50                | 200               |
| $l_k$ [nm]                                                                   | 100               | 400               |
| $M/L$ [g/(mol·cm)]                                                           | $6 \cdot 10^{11}$ | $7 \cdot 10^{12}$ |
| $M_w$ (Mizelle) [g·mol <sup>-1</sup> ]                                       | $1.3 \cdot 10^8$  | $1.8 \cdot 10^9$  |
| Anzahl der Monomere in einer Mizelle ( $M_w$ )<br>Aggregationszahl $N_{agg}$ | $6 \cdot 10^4$    | $1 \cdot 10^6$    |

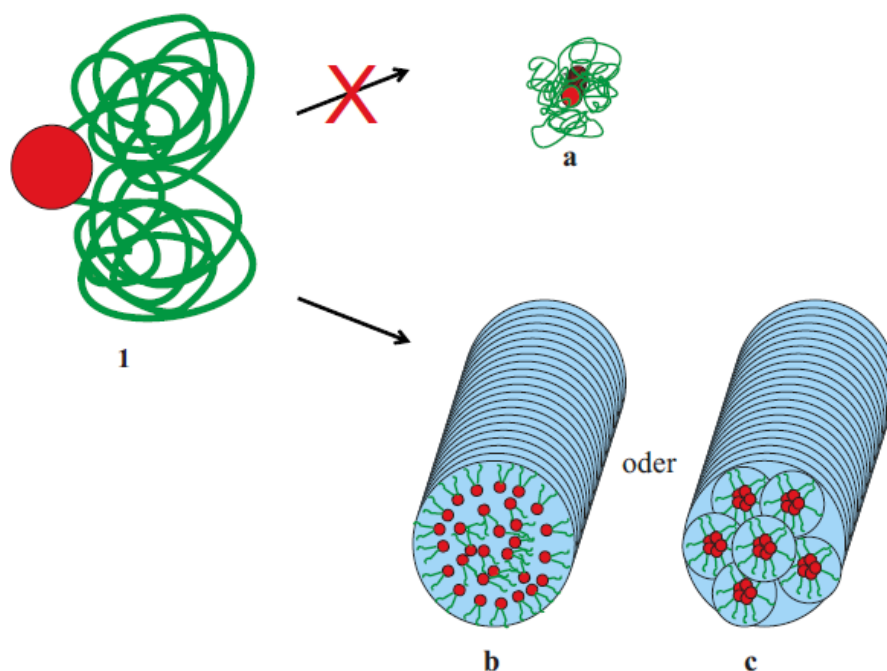
Mit  $M_w = 1,3 \cdot 10^8$  g/mol und einer mittleren molaren Masse von HPB mit zwei PEG-Ketten ( $M_w$  (Verbindung **1**) = 2300 g/mol) erhielt man  $\sim 6 \cdot 10^4$  Moleküle in einer wurmförmlichen Mizelle aus aufeinander gestapelten HPBs mit zwei PEG-Ketten. Nimmt man die Länge von 3000 nm aus dem *Koyama-Fit* und eine Dicke und einen Abstand 0,67 nm (Simulation mit *Chem Draw*) an, dann sind 5400 Moleküle in einer Mizelle, was zu einem Molekulargewicht von  $1 \cdot 10^7$  g/mol führt.

Eine mögliche Erklärung für den großen Unterschied ist der, dass die HPBs sich nicht einzeln aufeinander stapeln (Abbildung 2-75a), sondern dass sich mehrere HPBs in einer Schicht anordnen, in der die PEG-Ketten nach außen zeigen. Es wäre denkbar, dass die HPBs ungeordnet in den Strängen vorliegen und die PEG-Ketten die HPBs nach außen hin abschirmen (Abbildung 2-75b). Eine weitere mögliche Anordnung ist die, dass sich Fasern ausbilden, in denen die PEG-Ketten die HPBs nach außen hin abschirmen (Abbildung 2-74).

**Abbildung 2-74:** Schematische Anordnung von **1**.

Die Anordnung ist vergleichbar mit dem Tabakmosaikvirus, in dem sich die Proteine in der Form einer Helix anordnen. Im Inneren liegt ein einzelner RNA-Strang, der ebenfalls helikal aufgewunden ist. *Percec et al.* nahmen diesen Virus als Modellsystem und synthetisierten Moleküle mit

Kronenethern, Oligoethylenoxideinheiten und *H-Brücken-Bindungen* bildenden Teilen. Diese Moleküle ordnen sich zu zylindrischen Überstrukturen an, die der Selbstorganisation der Proteine im Tabakmosaikvirus ähneln<sup>105,106</sup>. Da der Durchmesser von 30 nm der wurmförmlichen Strukturen zu groß ist für diese Struktur, kann man annehmen, dass diese Stränge sich dann noch zu Bündeln anordnen (Abbildung 2-75c). Die Bildung von gebündelten Fasern ist aus der Literatur bekannt. Beispielsweise bildeten sich gebündelte Fasern durch die Selbstorganisation von Diblockcopolymeren aus Oligo(phenylvinyle) und Polypropylenoxid in Lösung und im Film<sup>107</sup>. Die einzelnen Fasern haben einen Kern aus Oligo(phenylvinyle) und eine Hülle aus Polypropylenoxid.



**Abbildung 2-75:** Schematische Darstellung der Mizellen aus den HPB-PEG-Derivaten in Wasser. (a) Kugel aus einem Molekül in einer Schicht; (b) Ungeordnete HPBs in den wurmförmlichen Strukturen; (c) Bündel aus einzelnen Strängen aus Strängen, in denen sich die HPBs wie im Tabakmosaikvirus anordnen.

Für **3** ergaben sich bei einem Molekulargewicht von  $1,8 \cdot 10^9$  g/mol  $\sim 1 \cdot 10^6$  Moleküle in einer wurmförmlichen Mizelle. Die Mizellen von **3** bestehen aus mehr Molekülen als die Mizellen von **1** (Tabelle 2-15).

Aus den Ergebnissen der Lichtstreuung war es möglich, die Dichte  $\rho$  der Mizellen von **1** und **3** zu berechnen (Tabelle 2-16). Die wurmförmlichen Strukturen wurden vereinfacht als Zylinder angesehen. Unter dieser Annahme konnte für **1** ein Volumen von  $1,1 \cdot 10^{-15}$  mit der Formel  $V = \pi r^2 h$  berechnet werden, wobei für die Länge  $L_w$  mit  $2,0 \mu\text{m}$  und für den Radius  $15 \text{ nm}$  angenommen wurden. Die Stoffmenge  $n$  wurde ermittelt, indem die Anzahl der Moleküle in einer Mizelle durch die Avogadro-Konstante ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ ) dividiert wurde. Durch Multiplikation der Stoffmenge  $n$  mit dem Molekulargewicht von  $2300 \text{ g/mol}$  wurde die Masse der zylindrischen Mizelle berechnet und durch

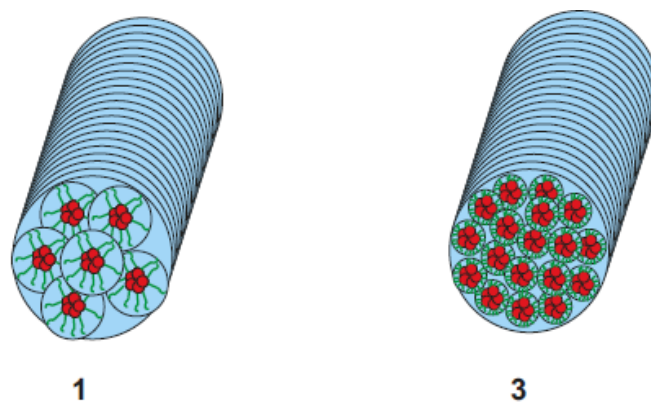
Division der Masse durch das Volumen erhielt man die Dichte  $\rho$ . Sie betrug für **1**  $0,2 \text{ g/cm}^3$  und für **3**  $0,7 \text{ g/cm}^3$ .

**Tabelle 2-16:** Volumen  $V$ , Stoffmenge  $n$ , Dichte  $\rho$  der zylindrischen Mizelle aus **1** bzw. **3**.

|                                                                                                 | <b>1</b>             | <b>3</b>             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Volumen der zylindrischen Mizelle [cm<sup>3</sup>]</b><br>( $d=30 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) | $1,4 \cdot 10^{-15}$ | $4,2 \cdot 10^{-15}$ |
| <b>Stoffmenge <math>n</math> in einer zylindrischen Mizelle [mol]</b>                           | $1,0 \cdot 10^{-20}$ | $1,7 \cdot 10^{-18}$ |
| <b>Masse der zylindrischen Mizelle [g]</b>                                                      | $2,1 \cdot 10^{-16}$ | $3,5 \cdot 10^{-15}$ |
| <b>Dichte <math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>                                              | 0,2                  | 0,7                  |

Diesen Dichteunterschied kann man verstehen, wenn man den Wassergehalt in den Mizellen berücksichtigt. In der Literatur wurde beispielsweise der Wassergehalt in den verschiedenen Teilen von Spinnenseide untersucht<sup>108</sup>. Es wurde herausgefunden, dass die verschiedenen Gebiete unterschiedlich viel Wasser enthalten und dass das Gleichgewicht dem steifen äußeren Kern und dem inneren Kern der Spinnenseide zerstört wird, wenn die Spinnenseide nass ist. Auch im Bindegewebe, das aus Kollagen und einer Polysaccharid-Gel-Matrix besteht, unterscheidet man zwischen Strukturwasser, gebundenem Wasser und freiem Wasser<sup>109</sup>. Aus diesen beiden Beispielen kann geschlossen werden, dass Wasser in der Selbstorganisation eine große Rolle spielt und nicht vernachlässigt werden kann.

Der Unterschied der Dichte in **1** und **3** wurde damit erklärt, dass kurze PEG-Ketten weniger Wasser haben als lange PEG-Ketten (Abbildung 2-76).



**Abbildung 2-76:** Mögliche Erklärung, warum HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) eine geringere Anzahl von Molekülen auf der gleichen Fläche hat als HPB mit vier kurzen PEG-Ketten (**3**).

Es ist bekannt, dass PEG-Ketten mit einem Polymerisationsgrad größer als 12, was bei **1** der Fall ist, quellen. In der Literatur wurde die Zunahme der Dicke einer Monolage aus Lipiden mit PEG verschiedener Kettenlänge (3 und 15) bei zunehmender Feuchtigkeit mit Ellipsometrie untersucht<sup>110</sup>.

Dabei wurde herausgefunden, dass PEG-Ketten mit einer Kettenlänge  $\geq 12$  ein bürstenähnliches Verhalten aufweisen. Für PEG mit einem Polymerisationsgrad zwischen  $N = 3$  und  $N = 6$  wurde nur ein geringes Quellungsverhalten mit Wasser beobachtet und bei PEG mit einem Polymerisationsgrad zwischen  $N = 6$  und  $N = 9$  wurde ein Quellungsverhalten, dass zwischen dem der kurzen und dem der längeren PEG-Ketten lag, festgestellt. Anhand des Quellungsverhaltens von PEG auf der Oberfläche lässt sich auch verstehen, dass der Durchmesser einer einzelnen Faser von **1** einen größeren Durchmesser hat als der Durchmesser von **3**. Die längeren PEG-Ketten in **1** nehmen viel mehr Wasser auf als die kurzen PEG-Ketten in **3**.

Außerdem stellt sich die Frage, warum die mizellaren Strukturen von **3** länger sind als die von **1**. Die folgende Diskussion geht davon aus, dass sich die HPBs mit zwei und vier PEG-Ketten in den Überstrukturen ähnlich anordnen.

Aus der Literatur ist von Aromaten-PEG-Systemen her bekannt, dass längere PEG-Ketten bei gleichbleibendem aromatischem System zu kürzeren Fasern führen (PHT-*b*-PEG<sup>111</sup>, Pyren-*b*-tetra-*p*-phenylen-*b*-PEG<sup>112</sup>, Oligo(*p*-phenylenvinyl)-*b*-PEG<sup>113</sup>).

Deren Erklärung ist: Wenn lange PEG-Ketten vorhanden sind, dann ist die Bildung von kürzeren Fasern begünstigt, da dadurch die Abstoßung der PEG-Ketten in den Überstrukturen geringer ist.

Damit kann man erklären, warum Molekül **1** kleinere Überstrukturen bildet als **3**. In den oben genannten Publikationen werden die Blocklänge und damit der PEG-Anteil verändert. Bei den Molekülen **1**, **2** und **3** wird nur die Blocklänge verändert, und der PEG-Anteil bleibt gleich.



**Abbildung 2-77:** Vergleich von HPB mit zwei langen (**1**) und vier kurzen PEG-Ketten (**3**).

Bringt man jetzt noch das Substitutionsmuster ins Spiel, kann man den größeren sterischen Einfluss von **1** im Vergleich zu **3** noch untermauern. In HPB mit vier PEG-Ketten stehen die PEG-Ketten in *meta*-Position. Da der Benzolring am HPB senkrecht zum HPB steht, zeigen die kurzen PEG-Ketten nach oben bzw. nach unten, dadurch ist die Abstoßung der kurzen PEG-Ketten nicht nur durch die kürzeren PEG-Ketten, sondern auch durch die günstigere Konformation geringer, was zu größeren wurmförmlichen mizellaren Strukturen (dicker, länger) führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass HPB-PEG-Derivate in wässriger Lösung Bündel aus Hydrogelfasern bilden. Erstaunlicherweise hängt der Wassergehalt in den Hydrogelfasern nicht von der Anzahl, sondern von der Länge der PEG-Ketten und der Form des Moleküls ab. Molekül **3** führt

zu längeren Strukturen, die weniger Wasser enthalten. Genauere Aussagen zur Anordnung der Moleküle sind nicht möglich. Weitere Messungen wie Röntgenstreuung oder Neutronenstreuung sind aufgrund der sehr geringen Konzentration nicht möglich.

### 2.3.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie von HPB mit zwei PEG-Ketten

Aus den Lichtstreuexperimenten wurde geschlossen, dass die Mizellen wurmförmlich sind. Die cryo-TEM-Aufnahmen bestätigten dieses Verhalten. Allerdings ist bisher noch nicht belegt, wie sich HPB mit den PEG-Ketten (**1**) in den großen Aggregaten anordnet.

Es sind mehrere Anordnungen denkbar.

Einerseits können die wurmförmlichen Aggregate eine Ansammlung von mehreren Mizellen sein. *Khan et al.* schreibt, dass sich Mizellen aus PS-*b*-PEG lose zu großen Aggregaten anordnen. Er führt außerdem an, dass die großen Aggregate auf eine unvollständige Auflösung des Diblockcopolymers PS-*b*-PEG zurückzuführen sein könnte. Auch Erwärmen führte nicht zum vollständigen Auflösen des Polymers.

Andererseits könnten in zylindrischen Mizellen die HPBs nach innen zeigen und die PEG-Ketten nach außen, um den aromatischen, wasserabstoßenden Teil soweit wie möglich von Wasser abzuschirmen. Ob die Aromaten im Innern der Mizelle sich zu Stapeln anordnen oder durcheinander im Inneren der Mizelle liegen, ist unklar.

Zur Klärung dieser Frage wurde die dielektrische Relaxationsspektroskopie von Dr. Johannes Hunger gemessen. Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wird ein elektrisches Feld angelegt. Nachdem das elektrische Feld wieder abgeschaltet wurde, wird die Polarisierung (Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation) gemessen. Die Polarisierung nimmt mit der Zeit exponentiell ab.

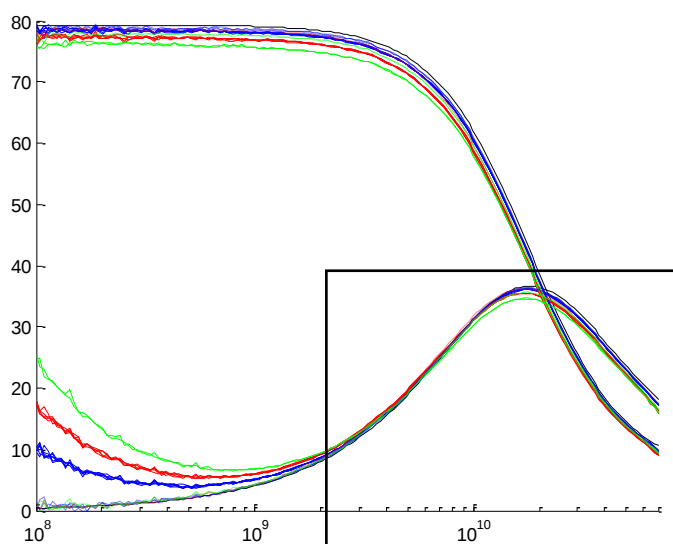
Neben der zeitabhängigen Messung der Polarisierung kann die Polarisierung auch in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen werden. Dabei kann die Polarisierung in einen Realteil und in einen Imaginärteil der Permittivität aufgeteilt werden. Bei niedrigen Frequenzen sind die Moleküle noch in der Lage der Veränderung des elektrischen Felds zu folgen. Bei hohen Frequenzen können die Moleküle nicht mehr folgen, und nur noch die intramolekularen Dipole schwingen mit<sup>114</sup>.

Aus diesen Messungen können Aussagen über die Selbstorganisation von Amphiphilen erhalten werden. Man vergleicht dabei die Spektren von reinem Wasser mit wässrigen Lösungen, in denen die Selbstorganisation untersucht werden soll. Bei reinem Wasser rotieren die permanenten Dipolmomente von Wasser, und man erhält einen Peak im Imaginärteil bei 20 GHz. Die Peakposition ist auf die Dynamik von Wasser zurückzuführen und die Peakamplitude aus der Volumenkontraktion der Wassermoleküle. Bei Veränderung der Peakposition und/oder der Peakamplitude verhält sich die Lösung anders als reines Wasser. Es ist ein Einfluss des Amphiphils auf das Wasser zu erkennen.

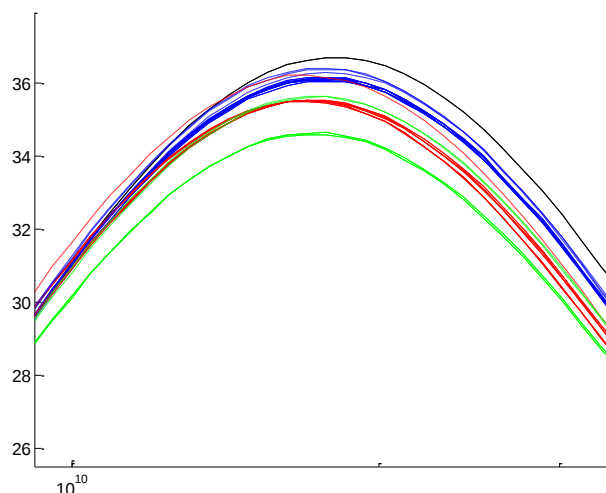
Verdünnte, wässrige Lösungen von **1** wurden mit dielektrischer Relaxationsspektroskopie gemessen (200 MHz – 70 GHz).

Bei einer Konzentration von 15 g/l von **1** wurde eine Verringerung der Amplitude im Vergleich zu Wasser festgestellt. Es kommt in der verdünnten Lösung zu einer Verlangsamung der Wasserdynamik. Eine Messung der dielektrischen Relaxationsspektroskopie von CH<sub>3</sub>O-PEG-Br zeigte keine Reduzierung der Peakamplitude. Daraus kann geschlossen werden, dass die Verringerung der Peakamplitude bei **1** auf den amphiphilen Charakter zurückzuführen ist.

In einer Verdünnungsreihe wurde festgestellt, dass die Amplitude des langsamen Peaks linear mit der Konzentration steigt (Abbildung 2-78, Abbildung 2-79). Aus dieser Auswertung konnte berechnet werden, dass 100 – 200 Wassermoleküle pro Molekül vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte sein, dass die HPBs Stapel bilden, in denen die PEG-Ketten nach außen zeigen. Als Test für diese Struktur soll ein Polymer aus Poly(ethylenglykol(methacrylat)) (PEGMA) hergestellt werden. Zeigt das Polymer aus PEGMA das gleiche Verhalten wie **1**, kann geschlossen werden, dass die HPBs sich übereinanderlegen und Stapel bilden.

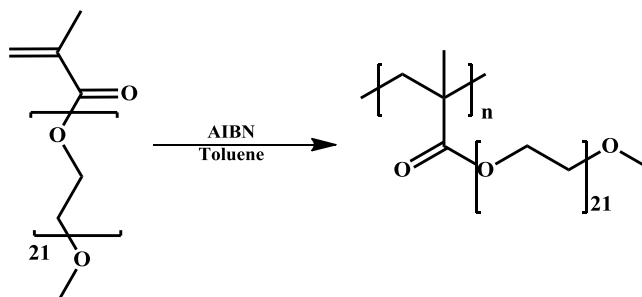


**Abbildung 2-78:** Messung der makroskopischen Polarisation der Probe als Funktion der Frequenz (hier: 200MHz - 70GHz). Die durchgezogene Linie ist HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**). Die gestrichelte Linie ist CH<sub>3</sub>O-PEG-Br. Die schwarze Linie ist Wasser. HPB mit zwei PEG-Ketten: Blau ist die Konzentration 11 mg/ml, rot ist 22 mg/l; grün: 33 mg/ml. PEG: Blau 23 mg/ml, rot: 15 mg/ml, grün: 7,5 mg/ml.



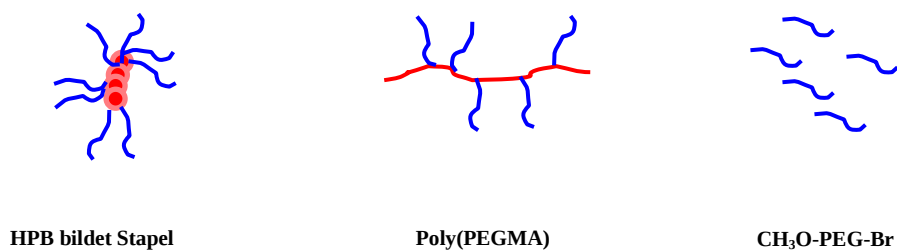
**Abbildung 2-79:** Vergrößerter Ausschnitt des Imaginärteils der makroskopischen Polarisation der Probe als Funktion der Frequenz. Die durchgezogene Linie ist HPB mit zwei PEG-Ketten. Die gestrichelte Linie ist CH<sub>3</sub>O-PEG-Br. Die schwarze Linie ist Wasser. HPB mit zwei PEG-Ketten: Blau ist die Konzentration 11 mg/ml, rot ist 22 mg/l; grün: 33 mg/ml. PEG: Blau 23 mg/ml, rot: 15 mg/ml, grün: 7,5 mg/ml.

Als Test für die Bildung von Stapeln wurde ein Polymer aus Polyethylenglykol(methacrylat) über freie radikalische Polymerisation hergestellt (Abbildung 2-80).



**Abbildung 2-80:** Reaktionsschema für die Synthese von Poly(PEGMA).

Zeigt das Polymer aus PEGMA das gleiche Verhalten wie HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**), kann geschlossen werden, dass die HPBs sich übereinander legen und Stapel bilden, da sich die PEG-Ketten in den Stapeln ähnlich anordnen werden wie in einem Kammpolymer aus Methacrylat und PEG (Abbildung 2-81).



**Abbildung 2-81:** Schematische Darstellung von HPB mit PEG (**1**) das Stapel bildet, dem Polymer Poly(PEGMA) und CH<sub>3</sub>O-PEG-Br.

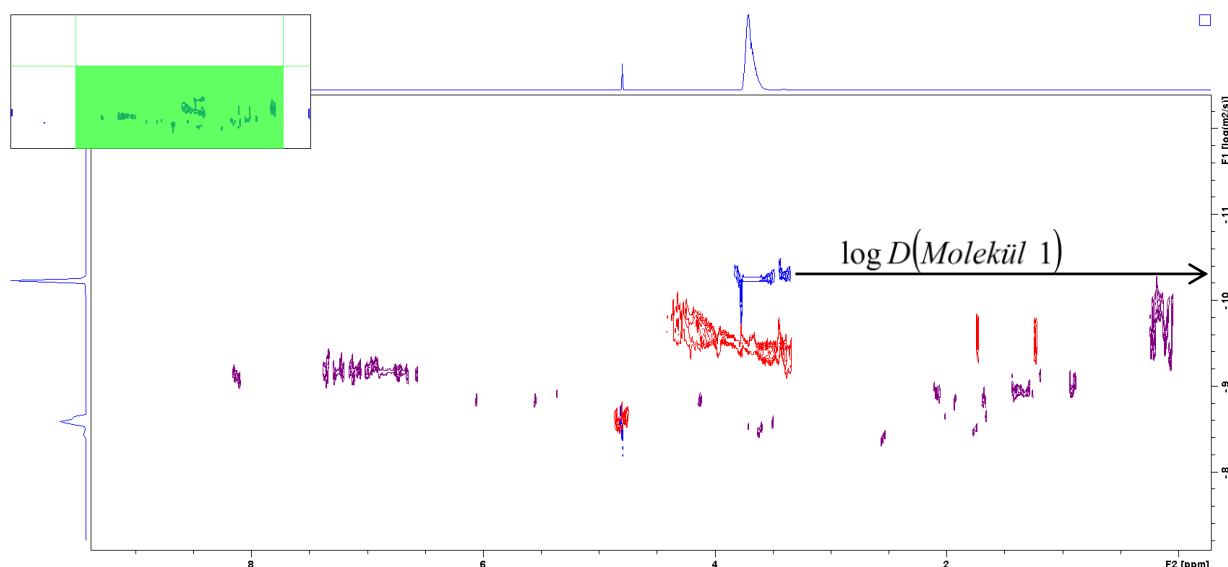
### 2.3.5 <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei hoher Temperatur von HPB mit zwei PEG-Ketten

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Molekül **1** in D<sub>2</sub>O wurden bei 30, 50 und 70°C gemessen. Bei 70°C waren die aromatischen Protonen nicht mehr zu sehen. Auch nach 24 h Erwärmen waren die aromatischen Protonen nicht zu erkennen. Erst durch das Entfernen von D<sub>2</sub>O, Auflösen in Chloroform, Verdampfen von Chloroform und erneutes Auflösen in D<sub>2</sub>O konnten die Aggregate aufgebrochen werden. Außerdem stieg die Viskosität der Lösung deutlich an.

Diese irreversible Veränderung des Verhaltens in deuteriertem Wasser bei Erwärmen zeigt, dass die Aggregate eingefroren sind. Bei Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts müsste der Anfangszustand wieder erreicht werden<sup>94,115</sup>.

### 2.3.6 NMR-Diffusionsmessungen von HPB mit zwei PEG-Ketten

NMR-Diffusionsmessungen, DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy), erlauben es, die Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen zu untersuchen<sup>116,117</sup>. Diese Messungen geben wertvolle Informationen über die Größe und die Form der molekularen Aggregate<sup>118</sup>. Mittels FT-gepulster Gradienten-Spin-Echo-NMR wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten von **1** (blau), HPB mit zwei Hydroxyphenylgruppen (lila) und CH<sub>3</sub>O-PEG-Br (rot) in D<sub>2</sub>O bestimmt (Abbildung 2-82, Tabelle 2-17)<sup>119</sup>.



**Abbildung 2-82:** DOSY von **1** (blau): 1 mg in 500 mg D<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>O-PEG-Br in D<sub>2</sub>O (rot); HPB mit zwei Hydroxyphenylgruppen in D<sub>2</sub>O (violett).

Wie bei der Berechnung des hydrodynamischen Radius bei der Lichtstreuung werden hier mehrere Annahmen gemacht:

- Es liegt eine unendlich verdünnte Lösung vor. Für die dynamische Viskosität wird der Wert des reinen Lösungsmittels eingesetzt.
- Der Austausch zwischen Unimeren und Mizellen erfolgt langsam auf der Diffusionsskala.
- Die Mizellen sind kugelförmig.

Durch Einsetzen des Diffusionskoeffizienten  $D_{DOSY}$  von  $5,0 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$  in die Stokes-Einstein-Gleichung wurde ein hydrodynamischer Radius von 4,3 nm für die Mizellen aus **1** berechnet.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_{D_2O}D_{DOSY}} \quad (2.16)$$

Für die dynamische Viskosität von D<sub>2</sub>O wurde  $\eta_{D_{H_2O}} = 10,3 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{m \cdot s}$  eingesetzt<sup>120</sup>. Nachteil bei dieser Methode ist, dass nur ein Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Aussagen über die Form können nicht getroffen werden.

**Tabelle 2-17:** Tabelle mit den Diffusionskoeffizienten D, die aus dem DOSY ermittelt wurden.

| Verbindung                                      | Log D | Diffusionskoeffizient D[m <sup>2</sup> /s] |
|-------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------|
| CH <sub>3</sub> O-PEG-Br                        | -9,5  | $3,2 \cdot 10^{-10}$                       |
| HPB mit zwei Hydroxyphenylgruppen ( <b>18</b> ) | -9,2  | $6,3 \cdot 10^{-10}$                       |
| HPB mit zwei PEG-Ketten ( <b>1</b> )            | -10,3 | $5,0 \cdot 10^{-11}$                       |

Außerdem ist ein Vergleich mit Dynamischer Lichtstreuung und cryo-TEM nicht möglich, da die Messung auf verschiedenen Zeitskalen erfolgt. Optische Messungen sind deutlich schneller als die DOSY-NMR-Messungen. Bei cryo-TEM ist die Probe eingefroren. In diesem Fall tritt keine Dynamik mehr auf.

### 2.3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Moleküle 1 – 3 synthetisiert und deren Selbstorganisation in wässriger Lösung untersucht. Durch Kombination der Ergebnisse der cryo-TEM-Aufnahmen und den Lichtstreuexperimenten kann geschlossen werden, dass in wässrigen Lösungen mit Verbindung **1** große Aggregate mit wurmähnlicher Struktur vorliegen. Der Durchmesser der wurmähnlichen Mizellen ist größer als 3 nm, und die Länge variiert zwischen 5 und 350 nm. Die cryo-TEM-Aufnahmen zeigten die PEG-Ketten nicht. Nimmt man an, dass HPB eine Länge von 1,3 nm hat und sich mehrere HPBs in einer Schicht mit den PEG-Ketten nach außen anordnen, würde man einen Durchmesser von 2,6 nm erwarten.

Mittels Lichtstreuung wurde festgestellt, dass bei einer Konzentration  $c^*=0,048$  g/l ein Übergang von der verdünnten zur halbverdünnten Lösung stattfand. Das heißt, dass es bei Konzentrationen größer  $c^*$  zu Überlappungen der einzelnen Moleküle kam.

**2** und **3** zeigten ein anderes Verhalten als **1** in Bezug auf die Oberflächenspannungsmessungen, die Lichtstreuexperimente und die cryo-TEM-Aufnahmen (Tabelle 2-18), wobei die Lichtstreuexperimente und die cryo-TEM-Aufnahmen bei Konzentrationen größer der Überlappungskonzentration betrachtet werden.

**Tabelle 2-18:** Unterschiede des Verhaltens von Molekül **1** im Vergleich zu Molekül **2** und **3**.

|                     | Molekül 1                            | Molekül 2 und Molekül 3         |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| <b>CMC</b>          | 0,008 g/l                            | 0,002 g/l                       |
| <b>DLS</b>          | 30 nm dick und 1,5 $\mu$ m lang      | 30 nm dick und 6,5 $\mu$ m lang |
| <b>DDLS</b>         | Beide Prozesse VH-aktiv.             | Der langsame Prozess VH aktiv.  |
| <b>DRS (Lösung)</b> | 100 – 200 Wassermoleküle pro Molekül | -                               |
| <b>Cryo-TEM</b>     | Sphärische und wurmähnliche Mizellen | Sphärische Mizellen             |

Die Oberflächenspannung, die Lichtstreuung und die cryo-TEM-Ergebnisse lassen schließen, dass die Position und die Anzahl der PEG-Ketten in HPB das Aggregationsverhalten in der wässrigen Lösung beeinflussen, wohingegen die Kettenlänge keinen Einfluss auf die Selbstorganisation hat.

In sehr verdünnter Lösung (unterhalb der Überlappungskonzentration) lagen wurmähnliche Strukturen vor.

Mittels umfassender Lichtstreuexperimente wurde festgestellt, dass **1** und **3** Bündel aus Fasern in wässriger Lösung bilden. Das Besondere bei diesen Untersuchungen ist, dass der PEG-Anteil in den beiden Molekülen gleich ist, wohingegen die Form und die Länge der PEG-Ketten unterschiedlich sind. Von den wässrigen Lösungen dieser beiden Moleküle wurden Lichtstreuexperimente durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Überstrukturen durch die Änderung der Dichte und der Länge der PEG-Ketten verändert werden konnten. Mit kürzeren PEG-Ketten enthielten die Mizellen weniger Wasser und die Dichte der Mizellen war größer (Molekül **3**). Diese Fasern können als Hydrogelfasern bezeichnet werden. Anders als die Herstellung von Fasern wie Extrudieren<sup>121</sup>, Mikrofluid-Verarbeitung<sup>122</sup> oder Elektrosponning<sup>123</sup> ähneln diese Hydrogelfasern mit der unterschiedlichen Wasseraufnahme den Fasern in der Natur. Wie in der Natur sind auch hier antagonistische Kräfte (*H-Brücken-Bindungen*, *Van-der-Waals-Wechselwirkungen*) verantwortlich für die Bildung der Fasern. Allerdings ist im Vergleich zu der Natur die Konzentration der Fasern deutlich geringer. In der Natur liegen beispielsweise die Kollagenfasern eingebettet in einer Polysaccharid-Matrix vor. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur Natur ist, dass sich die Fasern aus „kleinen“ zweidimensionalen Molekülen aufbauen, wohingegen in der Natur lange, lineare Moleküle vorliegen. Außerdem treten bei den Molekülen **1** bis **3** neben den *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* auch  *$\pi$ -Wechselwirkungen* auf. Neben dem Vergleich der Selbstorganisation der Amphiphile **1** bis **3** mit der Selbstorganisation in der Natur können diese Systeme auch mit konventionellen Tensiden oder amphiphilen Blockcopolymeren verglichen werden. Im Unterschied zu niedermolekularen oder hochmolekularen Amphiphilen ordnen sich die Moleküle **1** und **3** nicht zu einzelnen sphärischen oder zylinderförmigen Mizellen an, sondern es bilden sich Bündel aus Fasern aus, deren Wassergehalt durch die unterschiedliche Form und Länge der PEG-Ketten kontrollierbar ist.

## 2.4 Selbstorganisation an der Grenzfläche Luft/Fest und Luft/Flüssig

Durch die systematische Untersuchung der HPB-PEG-Derivate in Lösung wurde die Beziehung zwischen der Architektur des Moleküls und der Selbstorganisation in Lösung geklärt. Amphiphilie spielt allerdings nicht nur in Lösung, sondern auch an der Grenzfläche eine Rolle. Ein Beispiel dafür ist ein Blockcopolymer aus Polyfluoren (PF) und Poly(ethylenoxid) (PEO) (PF-*b*-PEO) bzw. Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV) (PPV-*b*-PEO), das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf einem Substrat faserförmige Mizellen bildet<sup>124</sup>. Ein weiteres Beispiel dafür ist ein Blockcopolymer aus Poly(paraphenyl) (PPP) und PEO (PPP-*b*-PEO), das in einem guten Lösungsmittel für PPP ebenfalls faserförmige Objekte bildet, wohingegen beim Wechseln des Lösungsmittels runde Mizellen entstehen<sup>124</sup>.

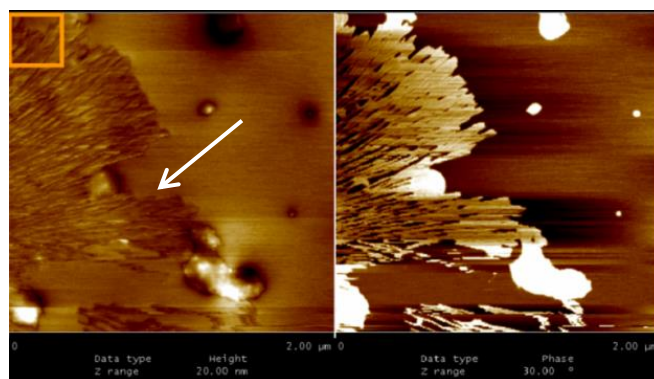
In diesem Teil wird die Selbstorganisation an der Grenzfläche (Luft/Fest, Luft/Flüssig) untersucht. Neben den Molekül/Molekül-Wechselwirkungen und den Molekül/Lösungsmittel-Wechselwirkungen treten an der Luft/Fest-Grenzfläche auch Molekül/Substrat-Wechselwirkungen auf.

In dieser Arbeit wird ermittelt, wie definierte Strukturen aus HPB und PEG in Abhängigkeit von der Form des Moleküls auf der Oberfläche erhalten werden können. Zum Aufbringen von Verbindung **1** und **2** wurden zwei Methoden der Probenpräparation *Drop-casting* (Kapitel 2.4.1) und Aufziehen eines Films mit der Filmwaage (*Langmuir-Blodgett-Technik*) (Kapitel 2.4.2) verwendet. Beim *drop-casting* werden einige Tropfen der Lösung auf ein Substrat gegeben. Danach verdampft das Lösungsmittel langsam an der Luft. Bei dieser Methode treten Trocknungseffekte auf. Bei der *Langmuir-Blodgett-Technik* geht man davon aus, dass die Wechselwirkung zwischen dem Molekül, der Luft und Wasser die treibende Kraft ist, die bei dem Filmtransfer auftritt.

Die Probenpräparation und die AFM-Aufnahmen wurden von Helma Burg und Dr. Rabea Keller in der Gruppe von Dr. Rüdiger Berger durchgeführt.

### 2.4.1 *Drop-casting*

Eine wässrige Lösung von Molekül **1** wurde über *Drop-casting* auf hydrophile Silicium-Oberflächen aufgebracht. Aus den Aufnahmen sieht man, dass die Amphiphilie von **1** nicht nur in Lösung, sondern auch auf Oberflächen zu Mikrophasenseparation zwischen dem hydrophilen und dem hydrophoben Teil führt. Auch hier zeigten sich wie in den cryo-TEM-Aufnahmen stäbchenförmige Mizellen (Abbildung 2-83).



**Abbildung 2-83:** AFM-Aufnahmen von Molekül **1** (1,1 wt%) in Wasser. *Drop-casting* auf ein Silicium-Substrat. Links: Höhenbild (Topographie): 20 nm. Rechts: Phasenkontrast 30 °. Größe des Scanbereichs: 2 µm x 2 µm.

Die Mizellen sind größer als 1 µm sein. Die anisotropen Mizellen treten gebündelt auf, ob dies auf Trocknungseffekte zurückzuführen ist oder ob diese Aggregate bereits in der Lösung in Chloroform vorlagen, kann beim *Drop-casting* nicht geklärt werden. Auf diese Weise wurden keine definierten Strukturen erhalten.

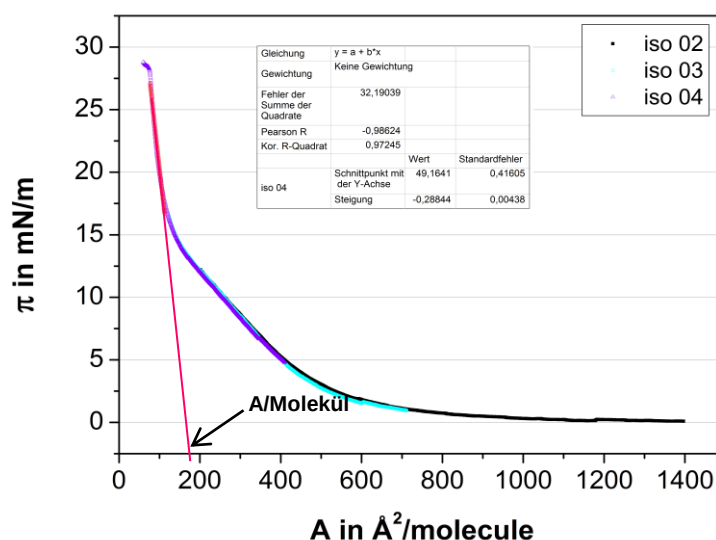
## 2.4.2 Langmuir-Blodgett-Technik

Da keine getrennten, wohldefinierten Strukturen mittels *Drop-Casting* erhalten wurden, wurden die Verbindungen **1** bzw. **2** in Chloroform gelöst und mit der Filmwaage auf hydrophile und hydrophobe Substrate übertragen<sup>125</sup>. Die Filmwaage ist ein Trog mit Wasser, in dem zuerst eine Lösung des Moleküls in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (Chloroform, Toluol) mithilfe einer Spritze in kleinen Tropfen auf der Wasseroberfläche verteilt („gespreitet“) wird. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird die Fläche pro Molekül an der Oberfläche durch Zusammenschieben von zwei Barrieren kontinuierlich verkleinert. Gleichzeitig wird der Oberflächendruck gemessen.

Der Oberflächendruck  $\Pi$  ist definiert als die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Wasser  $\sigma_W$  ohne Film und der filmbedeckten Wasseroberfläche  $\sigma_F$ .

$$\Pi = \sigma_W - \sigma_F \quad (2.17)$$

Mit dieser Messung wurde eine Isotherme im Oberflächendruck-Fläche-Diagramm erhalten (Abbildung 2-84). Damit sind Aussagen über die Struktur der Monolagen auf der Wasseroberfläche möglich.



**Abbildung 2-84:** Darstellung der Isotherme im Oberflächendruck-Fläche-Diagramm von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**).

Am Anfang der Messung (expandierter Zustand) liegt der Oberflächendruck des Films bei  $\Pi = 0$  mN/m. Bei der Kompression der Barrieren werden die Moleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche zusammengeschoben. Dadurch erhöht sich der Oberflächendruck  $\Pi$ . Bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 3$  mN/m und  $\Pi = 16$  mN/m kommt es bei Molekül **1** zu Änderungen der Steigung der Isotherme. Diese Änderungen weisen darauf hin, dass es bei diesen Drücken zu einer Umorientierung

der Moleküle an der Grenzfläche kommt, also beispielsweise zum Aufrichten der Moleküle durch intermolekulare Wechselwirkungen.

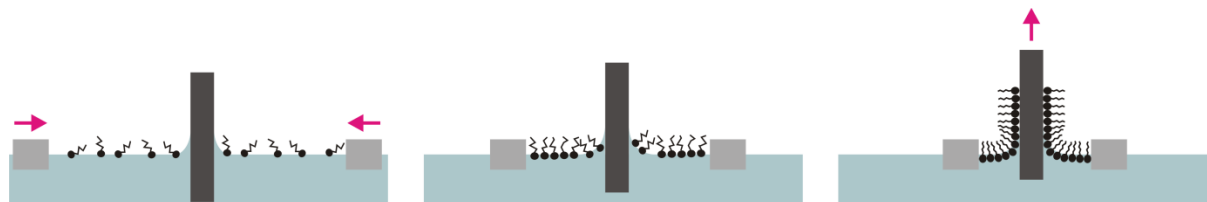
Der Oberflächendruck  $\Pi$  steigt bis zu dem Punkt an, an dem die höchste Packungsdichte der Monoschicht erreicht ist. Bei weiterem Erhöhen des Oberflächendrucks tritt der Filmkollaps  $\Pi = 27 \text{ mN/m}$  auf. Eine unregelmäßig strukturierte, polymolekulare, nicht reproduzierbare Schicht bildet sich aus.

Durch lineare Extrapolation der Isotherme wurde die Fläche, die ein Molekül an der Luft/Wasser-Grenzfläche einnimmt, bestimmt. Die Fläche pro Molekül beträgt  $170 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ . Vergleicht man die Fläche pro Molekül von HPB mit zwei PEG-Ketten mit einem Tensid, ist die Fläche pro Molekül von einem Tensid kleiner. Sie liegt zwischen  $40$  und  $70 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ <sup>126</sup>. Da HPB mit zwei PEG-Ketten eine deutlich sperrigere hydrophobe Gruppe als die herkömmlichen Tenside hat, ist die zwei bis fünfmal größere Fläche durchaus verständlich.

Von HPB mit vier PEG-Ketten (2) wurde ebenfalls ein Oberflächendruck-Fläche-Diagramm aufgenommen. Die Fläche pro Molekül war hier deutlich größer als die von HPB mit zwei PEG-Ketten (1). Sie beträgt  $1740 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ . Wie bereits in Abbildung 2-50 dargestellt, hat HPB mit vier PEG-Ketten einen deutlich größeren Platzbedarf als HPB mit zwei PEG-Ketten, was sich in der kleineren CMC und in der größeren Fläche pro Molekül widerspiegelt (Kapitel 2.3.1).

Es wurden zwei Oberflächendrucke gewählt, bei denen die Filme von der Luft/Wasser-Grenzfläche auf das Substrat übertragen wurden: bei einem niedrigen Oberflächendruck bei  $\Pi = 5 \text{ mN/m}$  und bei einem hohen Oberflächendruck bei  $\Pi = 20 \text{ mN/m}$ <sup>127</sup>. Diese Werte wurden gewählt, da die Isotherme bei diesen Drücken unterschiedliche Steigungen aufwies. Ziel hierbei war, strukturelle Unterschiede zwischen den beiden Zuständen bei niedrigem und bei hohem Druck zu untersuchen.

Eine Methode, um die Filme von der Luft/Wasser-Grenzfläche auf das Substrat zu übertragen, ist die Langmuir-Blodgett-Technik. Hierbei wird ein hydrophiles Substrat vor dem Spreiten senkrecht zur Wasseroberfläche in den Trog eingetaucht. Nach dem Spreiten und Komprimieren des Films auf den entsprechenden Druck, bei dem er übertragen werden soll, wird das Substrat aus der Lösung gezogen, während die Barrieren automatisch den Druck auf den Sollwert nachregeln. So kann der Film bei konstantem Druck auf das Substrat übertragen werden (Abbildung 2-85).



**Abbildung 2-85:** Schema für die Langmuir-Blodgett-Technik.

Durch erneutes Eintauchen können auch mehrere Schichten übereinander auf das Substrat übertragen werden. Bei den hier gezeigten Versuchen wurde sich aber auf die Übertragung von einer Schicht beschränkt.

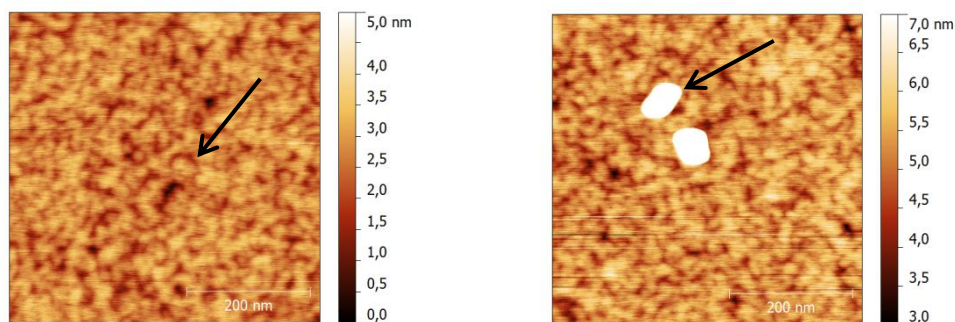
Triphenylene, Phthalocyanine und Hexa-*peri*-hexabenzocoronene wurden beispielsweise mit der Langmuir-Blodgett-Technik auf Substrate übertragen (Abbildung 2-85). Außerdem sind Untersuchungen zu dem Verhalten von PS-*b*-PEO an der Luft-Wasser-Grenzfläche und Übertragung mit der Langmuir-Blodgett-Technik auf ein Substrat unternommen worden<sup>128,129</sup>. Bisher wurde das Verhalten eines aromatischen, dynamischen Systems mit PEG-Ketten noch nicht an der Flüssig/Fest-Grenzfläche untersucht.

Die übertragenen Filme wurden mittels Atomkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM<sup>130</sup>) untersucht, um hochaufgelöst Informationen über die Struktur der Moleküle auf dem Substrat zu erhalten. Bei AFM-Messungen wird mittels einer feinen Spitze die Oberfläche abgetastet. Die Messungen wurden im sogenannten intermittierenden Modus (*tapping mode*) durchgeführt, das heißt der Federbalken, an dessen Ende sich die Spitze befindet, wird zum Schwingen nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Wechselwirkungen zwischen der Spitze des Federbalkens und der Phasenoberfläche verändern die Resonanzfrequenz des Systems, wodurch sich die Schwingungsamplitude und die Phase (zwischen Anregung und Schwingung) ändern. Die Schwingungsamplitude wird auf den ursprünglichen Wert geregelt und das Regelsignal dann als Messwert angegeben. Die Veränderung der Schwingungsamplitude wird mit Hilfe eines Lasers detektiert, der von der Rückseite des schwingenden Federbalkens auf eine Photodiode reflektiert wird. Anhand der Schwingungsamplitude erhält man Information über die Topographie der untersuchten Oberfläche.

Bei der Langmuir-Blodgett-Technik wurden verschiedene Faktoren variiert und deren Einfluss auf die Morphologie wurde untersucht:

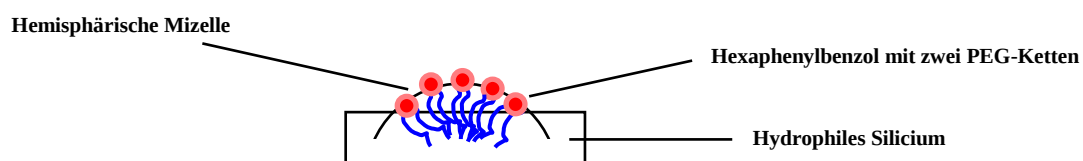
- Lösungsmittel (Chloroform, Toluol).
- Substrat (hydrophiles, hydrophobes Silicium, HOPG).
- Druck (5 mN/m und 20 mN/m).
- Temperatur (20 °C, 100 °C).
- Molekül (HPB mit zwei (1) bzw. HPB mit vier PEG-Ketten (2)).

Zuerst wurde Chloroform als Lösungsmittel zum Spreiten verwendet. Nach dem Filmtransfer bei  $\Pi = 20$  mN/m wurden sphärische Strukturen mit einer Größe von 20 nm und einer Höhe von 3 nm aufgenommen (Abbildung 2-86).



**Abbildung 2-86:** AFM-Aufnahmen von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) auf hydrophilem Silicium. Die Probe wurde mit der Langmuir-Blodgett-Technik bei  $\Pi = 20$  mN/m vor dem Heizen auf 100°C (links) und nach dem Heizen (rechts) gemessen.

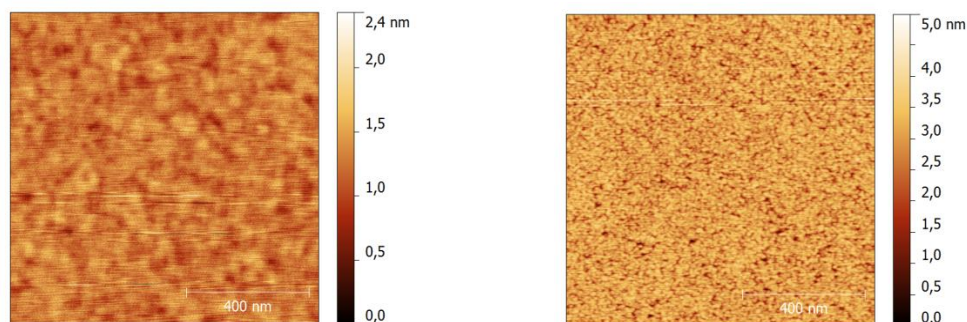
Anhand der Größe konnte geschlossen werden, dass es sich um Mizellen handelt. Die Amphiphile lagerten sich zu Mizellen mit Höhen von 3 nm an. Aufgrund der Höhe und dem hydrophilen Substrat (hydrophiles Silicium) wurde geschlossen, dass sich hemisphärische Strukturen, wie in Abbildung 2-87 dargestellt, bildeten.



**Abbildung 2-87:** Schematische Darstellung für die Bildung der hemisphärischen Mizellen auf hydrophilem Silicium aus HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**).

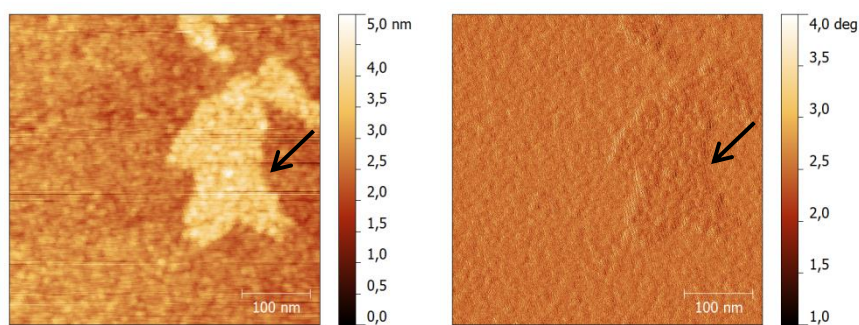
Um zu prüfen, ob eine Erhöhung der Temperatur zu Veränderungen in der Struktur führt, wurde das Substrat mit dem Film auf 100 °C erwärmt.

Nach dem Heizen auf 100 °C lag bei  $\Pi = 20$  mN/m keine deutliche Veränderung der Mizellgröße vor. Im Gegensatz zu den Langmuir-Blodgett-Filmen bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 20$  mN/m, wurde bei 5 mN/m eine Veränderung der Mizellgröße aufgenommen (Abbildung 2-88). Die Mizellen wurden nach dem Erwärmen größer. Daraus wurde geschlossen, dass die Erwärmung zu einer Koagulation der Mizellen führte.



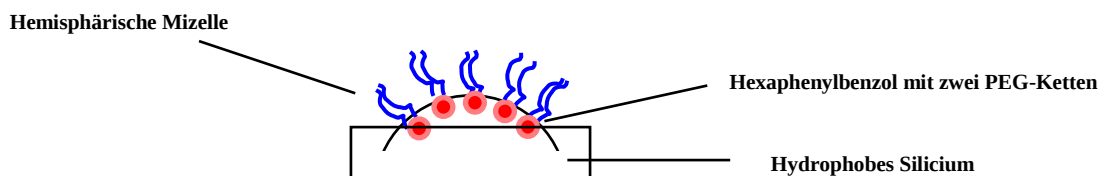
**Abbildung 2-88:** Langmuir-Blodgett-Filme von **1** bei  $\Pi = 5$  mN/m vor dem Heizen auf 100°C (links) und nach dem Heizen (rechts).

Wie bereits erwähnt, kann das Lösungsmittel, aus dem die Moleküle gespreitet werden, einen Einfluss auf die Selbstorganisation der Amphiphile an der Oberfläche haben. Deshalb wurde das Lösungsmittel gewechselt. Es wurde ein unpolares Lösungsmittel (Toluol) anstelle von Chloroform zum Spreiten von HPB mit zwei PEG-Ketten genutzt. Bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 5$  mN/m wurden Filme erhalten (Abbildung 2-89). Es waren große, helle Bereiche mit mehreren hundert Nanometern in der Länge und der Breite zu sehen. Der helle Bereich hatte eine Höhe von 4 nm. Bei einer Größe des Moleküls von 2 nm waren hier wahrscheinlich mehrere Mizellen übereinander gelagert, und es kam zu einer Verschmelzung der Mizellen. Ob diese Aggregate bereits in Lösung oder erst bei der Probenpräparation mit der Filmwaage auftraten, konnte nicht geklärt werden.



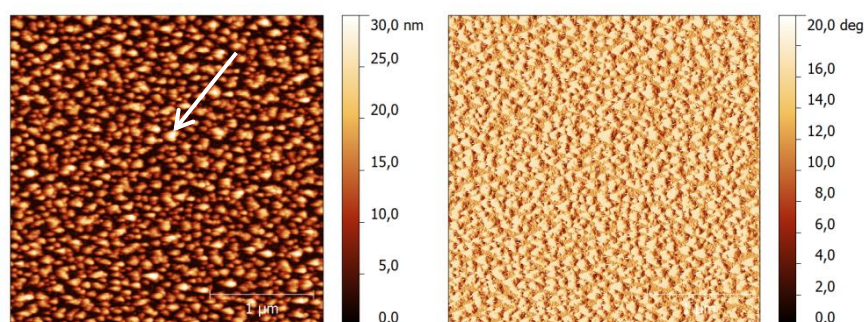
**Abbildung 2-89:** AFM-Aufnahmen der Langmuir-Blodgett-Filme bei  $\Pi = 5$  mN/m gespreitet aus Toluol auf hydrophilem Silicium. Links: Topographie. Rechts: Phasenbild.

Als nächstes soll die Frage beantwortet werden, ob es bei Verwendung eines hydrophoben Substrats (OTS-Silicium) möglich ist, die Mizellen zu invertieren. Das heißt, es sollen die hydrophoben HPBs auf dem hydrophoben Substrat (Silicium) liegen und die PEG-Ketten sollen nach außen weisen (Abbildung 2-90). Hierzu wurde der gespreitete und komprimierte Film an der Luft/Wasser-Grenzfläche durch Eintauchen des hydrophoben Substrats auf die Grenzfläche übertragen und dann nach dem Trocknen mit AFM charakterisiert.



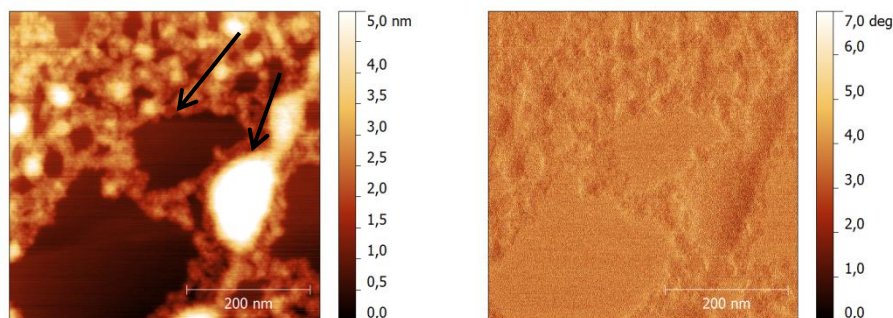
**Abbildung 2-90:** Schematische Darstellung für die Bildung der hemisphärischen Mizellen auf hydrophobem Silicium aus HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**).

Auf hydrophobem Silicium wurden sphärische Mizellen erhalten. Allerdings waren hier die Mizellen deutlich voneinander getrennt. Der mittlere Abstand zwischen den Mizellen betrug 10 nm (Abbildung 2-91). Die Höhe der Mizellen war größer als bei hydrophilem Silicium.



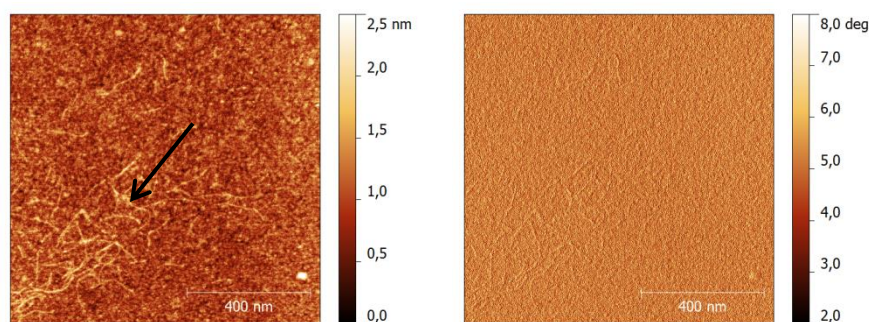
**Abbildung 2-91:** AFM-Aufnahmen der Langmuir-Blodgett-Filme bei  $\Pi = 5 \text{ mN/m}$  gespreitet aus Chloroform auf hydrophobes Silicium. Links: Topographie. Rechts: Phasenbild.

Der Filmtransfer wurde zum Vergleich auch mit einer hydrophoben HOPG-Oberfläche durchgeführt. (Abbildung 2-92). HOPG wurde gewählt, da es eine große Affinität zu den Aromaten aus dem HPB besitzt. Von HOPG ist bekannt, dass es Kanten an der Oberfläche aufweist. Diese Kanten sind auch in den Aufnahmen zu erkennen. Man sieht helle Bereiche an den Kanten. Allerdings konnte bei diesen Aufnahmen nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Kanten von HOPG handelte oder ob sich HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) an den Kanten ansammelte.



**Abbildung 2-92:** AFM-Aufnahmen der Langmuir-Blodgett-Filme bei  $\Pi = 5 \text{ mN/m}$  gespreitet aus Chloroform auf HOPG. Links: Topographie. Rechts: Phasenbild.

Bei HPB mit vier langen PEG-Ketten (**2**) wurden ebenfalls Filme Langmuir-Blodgett-Filmeübertragen. Das Substrat war hydrophiles Silicium. Das Lösungsmittel war Chloroform. Hierbei wurden im Gegensatz zu HPB mit zwei PEG-Ketten wurmähnliche Strukturen auf hydrophilem Silicium erhalten (Abbildung 2-93). Aufgrund der Höhe von 1,5 nm sind die wurmähnlichen Strukturen vermutlich hemisphärisch. Die Amphiphile lagerten sich zu Mizellen mit Höhen von 1,5 nm, Längen von mehreren hundert Nanometern und Breiten von etwa 12 nm an. Eine gezielte Ausrichtung war aber nicht erkennbar.



**Abbildung 2-93:** Langmuir-Blodgett-Filme von HPB mit vier PEG-Ketten (**2**) bei  $\Pi = 5$  mN/m gespreitet aus Chloroform auf hydrophilem Silicium. Links: Topographie. Rechts: Phasenbild.

### 2.4.3 Zusammenfassung

Die cryo-TEM-Aufnahmen von HPB mit zwei PEG-Ketten zeigten wurmähnliche Strukturen, wohingegen bei HPB mit vier PEG-Ketten nur sehr wenige wurmähnliche Strukturen auftraten. Im Gegensatz dazu wurden mit AFM bei HPB mit zwei PEG-Ketten sphärische Mizellen und bei HPB mit vier PEG-Ketten wurmähnliche Strukturen aufgenommen. Im Gegensatz zur Literatur, in der beschrieben ist, dass bei PPP-*b*-PEO beim Wechseln des Lösungsmittels faserförmige oder sphärische Mizellen erhalten wurden<sup>124</sup>, führte bei Molekül **1** ein Wechsel des Lösungsmittels nicht zu einer Änderung der Struktur. Auch die Änderung des Substrats führte nicht zu Strukturänderungen.

**Tabelle 2-19:** Zusammenfassung der Ergebnisse von der Selbstorganisation von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten an der Grenzfläche.

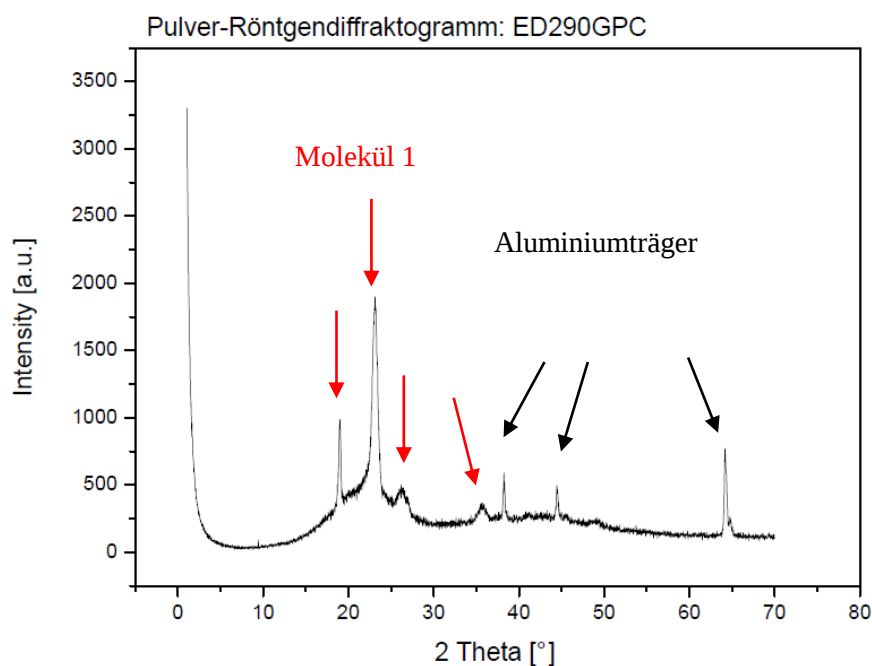
| An der Grenzfläche (2.4) | Molekül 1                                           | Molekül 2                   |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|
| AFM                      | Drop-casting<br>Aggregation von vielen Stäbchen     | -                           |
|                          | LB<br>Sphärische Mizellen                           | LB<br>Wurmähnliche Mizellen |
| TEM                      | Drop-Casting: Trocknungs-<br>effekte, Probe am Rand | -                           |

## 2.5 Selbstorganisation in der festen Phase

Im Gegensatz zu der Selbstorganisation in Lösung und an der Oberfläche treten hier keine Molekül/Lösungsmittel- bzw. Molekül/Substrat-Wechselwirkungen auf. Hier bilden sich Überstrukturen aufgrund von Molekül/Molekül-Wechselwirkungen aus. Aus der Literatur ist bekannt, dass es bei Blockcopolymeren zu Mikrophasenseparation kommt. HBCs mit Alkylketten bilden Kolumnen<sup>131</sup>. Für Anwendungen als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien werden in dieser Arbeit PEG-Derivate verwendet. PEG wird als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt<sup>132,133</sup>. Allerdings weist dieser Elektrolyt noch nicht die gleiche Leistung wie Ethylencarbonat auf. *Floudas et al.* zeigten, dass die Struktur von PEG die Leitfähigkeit der Lithium-Ionen beeinflussen<sup>134</sup>. In diesem Teil der Arbeit wird die Anordnung der HPB-PEG-Derivate in der festen Phase untersucht, um zu prüfen, ob durch die HPBs eine geeignete Struktur von PEG für die Wanderung der Lithium-Ionen erzielt werden kann und die entscheidenden Parameter wie Energiedichte und Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien im Vergleich zu anderen Materialien verbessert werden können.

### 2.5.1 1D-WAXS

Um erste Informationen über die Anordnung der Moleküle in Bulk zu erhalten, wurde ein 1D-WAXS-Diffraktogramm von Michael Steiert/Dr. Enkelmann bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 2-94). Da scharfe Peaks neben einer diffusen Untergrundstreuung auftraten, lässt sich schließen, dass die Verbindung teilkristallin war. Das heißt, es lag ein kristalliner Bereich und ein amorpher Bereich vor.



**Abbildung 2-94:** XRD-Diffraktogramm von **1** bei Raumtemperatur.

Die Abstände zwischen den Ebenen wurden mit der Bragg'schen Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-20 zusammengefasst.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.18)$$

In der Bragg'schen Gleichung steht  $\lambda$  für die Wellenlänge der Röntgenstrahlen,  $d$  für den Abstand der Gitterebenen,  $\theta$  für den Winkel, unter dem sich die interferierenden Wellenzüge, die von zwei Gitterpunkten ausgehen, verstärken<sup>135</sup>.

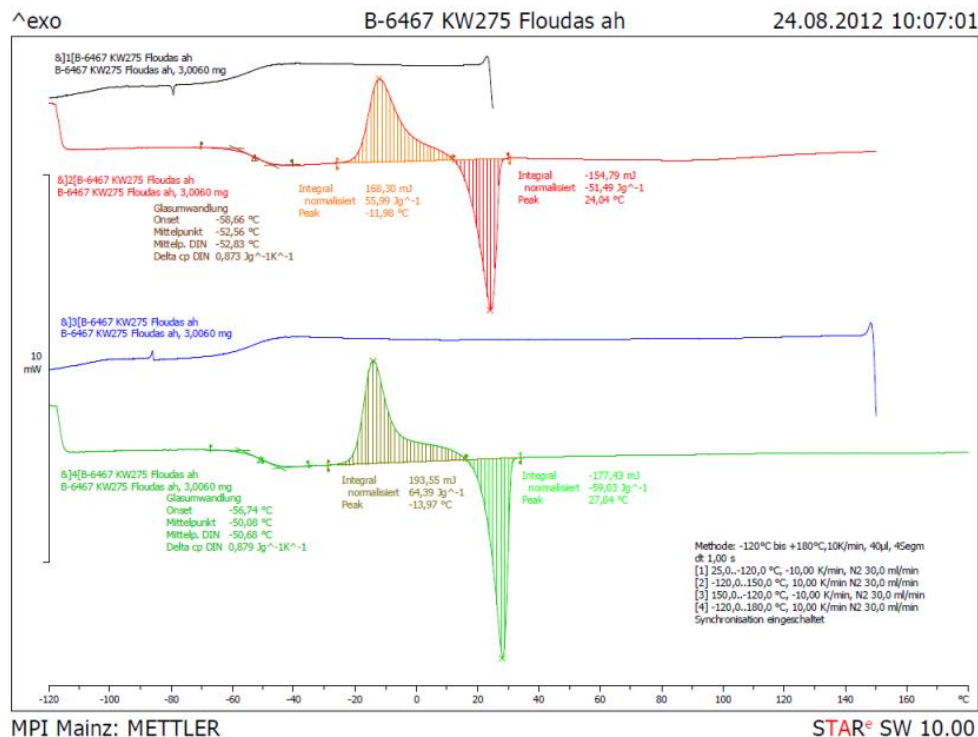
**Tabelle 2-20:** Abstände zwischen den Ebenen für **1**, die aus dem XRD-Diffraktogramm berechnet wurden.

| <b>1,2-DiPEG-HPB</b> | <b>d<sub>1</sub></b> | <b>d<sub>2</sub></b> | <b>d<sub>3</sub></b> | <b>d<sub>4</sub></b> |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Abstand in Å</b>  | 4,6586               | 3,8333               | 3,3903               | 2,5229               |

Da das Verhältnis der Abstände zwischen den Ebenen weder  $\sqrt{3}$  noch 2 betrug, konnte bisher nicht geklärt werden, ob Kolumnen oder eine Schichtstruktur vorlagen. Leider konnten keine Einkristalle von HPB mit zwei Methoxyphenylgruppen gezüchtet werden, um genauere Aussagen über die Anordnung der HPBs mit zwei PEG-Ketten zu machen.

## 2.5.2 DSC

Das Phasenverhalten wurde von Professor Floudas mit DSC von HPB mit zwei (1) und vier langen PEG-Ketten (2) bestimmt (Abbildung 2-95).



**Abbildung 2-95:** DSC von 1. Die Heizrate betrug 10 K/min. In schwarz dargestellt: Erstes Abkühlen, in rot: zweites Heizen, in blau: zweites Abkühlen, in grün: drittes Heizen.

Der Glaspunkt lag bei -51 °C. Der erste Phasenübergang erster Ordnung lag bei -14 °C. Es handelte sich um einen exothermen Vorgang. Es kam zu einer Kristallisation, wobei hier die Kristallisation verzögert abläuft, wie man an der Schulter beim ersten Phasenübergang erkennen kann. Die Kristallisation läuft sehr langsam ab. Der zweite Phasenübergang erster Ordnung wurde bei 28 °C gemessen. Hierbei handelte es sich um einen endothermen Vorgang. Verbindung 1 geht bei 32°C vom kristallinen in den flüssigen Zustand über.

Bei Verbindung 2 lag sowohl der Schmelzpunkt als auch der Glaspunkt um 5°C niedriger als bei HPB mit zwei PEG-Ketten.

Außerdem wurde eine DSC von CH<sub>3</sub>O-PEG-Br aufgenommen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag am höchsten.

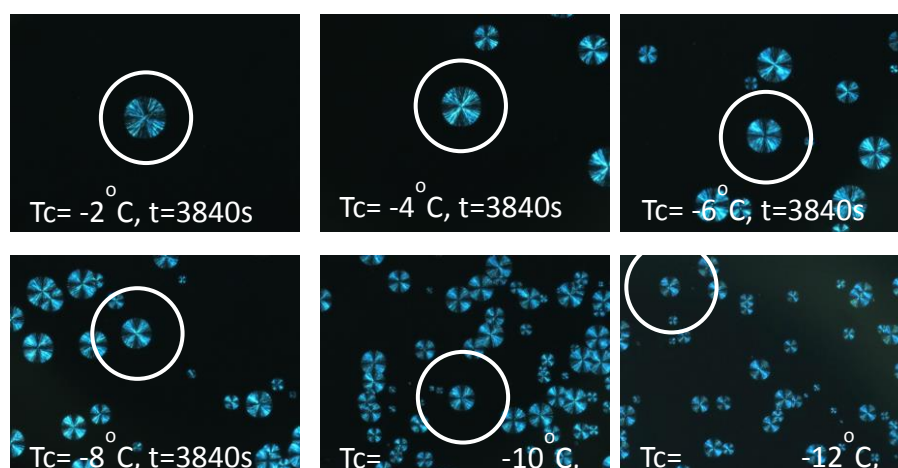
$$T_m(\text{HPB mit vier PEG-Ketten}) < T_m(\text{HPB mit zwei PEG-Ketten}) < T_m(\text{CH}_3\text{O-PEG-Br})$$

Neben dem Schmelzpunkt  $T_m$  trat ein Glaspunkt  $T_g$  auf. Der Schmelzpunkt von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten lag niedriger als der Schmelzpunkt von PEG. Die Teilkristallinität führte zu einer

Absenkung des Schmelzpunktes der teilkristallinen Verbindungen HPB mit zwei und vier PEG-Ketten im Vergleich zu perfekt kristallinem PEG. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Schmelzpunkt eines teilkristallinen Polymers immer niedriger liegt als der Schmelzpunkt eines perfekt kristallisierten Polymers<sup>136</sup>. Daraus wurde geschlossen, dass CH<sub>3</sub>O-PEG-Br die höchste Kristallinität gefolgt von HPB mit zwei und dann mit vier PEG-Ketten hatte.

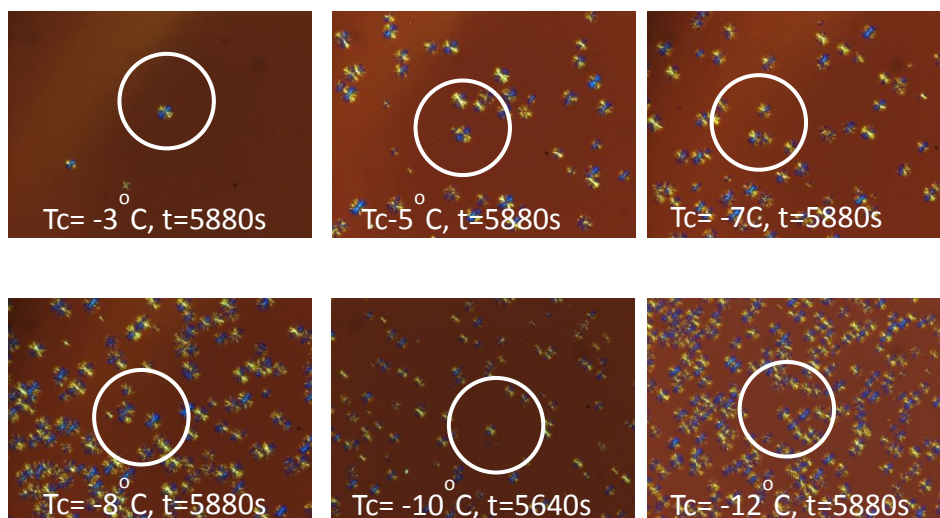
### 2.5.3 Polarisationsmikroskopie (POM)

Neben DSC wurde das Phasenverhalten von **1** und **2** in der festen Phase durch POM untersucht. Bei der Polarisationsmikroskopie kann mittels Doppelbrechung die Kristallbildung und das Kristallwachstum bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit untersucht werden. HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) kristallisierte und bildete Sphärolite (Abbildung 2-96). HPB mit zwei PEG-Ketten wies bei tieferen Temperaturen (-12 °C, Abbildung unten rechts) kleinere Sphärolite auf als bei höheren Temperaturen (-2°C, Abbildung oben links).



**Abbildung 2-96:** POM-Aufnahmen von Verbindung **1**.

HPB mit vier PEG-Ketten (**2**) kristallisierte deutlich langsamer als HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) (Abbildung 2-97). Bei Verbindung **2** wurde erst nach 5880 s (1h 38min) die Kristallisation bei -3 °C beobachtet, wohingegen bei Verbindung **1** die Kristallisation schon nach 3840 s (1h 4min) bei -2 °C festgestellt wurde.



**Abbildung 2-97:** POM-Aufnahmen von Verbindung 2.

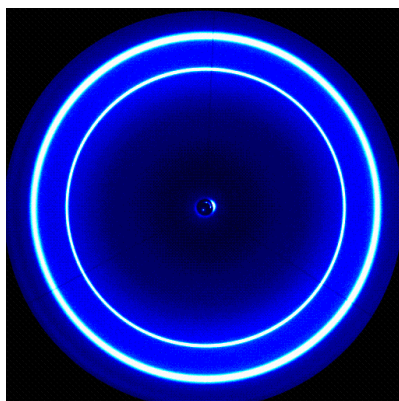
Desweiteren war im Gegensatz zu HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) bei der Kristallisation kein Einfluss der Temperatur bei HPB mit vier PEG-Ketten (**2**) erkennbar. Dieses Verhalten konnte damit erklärt werden, dass bei HPB mit vier PEG-Ketten die Kristallisation aufgrund der vier PEG-Ketten und deren *meta*-Stellung im Aromaten gestört war.

Auffällig war, dass, wenn sich die Kristalle einmal gebildet hatten, im Gegensatz zu  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  die Kristalle nicht weiter wuchsen. Es konnte angenommen werden, dass die HPBs nicht in die Kristallstruktur eingeschlossen wurden. Sie blieben an der Oberfläche des Kristalls und konnten auf diese Weise das Wachstum der Kristalle verhindern. Es bildeten sich stabile Nanokristalle.

#### 2.5.4 2D-WAXS

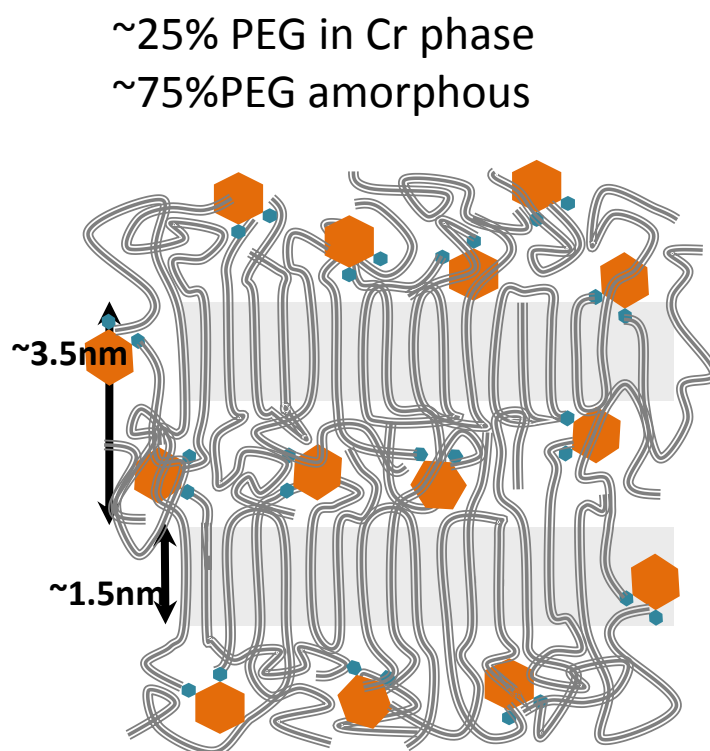
In der Literatur ist das 2D-WAXS-Beugungsbild von HBC mit sechs Dodecylketten beschrieben<sup>137</sup>. Dafür wurden aus der Verbindung Fasern extrudiert. Auf der vertikalen (meridionalen) Achse des Diffraktogramms sind die Reflexe auf das intrakolumnare Stacken der HBCs zurückzuführen und auf der horizontalen (äquatorialen) Achse sind die Reflexe der interkolumnaren Anordnung der Scheibchen zuzuordnen. Alkylketten geben diffuse Reflexe, da diese durch Extrusion nicht orientiert werden können und man sieht im Beugungsbild einen Ring.

Von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) wurden auch Fasern extrudiert und mittels 2D-WAXS charakterisiert.



**Abbildung 2-98:** 2D-WAXS-Diffraktogramm von Verbindung 1.

Man sieht zwei Ringe, die auf die PEG-Ketten zurückzuführen sind. Als Modell basierend auf den WAXS-Peaks ( $d \sim 3.5$  nm) im niedrigeren  $q$ -Bereich für HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) kann folgendes Modell vorgeschlagen werden (Abbildung 2-99).



**Abbildung 2-99:** Schematische Darstellung der Anordnung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) in der festen Phase.

Es lag eine lamellare Struktur vor. PEG und HPB sind 3,5 nm breit und PEG alleine ist 1,5 nm breit. 25 % von PEG sind kristallin und die restlichen 75 % sind amorph. Im Gegensatz zu beispielsweise dem HPB mit sechs Phosphonsäuregruppen<sup>138</sup> kristallisiert HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) nicht,

sondern liegt in einem amorphen Bereich aus HPB und PEG vor. Aus den WAXS-Messungen, konnte geschlossen werden, dass PEG keine gestreckte helikale Konformation, wie es normalerweise bei PEG-Polyelektrolyten üblich ist, bildet<sup>99</sup>. Die Struktur ist eher geknäuelte als ausgestreckt helikal.

Die Dynamik von PEG ist mit der Ionen-Leitfähigkeit gekuppelt, was nicht verwunderlich ist, da die Mehrheit des Moleküls aus PEG besteht. Bezüglich der Ionen ist wichtig zu bestimmen, was für Wechselwirkungen zwischen den Kationen und PEG vorliegen. Messungen der Leitfähigkeit zeigten, dass HPB mit PEG-Ketten eine Leitfähigkeit aufweist. Dies kann auf Verunreinigungen wie Kaliumionen von der nukleophilen Substitution mit Kaliumhydroxid herrühren. Kronenether, Kryptanden und PEG sind bekannt dafür, dass sie Alkalimetall-Ionen komplexieren. Der Kaliumgehalt wurde mittels *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-OES) bestimmt. In einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,22 g/l von Verbindung **1** wurde ein K<sup>+</sup>-Gehalt von 0,36 – 0,40 mg/l gemessen. Um zu prüfen, ob HPB mit zwei PEG-Ketten in der festen Phase für den Lithium-Ionen-Transport geeignet ist, sollen Mischungen aus Lithiumtriflat und HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie und 2D-WAXS-Messungen untersucht werden.

### 2.5.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann über die Untersuchungen von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten in der festen Phase gesagt werden, dass der Schmelzpunkt mit der zunehmenden Anzahl der PEG-Ketten abnimmt. Die Kristallisation ist bei vier PEG-Ketten langsamer als bei zwei PEG-Ketten. HPB mit zwei PEG-Ketten bildet in der festen Phase eine lamellare Struktur aus.

**Tabelle 2-21:** Übersicht der Ergebnisse in der festen Phase.

| In der festen Phase (2.5) | Molekül 1                                                                   | Molekül 2                                                                                   |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| DSC                       | T <sub>m</sub> , T <sub>g</sub> von <b>1</b> um 5 °C höher als bei <b>2</b> | T <sub>m</sub> , T <sub>g</sub> um 5 °C von <b>2</b> höher als bei <b>1</b>                 |
| POM                       | Kristallisation abhängig von der Temperatur                                 | Kristallisation unabhängig von der Temperatur<br>Kristallisation langsamer als bei <b>1</b> |
| 2D-WAXS                   | Lamellare Struktur                                                          | -                                                                                           |

PEG und HPB sind 3,5 nm breit, und PEG alleine ist 1,5 nm breit. 25 % von PEG sind kristallin und die restlichen 75 % sind amorph. Aus den WAXS-Messungen konnte geschlossen werden, dass PEG keine gestreckte helikale Konformation, wie es normalerweise bei PEG-Polyelektrolyten üblich ist, bildet<sup>2299</sup>. Anhand der Ergebnisse kann geschlossen werden, dass HPB sich störend auf die Kristallisation von PEG auswirkt. Eine Erhöhung des Anteils von PEG führt nicht zu einer Erhöhung der Kristallinität. HPB mit vier langen PEG-Ketten (**2**) mit 75 % PEG hat eine geringere Kristallinität

---

als HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) mit 66 % PEG. Daraus folgt, dass für die Überstrukturen in der festen Phase nicht nur der Anteil von PEG sondern auch das Substitutionsmuster von Bedeutung sind. In HPB mit vier PEG-Ketten (**2**) sind die PEG-Ketten in *meta*-Position angeordnet; das heißt, dass die PEG-Ketten in dieser Position weniger (DSC) und langsamer (POM) kristallisieren.

## 2.6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee *Chem. Commun.* **2008**, 1043.
- <sup>2</sup> B.-S. Kim, D.-J. Hong, J. Bae, M. Lee *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16333.
- <sup>3</sup> M. Lee, C.-J. Jang, J.-H. Ryu *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8082.
- <sup>4</sup> Y.-S. Yoo, J.-H. Choi, J.-H. Song, N.-K. Oh, W.-C. Zin, S. Park, T. Chang, M. Lee *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6294.
- <sup>5</sup> F. Vera, R. M. Tejedor, P. Romero, J. Barberá, M. B. Ros, J. L. Serrano, T. Sierra *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1873.
- <sup>6</sup> L. Jiang, R. C. Hughes, D. Y. Sasaki *Chem. Commun.* **2004**, 1028.
- <sup>7</sup> F. J. M. Hoebe, I. O. Shklyarevskiy, M. J. Pouderoijen, H. Engelkamp, A. P. H. J. Schenning, P. C. M. Christianen, J. C. Maann, E. W. Meijer *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1232.
- <sup>8</sup> H. Wang, H. H. Wang, V. S. Urban, K. C. Littrell, P. Thiyagarajan, L. Yu *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855.
- <sup>9</sup> S.-T. Cheung, M. A. Winnik, A. E. C. Redpath *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 1815.
- <sup>10</sup> X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886.
- <sup>11</sup> J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966.
- <sup>12</sup> E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimoni, B. Rybtchinski *Nat. Nanotech.* **2011**, *6*, 141.
- <sup>13</sup> E. Krieg, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14365.
- <sup>14</sup> C. Schmuck *Nat. Nanotech.* **2011**, *6*, 136.
- <sup>15</sup> J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida *Science* **2004**, *304*, 1481.
- <sup>16</sup> T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6644.
- <sup>17</sup> J. L. Mynar, T. Yamamoto, A. Kosaka, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1530.
- <sup>18</sup> Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *1*.
- <sup>19</sup> Y. He, Y. Yamamoto, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, N. Ishii, T. Aida *Adv. Mat.* **2010**, *22*, 829.
- <sup>20</sup> Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida *Science* **2006**, *314*, 1761.
- <sup>21</sup> W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8284.
- <sup>22</sup> T. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, N. Ishii, T. Aida. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14337.

- <sup>23</sup> J. S. Wu, J. X. Li, U. Kolb, K. Müllen *Chem. Commun.* **2006**, 48.
- <sup>24</sup> M. Lee, J. W. Kim, S. Peleshanko, K. Larson, Y. S. Yoo, D. Vaknin, S. Markutsya, V. V. Tsukruk *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121.
- <sup>25</sup> J. Wu, W. Pisula, K. Müllen *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- <sup>26</sup> X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Wu, L. Zhi, S. DeFeyter, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4439.
- <sup>27</sup> R. E. Hughes, S. P. Hart, D. A. Smith, B. Movaghar, R. J. Bushby, N. Boden *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6638.
- <sup>28</sup> S. H. Seo, J. Y. Chang, G. N. Tew *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *25*, 7526.
- <sup>29</sup> V. Francke, H.-J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275.
- <sup>30</sup> F. García, L. Sánchez *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3138.
- <sup>31</sup> J.-H. Ryu, N.-K. Oh, M. Lee *Chem. Commun.* **2005**, 1770.
- <sup>32</sup> Y. Lu, T. Suzuki, W. Zhang, J. S. Moore, B. J. Marinas *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3194.
- <sup>33</sup> K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3483.
- <sup>34</sup> J. Thielen, W. H. Meyer, K. Landfester *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2120.
- <sup>35</sup> B. El Hamaoui, L. Zhi, W. Pisula, U. Kolb, J. Wu, K. Müllen *Chem. Commun.* **2007**, 2384.
- <sup>36</sup> A. F. Thünemann, D. Ruppelt, S. Ito, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1055.
- <sup>37</sup> D. Wasserfallen, I. Fischbach, N. Tchebotareva, M. Kastler, W. Pisula, F. Jäckel, M. D. Watson, I. Schnell, J. P. Rabe, H. W. Spiess, K. Müllen *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1585.
- <sup>38</sup> P. Samori, X. M. Yin, N. Tchebotareva, Z. H. Wang, T. Pakula, F. Jackel, M. D. Watson, A. Venturini, K. Müllen, J. P. Rabe *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3567.
- <sup>39</sup> L. Jiménez-García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.
- <sup>40</sup> S. Förster, T. Plantenberg *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688.
- <sup>41</sup> M. Moffitt, K. Khogaz, A. Eisenberg *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95.
- <sup>42</sup> S. Förster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922.
- <sup>43</sup> B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; Wiley: New York, 1998; 255.
- <sup>44</sup> A. Bernheim-Groswasser, E. Wachtel, Y. Talmon *Langmuir* **2000**, *16*, 4131.
- <sup>45</sup> N. Rugen-Penkalla, Dissertation Johannes-Gutenberg-Universität Mainz 2011.
- <sup>46</sup> U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner *Macromolecules* **1997**, *30*, 2092.
- <sup>47</sup> Z. Bo, C. Zhang, N. Severin, J. P. Rabe, A. D. Schlüter *Macromolecules* **2000**, *33*, 2688.
- <sup>48</sup> M. Malmsten, J. M. van Alstine *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 502.
- <sup>49</sup> P. J. Flory *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561.

- <sup>50</sup> D. H. Richards, M. Szwarc *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1644.
- <sup>51</sup> J. P. Hill, W. Jon, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida *Science* **2004**, 304, 1481.
- <sup>52</sup> W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9434.
- <sup>53</sup> W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10801.
- <sup>54</sup> W. Dilthey, G. Hurtig *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 495.
- <sup>55</sup> X. Dou: Synthesis of Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes – from Building Blocks to Functional Materials Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2011.
- <sup>56</sup> N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- <sup>57</sup> X. Yang, X. Dou, K. Müllen *Chem. - Asian J.* **2008**, 3, 759.
- <sup>58</sup> J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289.
- <sup>59</sup> E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 444.
- <sup>60</sup> M. G. McKee, G. L. Wilkes, R. H. Colby, T. E. Long *Macromolecules* **2004**, 37, 1760.
- <sup>61</sup> S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek *Polymer*, **2005**, 46, 3372.
- <sup>62</sup> J. M. G. Cowie *Chemie und Physik der synthetischen Polymere* Vieweg, **1997**, S.31.
- <sup>63</sup> J. N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces* **1991**, 291.
- <sup>64</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 51ff.
- <sup>65</sup> I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg *Macromolecules* **1993**, 26, 7339.
- <sup>66</sup> E. Jiménez Regalado, J. Selb, F. Candau *Macromolecules* **1999**, 32, 8580.
- <sup>67</sup> G. Kwon, M. Naito, M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai, K. Kataoka *Langmuir* **1993**, 9, 945.
- <sup>68</sup> H. Kölbl, P. Kurzendörfer (1969) Konstitution und Eigenschaften von Tensiden. Fortschritte der chemischen Forschung Bd. 12,2, Springer Verlag, Berlin.
- <sup>69</sup> F. Ahmed, R. I. Pakunlu, A. Brannan, F. Bates, T. Minko, D. E. Discher *J. Control. Release* **2006**, 116, 150.
- <sup>70</sup> H. Bermudez, A.K. Brannan, D.A. Hammer, F.S. Bates, D.E. Discher *Macromolecules* **2002**, 35, 8203.
- <sup>71</sup> R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlations Spectroscopy*, Springer, 1985, S. 60.
- <sup>72</sup> W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersion*, Springer, 2007, S. 19.
- <sup>73</sup> E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Taschenbuch der Mathematik und Physik*, 5. aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, S. 213.
- <sup>74</sup> S. W. Provencher *Comput. Phys. Comm.* **1982**, 27, 213.

- <sup>75</sup> R. Koyama *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, *34*, 1029.
- <sup>76</sup> M. A. Fox, J. K. Whitesell **1995.**, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen*. Springer.
- <sup>77</sup> G. Mathe, C. Gege, K. Neumaier, R. R. Schmidt, E. Sackmann *Langmuir* **2000**, *16*, 3835.
- <sup>78</sup> M. Johnsson, P. Hansson, K. Edwards *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8420 - 8430.
- <sup>79</sup> T. N. Khan, R. H. Mobbs, C. Price, J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 191.
- <sup>80</sup> L. S. Ornstein, F. Zernike *Phys. Z.* **1926**, *27*, 761.
- <sup>81</sup> B. Tieke, *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 2. Auflage, S. 232.
- <sup>82</sup> D. Lehner, H. Lindner, O. Glatter *Langmuir* **2000**, *16*, 1689.
- <sup>83</sup> H. Yamakawa, M. Fujii *Macromolecules* **1973**, *6*, 407.
- <sup>84</sup> P. Debye *J. Phys. Chem.* **1947**, *51*, 18.
- <sup>85</sup> M. Schmidt, G. Paradosi, W. Burchard *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, *6*, 767.
- <sup>86</sup> D. Pötschke, P. Hickl, M. Ballauf, P.-O. Astrand, J.-S. Pedersen *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 345.
- <sup>87</sup> P. Lang, K. Kajiwara, W. Burchard *Macromolecules* **1993**, *26*, 3992.
- <sup>88</sup> A. Kröger, J. Belack, A. Larsen, G. Fytas, G. Wegner *Macromolecules* **2006**, *39*, 7098.
- <sup>89</sup> M. Malmsten, B. Lindman *Macromolecules* **1992**, *25*, 5440.
- <sup>90</sup> M. Almgren, P. Bahadur, M. Jansen, P. Li, W. Brown, A. Bahadur *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 157.
- <sup>91</sup> K. Nakashima, P. Bahadur *Adv. Coll. Interf. Sci.* **2006**, *123-126*, 75.
- <sup>92</sup> S. Goel *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 604.
- <sup>93</sup> M. Corti, C. Minero, V. Degiorgio *J. Phys. Chem. B* **1984**, *88*, 309.
- <sup>94</sup> T. Nicolai, O. Colombani, C. Chassenieux *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111.
- <sup>95</sup> J. E. Hearst, Walter H. Stockmayer *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1425.
- <sup>96</sup> J. Kriwanek, R. Miller *Colloids Surf. A* **1995**, *105*, 233.
- <sup>97</sup> R. Kamboj, S. Singh, A. Bhadani, H. Kataria, G. Kaur *Langmuir* **2012**, *28*, 11969.
- <sup>98</sup> D. N. LeBard, B. G. Levine, R. DeVane, W. Shinoda, M. L. Klein *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *522*, 38.
- <sup>99</sup> M. Ionescu, V. Zugravu, I. Mihalache, I. Vasile Proceedings of the 4th Rapra International Conference on *Cellular Polymers IV*, Shawbury, Shrewsbury, UK, 1997, *Paper 8*, 1.
- <sup>100</sup> A. Holtzer *J. Polym. Sci.* **1955**, *17*, 432.
- <sup>101</sup> L. Zhang, A. Eisenberg *Science* **1995**, *268*, 1728.
- <sup>102</sup> D. A. Hajduk, M. B. Kossuth, M. A. Hillmyer, F. S. Bates *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4269.
- <sup>103</sup> D. E. Discher, Y.-Y. Won, D. S. Ege *Science* **1999**, *284*, 1143.

- <sup>104</sup> D: J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P McDonald *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79, 975.
- <sup>105</sup> S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusami *Science* **1997**, 278, 449.
- <sup>106</sup> V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos *Macromol. Symp.* **1994**, 77, 237.
- <sup>107</sup> H. Wang, W. You, P. Jiang, L. Yu, H. H. Wang *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 986.
- <sup>108</sup> C. P. Brown, J. MacLeod, H. Amenitsch, F. Cacho-Nerin, H. S. Gill, A. J. Price, E. Traversa, S. Licoccia, F. Rosei *Nanoscale* **2011**, 3, 3805.
- <sup>109</sup> S. Nomura, A. Hiltner, J. B. Lando, E. Baer *Biopolymers* **1977**, 16, 231.
- <sup>110</sup> G. Mathe, C. Gege, K. R. Neumaier, R. R. Schmidt, E. Sackmann *Langmuir* **2000**, 16, 3835.
- <sup>111</sup> A.C. Kamps, M. Fryd, S.-J. Park *ACS Nano* **2012**, 6, 2844.
- <sup>112</sup> K.-H. Lee, E- Lee, J. S. Kim, B. K. Cho *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13858 – 13859.
- <sup>113</sup> T. Mori, T. Watanabe, K. Minagawa, M. Tanaka *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 1569 – 1578.
- <sup>114</sup> R. Buchner *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1239.
- <sup>115</sup> P. D. Petrov, M. Drechsler, A. H. E. Müller *J. Phys. Chem. B* **2002**, 124, 3787.
- <sup>116</sup> Y. Cohen, L. Avram, L. Frish *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 520.
- <sup>117</sup> V. V. Syakaev, A. R. Mustafina, J. G. Elistratova, S. K. Latypov, A.I. Konovalov *Supramolecular Chemistry* **2008**, 20, 453.
- <sup>118</sup> C. S. Johnson, Jr. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203.
- <sup>119</sup> E. O Stejskal, J. E. Tanner *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288.
- <sup>120</sup> <http://physchem.kfunigraz.ac.at/sm/Service/Water/D2Ovisc.htm>.
- <sup>121</sup> F. Jianqi, G. Lixia *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1653.
- <sup>122</sup> H. Onoe, R. Gojo, K. Kuribayashi-Shigetome, S. Takeuchi, in 25<sup>th</sup> IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 2012, pp. 1065.
- <sup>123</sup> A. Hsieh, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V.S.K. Balgurusami *Science* **1997**, 278, 449.
- <sup>124</sup> P. Leclère, E. Hennebicq, A. Calderonea, P. Brocorensa, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J.L. Brédas, R. Lazzaroni *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 55.
- <sup>125</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 100ff.
- <sup>126</sup> H. B. de Aguiar, M. L. Strader, A. G. F. de Beer, S. Roke *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 2970.
- <sup>127</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 148ff.
- <sup>128</sup> W. M. de Vos, A. de Keizer, J. M. Kleijn, M. A. Cohen Stuart *Langmuir* **2009**, 25, 4490.
- <sup>129</sup> L. Deschenes, M. Bousmina, A. M. Ritcey *Langmuir* **2008**, 24, 3699.
- <sup>130</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 839.
- <sup>131</sup> C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 494.

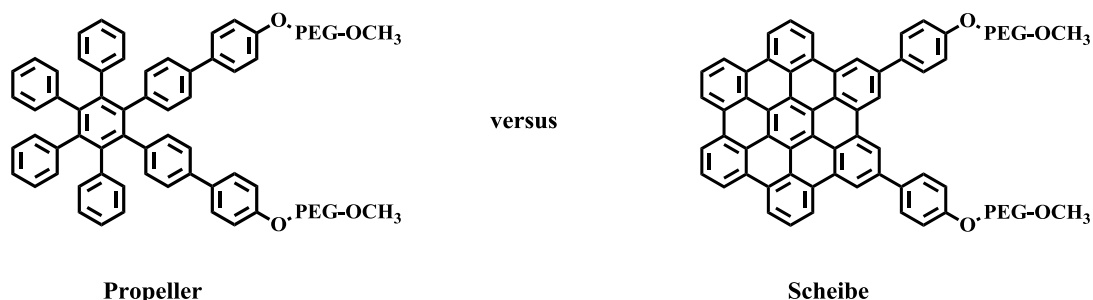
- 
- <sup>132</sup> D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- <sup>133</sup> A. Valle, S. Besner, J. Prud'homme *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1579.
- <sup>134</sup> G. Zardalidis, E. Ioannou, S. Pispas, G Floudas *Macromolecules* **2013**, *46*, 2705.
- <sup>135</sup> H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 2002, S. 773.
- <sup>136</sup> B. Tieke, *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 2. Auflage, S. 12.
- <sup>137</sup> D. Wasserfallen, *Dissertation, Mainz* **2006**.
- <sup>138</sup> L. Jiménez-García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen *Angewandte Chemie* **2009**, *48*, 9951.

## 3 Synthese und Selbstorganisation von HBC mit zwei PEG-Ketten

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Konzept

In Kapitel 2 wurde beschrieben, dass HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) nach dem Erwärmen ein anderes Verhalten als vor dem Erwärmen zeigte. Daraus wurde geschlossen, dass zwischen den Unimeren und den Mizellen aus HPB mit PEG-Ketten ein Nichtgleichgewicht vorlag. Vor dem Erwärmen bildeten sich *frozen micelles* aus. Allerdings wurde nach dem Erwärmen auf 50 °C und langsamem Abkühlen der wässrigen Lösung ein Gleichgewicht erhalten (mit Ausnahme der geringsten Konzentration von HPB mit zwei PEG-Ketten von 0,00065 g/l). Dies zeigte sich darin, dass sich auch nach erneutem Erwärmen oder längerem Stehenlassen (bis zu zwei Wochen) die Lösungen nicht mehr veränderten. Um die Dynamik von HPB mit zwei PEG-Ketten in Wasser noch besser zu verstehen, soll die Selbstorganisation von HPB, einem flexiblen Molekül, mit HBC, einem starren, planaren Molekül, verglichen werden (Abbildung 3-1).



**Abbildung 3-1:** Strukturformel von HPB mit zwei PEG-Ketten (Propeller) und HBC mit zwei PEG-Ketten (Scheibe).

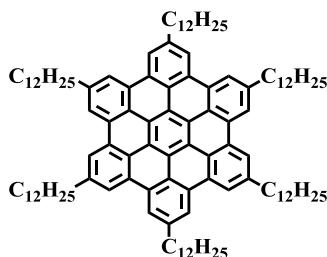
Dabei stellt sich die Frage, ob sich HBC mit PEG-Ketten anders anordnet als HPB mit PEG-Ketten und inwieweit sich die Dynamik von HPB mit zwei PEG-Ketten von der Dynamik von HBC mit zwei PEG-Ketten unterscheidet.

Im HBC mit zwei PEG-Ketten sind die  $\pi\pi$ - und die *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* die strukturgebenden Kräfte. Es wird erwartet, dass aufgrund der starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen<sup>1</sup> stärkere Kräfte zwischen den HBCs im Vergleich zu HPB auftreten, die dazu führen, dass die einzelnen HBC-PEG-Derivate mit den Mizellen in einem Nichtgleichgewicht liegen. Die HBC-PEG-Derivate werden sich vermutlich wie amphiphile Diblockcopolymere verhalten (vgl. Kapitel 1.1.2). Das heißt, sie werden wahrscheinlich stabile Mizellen bilden, die mit den einzelnen Molekülen im Nichtgleichgewicht stehen, was eine Kontrolle der Überstrukturen unmöglich macht.

Im Gegensatz zum HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) werden hier stabile und nicht dynamische Überstrukturen erwartet.

### 3.1.2 Stand der Literatur

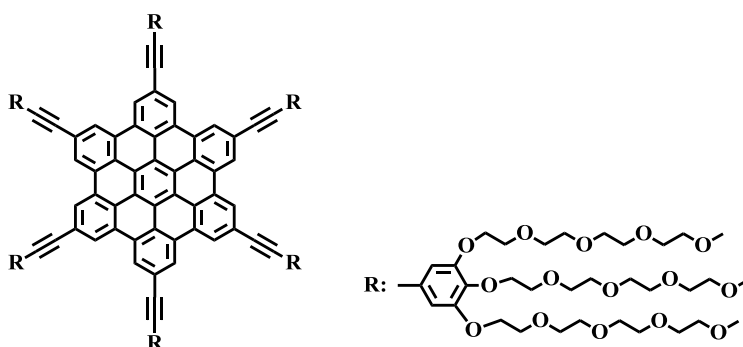
In unserer Gruppe wurde bereits die Selbstorganisation von HBCs mit Alkylketten untersucht. Bei der Selbstorganisation von HBC mit sechs Dodecylketten in Lösung bildeten sich Fasern, in denen sich die HBCs aufeinander stapelten und die Dodecylketten nach außen wiesen (Abbildung 3-2)<sup>1</sup>.



**Abbildung 3-2:** Strukturformel von HBC mit sechs Dodecylketten<sup>1</sup>.

Die Länge der Fasern war unabhängig von der Verdampfungsrate bei der Probenpräparation für TEM, wohingegen bei HBCs mit sechs schwalbenschwanzartigen Alkylketten die Länge der Fasern von der Verdampfungsrate abhing. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Betrachtung der Kinetik für das Verständnis der Selbstorganisation in Lösung notwendig ist, um eine Abscheidung auf der Oberfläche gezielt, kontrollieren zu können, was für Anwendungen beispielsweise in der Elektronik unabdingbar ist<sup>2</sup>.

In HBCs wurden auch hydrophile Tetraethylenglykol-Ketten (TEG-Ketten) eingeführt (Abbildung 3-3). Beispielsweise zeigte ein HBC, das mit achtzehn TEG-Einheiten funktionalisiert war, ein starkes Aggregationsverhalten, was auf die  $\pi\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Aromaten zurückzuführen war<sup>3</sup>. Von dieser Verbindung wurden zylinderförmige Mizellen von mehreren hundert Nanometern mit dynamischer Lichtstreuung detektiert.



**Abbildung 3-3:** Strukturformel von HBC mit 18 Oligoethylenglykol-Einheiten<sup>3</sup>.





Der Aufbau von *Aidas* Amphiphilen hingegen ist vergleichbar mit Triblockcopolymeren. Beispielsweise stellten *Stupp et al.* Triblockcopolymere aus Oligopolystyrol-*block*-polyisopren und einem steifen Block aus Biphenylester her. Diese Triblockcopolymere bildeten in der festen Phase lamellare Strukturen<sup>12</sup>.

Außerdem werden die PEG-Ketten deutlich länger sein als in *Aidas* HBC. Aufgrund dieser Unterschiede wird ein anderes Verhalten der HBC-PEG-Derivate in wässriger Lösung als bei *Aidas* HBC erwartet. Die HBC-PEG-Derivate werden wahrscheinlich Mizellen bilden.

Die Untersuchungen von *Aida et al.* basierten auf der Annahme, dass für die Bildung von röhrenförmigen Anordnungen zweidimensionale Doppelmembranen mit einer weitreichenden *in-plane*-Kristallordnung notwendig sind<sup>13,14</sup>. Solche kristallinen Membranen begünstigen die zylindrische Aufrollung, die zu helikalen Bändern führen, die topologisch äquivalent zu Röhren sind. Aufgrund von Studien mit Lipiden, die Röhren bildeten, stellten *Aida et al.* ein Molekül aus Aromaten her, dass der Struktur der Lipide (Gemini-Amphiphile), die Röhren bildeten, ähnelte. Sie gingen davon aus, dass die amphiphilen Dodecyl-HBC-TEG-Derivate mögliche Precursor für die Bildung von Nanoröhren aus Kohlenstoff darstellten.

In dieser Arbeit hingegen soll die Selbstorganisation von Amphiphilen aus Aromaten und PEG-Ketten als Strukturgeber dienen, um definierte Strukturen wie sphärische Mizellen oder lamellare Überstrukturen zu erhalten. In diesen Überstrukturen sollen die Aromaten zu eindimensional (Fasern) oder zweidimensional (Streifen) strukturierten Kohlenstoff vernetzt werden.

## 3.2 Synthese von HBC mit zwei PEG-Ketten

Da die oxidative Cyclodehydrierung in diesem Kapitel die entscheidende Rolle spielen wird, wird zuerst der Mechanismus der oxidativen Cyclodehydrierung beschrieben.

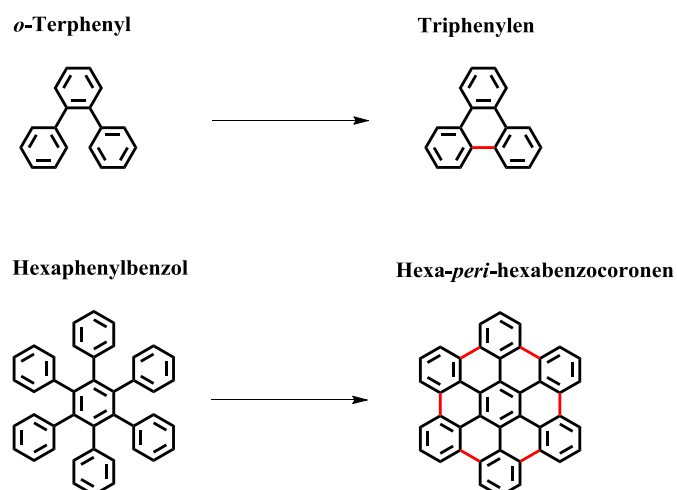
### 3.2.1 Oxidative Cyclodehydrierung

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung (Scholl-Reaktion) wird eine Bindung zwischen Aromaten unter Verwendung einer Lewis-Säure und eines Oxidationsmittels bezeichnet. Neben den Reaktionsbedingungen  $\text{FeCl}_3$ , Nitromethan in Dichlormethan wird auch 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) und Methansulfonsäure in Dichlormethan<sup>15</sup> verwendet.  $\text{FeCl}_3$  dient sowohl als Lewis-Säure als auch als Oxidationsmittel, wohingegen bei DDQ/Methansulfonsäure DDQ als Oxidationsmittel und Methansulfonsäure als Lewis-Säure agiert. Neben den genannten Reagenzien können auch noch  $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{AlCl}_3$  oder  $\text{MoCl}_5$  für die oxidative Cyclodehydrierung eingesetzt werden.

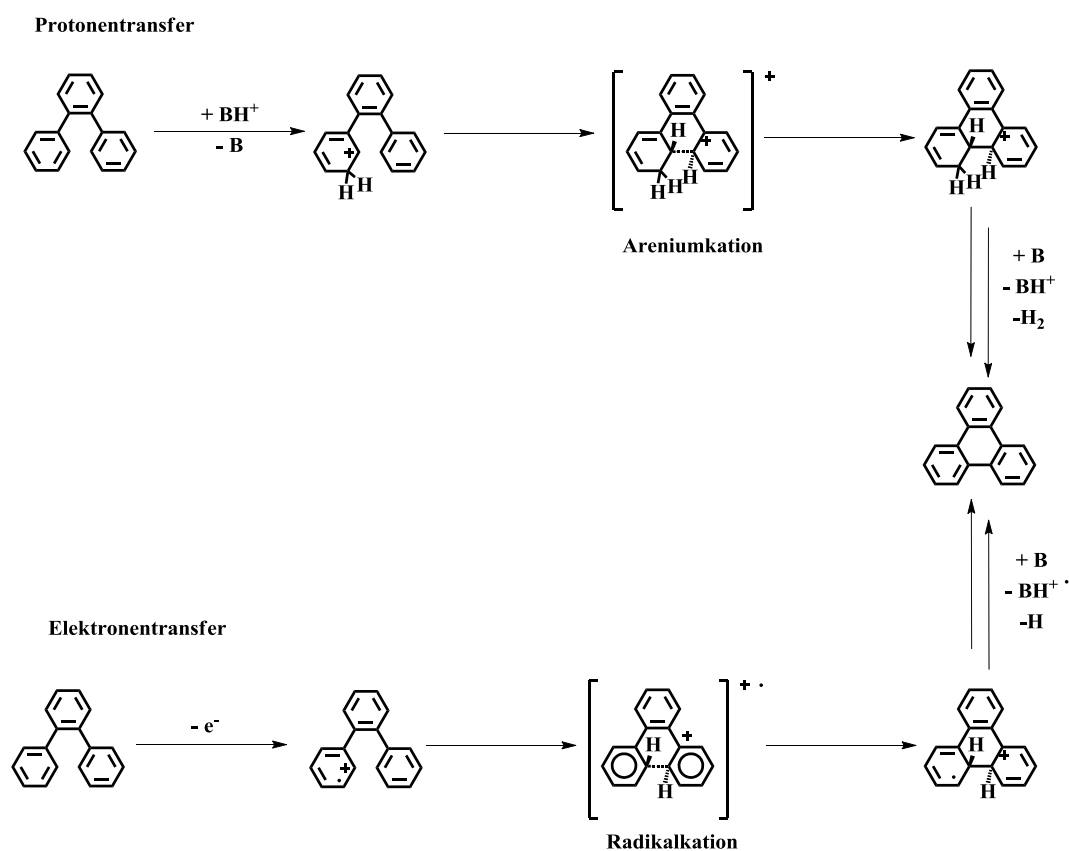
Für die oxidative Cyclodehydrierung wurden zwei mögliche Mechanismen beschrieben:

- Über ein Areniumkation (Protonentransfer)
- Über ein Radikalkation (Elektronentransfer)

Der Mechanismus für die oxidative Cyclodehydrierung wird am *o*-Terphenyl erklärt (Abbildung 3-10). Diese Beschreibung kann auf die oxidative Cyclodehydrierung von HPB zum HBC übertragen werden, wobei im HPB die oxidative Cyclodehydrierung im Gegensatz zu *o*-Terphenyl nicht nur einmal sondern sechsmal abläuft (Abbildung 3-9).



**Abbildung 3-9:** Reaktionsgleichung für die oxidative Cyclodehydrierung von *o*-Terphenyl zu Triphenylen und Hexaphenylbenzol zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronen.



**Abbildung 3-10:** Mögliche Mechanismen für die oxidative Cyclodehydrierung über Protonentransfer oder Elektronentransfer<sup>16,17</sup>.

Nach der Protonierung des *o*-Terphenyls bildet sich ein Areniumkation (Areniumkation-Mechanismus). Die positive Ladung wird durch einen Elektronenpaar des gegenüberliegenden Aromaten angegriffen. Darauf folgt eine Deprotonierung und eine Oxidation (Abspaltung von Wasserstoff) zum Triphenylen<sup>16,17</sup>.

Beim Radikalkation-Mechanismus wird zuerst ein Elektron des *o*-Terphenyls abgegeben. Dann bildet sich eine neue CC-Bindung und ein weiteres Elektron wird abgespalten. Anschließend erfolgt die Abgabe von zwei Protonen und das Triphenylen bildet sich.

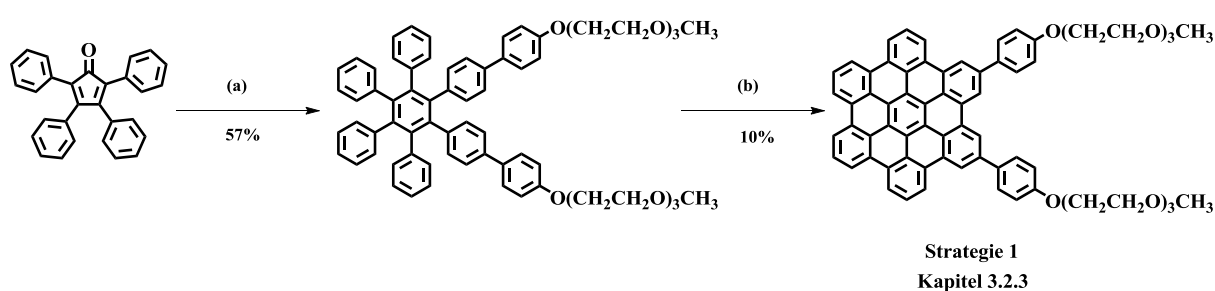
In beiden Mechanismen ist man sich einig, dass die Reaktion stufenweise erfolgt. In der Literatur wurden die beiden Mechanismen ausgiebig diskutiert und mittlerweile gilt der Mechanismus mit dem Elektronentransfer als der wahrscheinlichere<sup>18</sup>.

### 3.2.2 Strategien zur Synthese von HBC mit zwei PEG-Ketten

In dieser Arbeit sollen zwei Strategien verwendet werden, um HBC mit zwei PEG-Ketten zu synthetisieren:

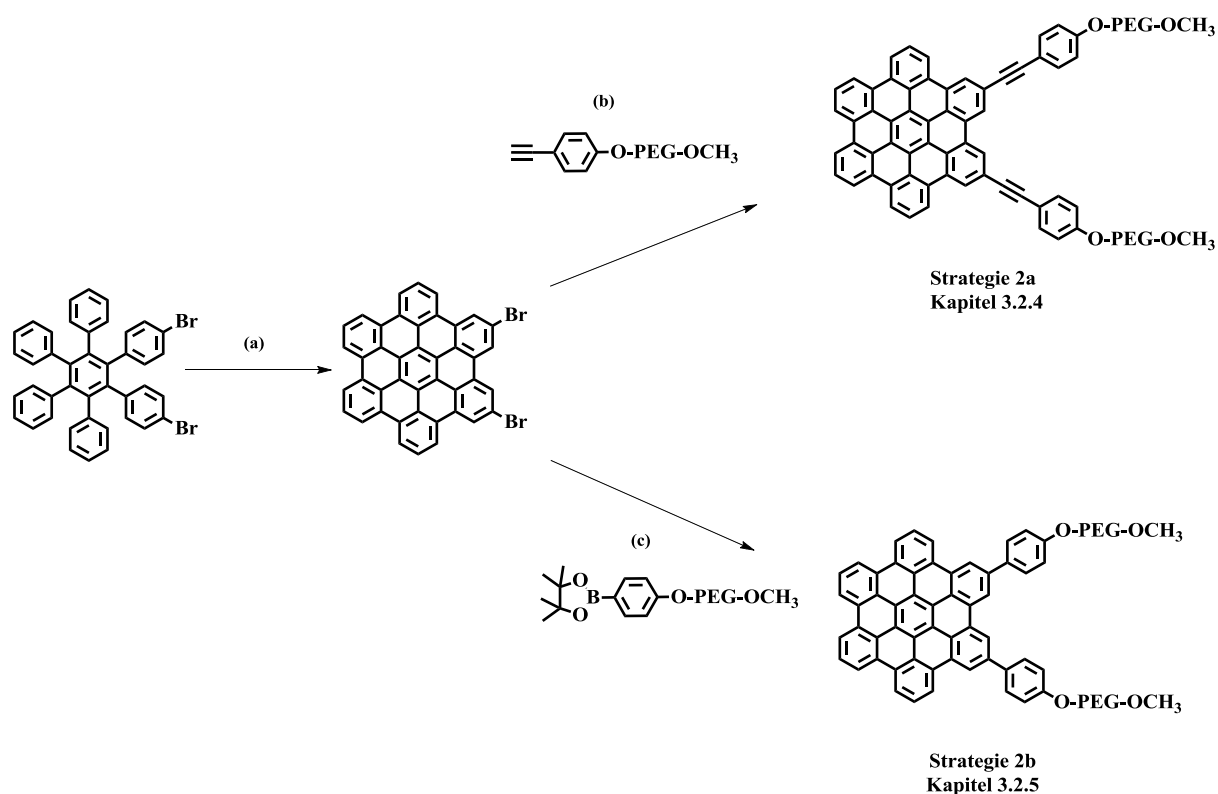
Zum einen soll HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) hergestellt werden (Kapitel 2), das dann oxidativ zum HBC cyclodehydriert werden soll (Strategie 1 in Kapitel 3.2.3). Aus der Literatur ist bekannt, dass ein direkt gebundener Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel dazu führt, dass das Hexaphenylbenzol nicht geschlossen werden kann. Es können sich Spirocyclen bilden (vgl. Kapitel 2.2.1.4)<sup>19</sup>. Deshalb musste in Hexaphenylbenzol ein weiterer Aromat als Abstandshalter zwischen HPB und PEG eingeführt werden. In diesem Molekül war die Planarisierung möglich.

In einer Studie synthetisierten *Aida et al.* das HBC mit zwei TEG-Ketten. Allerdings lag die Ausbeute der oxidativen Cyclodehydrierung bei nur 10 % (Abbildung 3-11)<sup>20</sup>.



**Abbildung 3-11:** Schema für die Synthese des HBCs mit zwei TEG-Ketten nach *Aida et al.* (Strategie 1). (a) 1,2-Bis(4'-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin, Diphenylether, Rückfluss, 20h, 57 %; (b) FeCl<sub>3</sub>, Nitromethan, Dichlormethan, RT, 40 min, 10 %<sup>20</sup>.

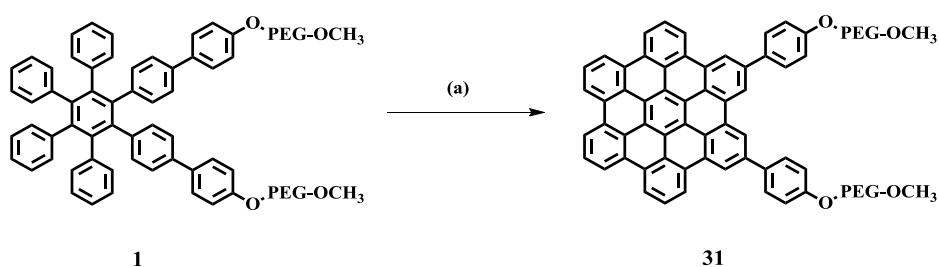
Zum anderen soll 2,5-Dibromhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen oder 2,5-Diodhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen hergestellt werden und anschließend soll die Kupplung des Aromaten mit PEG über eine Hagihara-Sonogashira-Reaktion (Strategie 2a in Kapitel 3.2.4) oder über eine Suzuki-Reaktion (Strategie 2b in Kapitel 3.2.5) erfolgen (Abbildung 3-12).



**Abbildung 3-12:** Schema für die Synthese des HBCs mit zwei PEG-Ketten (a) oxidative Cyclodehydrierung; (b) Hagihara-Sonogashira-Reaktion; (c) Suzuki-Reaktion.

### 3.2.3 Oxidative Cyclodehydrierung von 1 mit Eisen(III)chlorid (Strategie 1)

Um HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) herzustellen, soll HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) mit Eisen(III)chlorid und Nitromethan in Dichlormethan oxidativ cyclodehydriert werden (Abbildung 3-13).



**Abbildung 3-13:** Schema für die oxidative Cyclodehydrierung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) zu dem HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**). (a)  $\text{FeCl}_3$ , Nitromethan, Dichlormethan, RT, 90 min.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Anzahl an Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$ , die Reaktionsdauer sowie die Konzentration bei der oxidativen Cyclodehydrierung optimiert werden müssen. Bei einem Unterschuss an  $\text{FeCl}_3$  werden nicht alle intramolekularen C-C-Bindungen geschlossen, wohingegen es bei einem starken Überschuss von  $\text{FeCl}_3$  zu einer mehrfachen Chlorierung des Moleküls kommen

kann. Außerdem kann eine zu hohe Reaktionszeit zum Auftreten von Chlorierungen führen<sup>21</sup>, und bei zu wenig Lösungsmittel können intermolekulare oxidative Cyclodehydrierungen auftreten<sup>22</sup>.

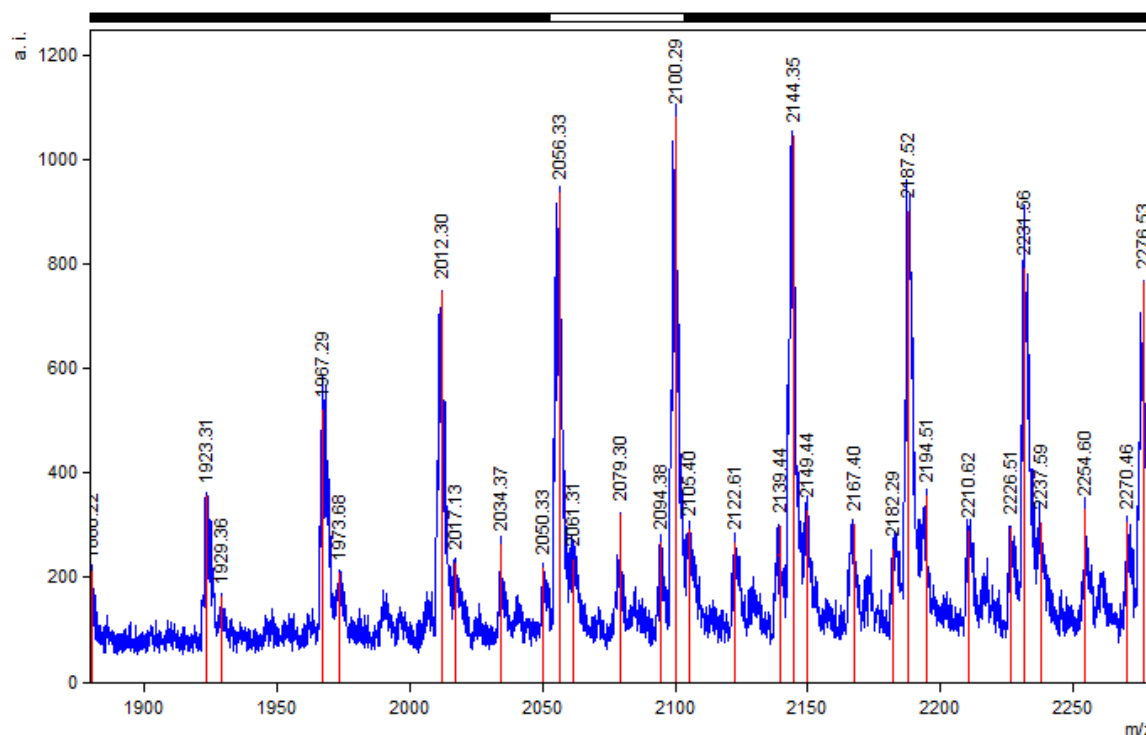
Um die Chlorierungen zu unterdrücken, wurde zum einen Nitromethan zugesetzt, zum anderen wurde während der Reaktion ein kräftiger Argonstrom zur Entfernung des *in situ* gebildeten Chlorwasserstoffs durch die Lösung geleitet.

Die Synthese des HPBs mit zwei PEG-Ketten (**1**) ist in Kapitel 2 beschrieben. Diese Verbindung wurde nach den Standardbedingungen mit 1,5 Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  pro Wasserstoff-Atom und 90 Minuten Reaktionszeit oxidativ cyclodehydriert.

Die Abtrennung der Eisensalze erwies sich zunächst als nicht realisierbar. Im Allgemeinen wird HBC in Methanol gefällt<sup>23</sup>.  $\text{FeCl}_3$  ist in Methanol löslich und kann durch Fällung abgetrennt werden, wohingegen das HBC in den meisten Fällen ausfällt und abfiltriert werden kann. Da die Verbindung in Methanol aufgrund der PEG-Ketten löslich war, konnte  $\text{FeCl}_3$  hier nicht abgetrennt werden, was auch NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund der paramagnetischen Eisen-Salze unmöglich machte. Eine Abtrennung durch eine Kieselgel-Säule war nicht möglich, da die Verbindung auf der Säule, wie die analytische Dünnschichtchromatographie zeigte, adsorbiert werden würde. Dialyse in Wasser war auch nicht geeignet, da  $\text{FeCl}_3$  von PEG komplexiert werden kann. Die Eisensalze wurden schließlich durch Extraktion mit Wasser entfernt. Das Produkt wurde mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie charakterisiert.

Nach der oxidativen Cyclodehydrierung waren im Produkt Singulets bei 9,04 und 9,21 ppm zu sehen, was auf Chlorierung von HBC oder ein nicht vollständig geschlossenes HBC zurückzuführen war. Peaks > 9,00 ppm treten gewöhnlich bei nicht chlorierten bzw. vollständig geschlossenen HBCs nicht auf. Desweiteren waren zwischen 4,00 und 4,50 ppm deutlich mehr Triplets als im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Vorstufe zu sehen, was ebenfalls für eine Mischung aus verschiedenen chlorierten HBCs mit zwei PEG-Ketten bzw. nicht vollständig geschlossenem HBC oder Edukt sprach. Obwohl Nitromethan verwendet wurde und ein Argonstrom eingeleitet wurde, um die Chlorierung zu verhindern, konnten Chlorierungen nicht ausgeschlossen werden.

Im MALDI-TOF-Spektrum war zwar die Serie des Radikalkations von HBCs mit zwei PEG-Ketten zu sehen (Abbildung 3-14). Außerdem sah man die Natrium- und Kaliumaddukte des HBCs mit zwei Phenoxy-PEG-Ketten. Allerdings trat eine weitere Serie von Peaks auf, die den nicht komplett oxidativ cyclodehydrierten Produkten zugewiesen werden konnte.



**Abbildung 3-14:** MALDI-TOF-Spektrum von dem Produkt nach der oxidativen Cyclodehydrierung mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

**Tabelle 3-1:** Zuordnung der Peaks aus dem MALDI-TOF-Spektrum von dem Produkt. Das Lösungsmittel war Dichlormethan, die Matrix war Dithranol.

|                 | Produkt<br>(berechnet) | Produkt<br>(gemessen) | Na-Addukt<br>(berechnet) | Na-Addukt<br>(gemessen) | K-Addukt<br>(berechnet) | K-Addukt<br>(berechnet) | Verunreinigung |
|-----------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| HBC-PEG15-PEG15 | 2056                   | 2056                  | 2079                     | 2079                    | 2094                    | 2094                    | 2061           |
| HBC-PEG15-PEG16 | 2100                   | 2100                  | 2123                     | 2123                    | 2139                    | 2139                    | 2105           |
| HBC-PEG16-PEG16 | 2144                   | 2144                  | 2167                     | 2167                    | 2183                    | 2182                    | 2149           |
| HBC-PEG16-PEG17 | 2189                   | 2188                  | 2212                     | 2211                    | 2228                    | 2227                    | 2195           |

Mittels NMR-Spektroskopie (NOESY und COSY, TOCSY) wurde festgestellt, dass das Hauptprodukt aus einem nicht komplett oxidativ cyclodehydrierten HBC, in dem eine Bindung nicht geschlossen war, bestand. Auch C. Kübel synthetisierte HBCs, in denen zwei Bindungen nicht geschlossen waren<sup>24</sup>. Die nicht vollständig geschlossenen HBCs belegen, dass die oxidative Cyclodehydrierung wie von Kovacic vorgeschlagen nicht in einem Schritt, sondern stufenweise (*stair-step-Mechanismus*) abläuft<sup>25</sup>.

Da das Produkt hauptsächlich aus HBC mit zwei PEG-Ketten, in dem eine Bindung nicht geschlossen war, bestand, wurde eine längere Reaktionszeit, um das HBC oxidativ zu cyclodehydrieren, nicht in Betracht gezogen. Wenn die Reaktionszeit nicht lange genug gewählt worden wäre, dann müsste man eine Mischung aus HBCs, die mehrere Bindungen und alle Bindungen geschlossen hatten, erhalten,

was nicht der Fall war. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen war hauptsächlich Produkt mit einer nicht geschlossenen Bindung vorhanden. Im MALDI-TOF-Spektrum waren zwar Peaks von nicht-vollständig oxidativ-cyclodehydrierten Produkt und Produkt vorhanden, trotzdem wurde den NMR-spektroskopischen Untersuchungen mehr vertraut, da es in der MALDI-TOF-Spektrometrie vorkommen kann, dass geringe Mengen als Hauptprodukt gesehen werden und das Hauptprodukt gar nicht zu sehen ist, da es nicht fliegt.

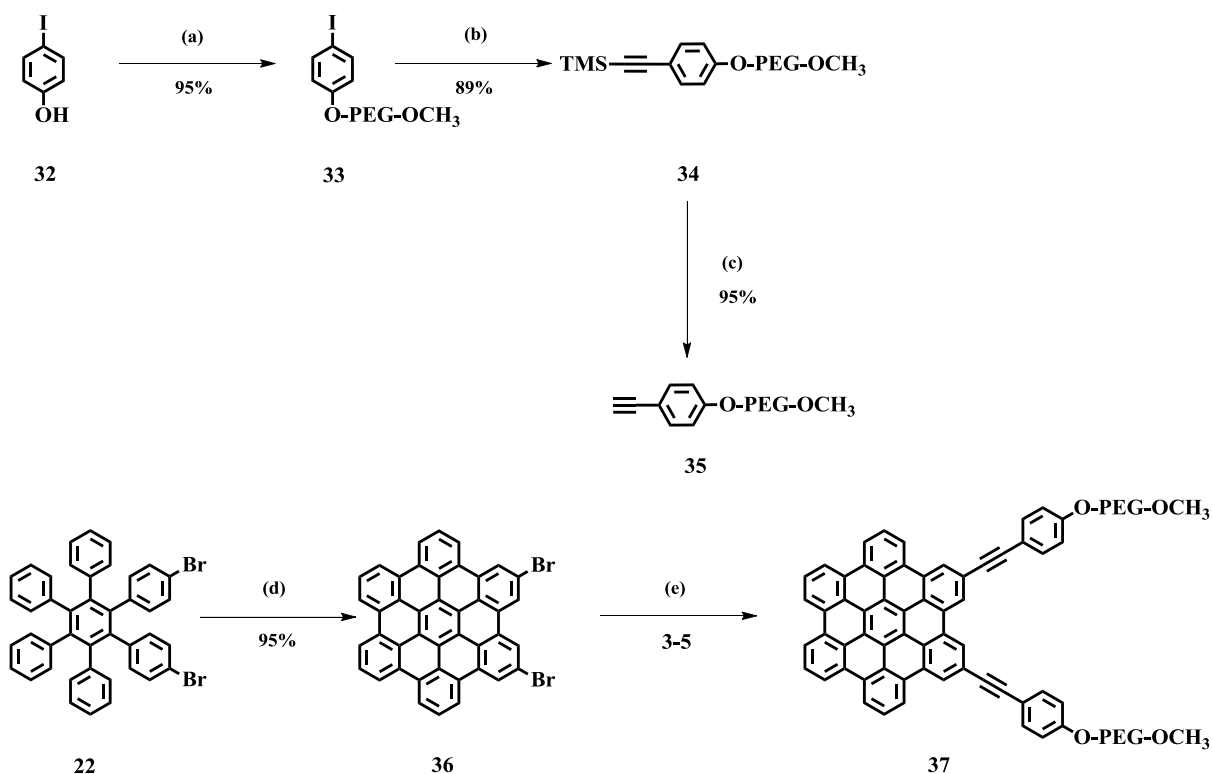
*Aida et al.* konnten zwar mit  $\text{FeCl}_3$  und Nitromethan in Dichlormethan das HBC mit zwei TEG-Ketten herstellen. Allerdings ist die Aufreinigung von HBC mit kurzen PEG-Ketten deutlich einfacher als die Aufreinigung bei HBC mit zwei PEG-Ketten. Desweiteren sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Ausbeute von *Aidas* HBC mit zwei TEG-Ketten bei nur 10 % lag, was auch dafür spricht, dass neben dem vollständig oxidativ cyclodehydrierten Produkt (**31**) andere Spezies vorhanden waren.

### 3.2.4 Funktionalisierung von **31** mit einer Hagihara-Sonogashira-Reaktion (Strategie 2a)

Da das gewünschte HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) durch oxidative Cyclodehydrierung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) nicht erhalten werden konnte, wurde die andere Synthesestrategie (Abbildung 3-12, Strategie 2a) eingeschlagen, in der zuerst das HBC hergestellt wird und dann mit PEG funktionalisiert wird. Dafür soll zuerst das 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) hergestellt werden, und dann sollen über eine Hagihara-Sonogashira-Reaktion die PEG-Ketten eingeführt werden.

Ein 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) wurde durch oxidative Cyclodehydrierung mit  $\text{FeCl}_3$  hergestellt. Im MALDI-TOF-Spektrum sah man das Masse/Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) von 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen. Allerdings waren auch Fe-Addukte erkennbar. Da Eisensalze bei der darauffolgenden Hagihara-Sonogashira-Reaktion stören würden, wurde für die oxidative Cyclodehydrierung die DDQ als Oxidationsmittel und Methansulfonsäure als Lewis-Säure verwendet<sup>26</sup>. Mit dieser Methode wurde 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) hergestellt. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums war aufgrund der absoluten Unlöslichkeit des Produkts auch bei hoher Temperatur und bei Variation der Lösungsmittel nicht möglich. Das MALDI-TOF-Spektrum zeigte das gewünschte Produkt. Neben 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) wurde 4-Iodphenol (**32**) mit  $\text{CH}_3\text{O}$ -PEG-Br ( $M(\text{PEG})=750 \text{ g/mol}$ ) in einer Ausbeute von 95 % pegyliert und mit einer Hagihara-Sonogashira-Reaktion mit einer CC-Dreifachbindung funktionalisiert. Das Produkt (**34**) wurde in einer Ausbeute von 89 % erhalten. Die TMS-geschützte Ethinylgruppe wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt. Das Produkt (**35**) wurde in einer hohen Ausbeute von 95 % erhalten. Danach wurde mit einer heterogenen Hagihara-Sonogashira-Reaktion PEG, das an einen Aromaten und einer Ethinylgruppe (**35**) gebunden war, in das HBC eingeführt (Abbildung 3-15). Obwohl 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) unlöslich war, sollte die heterogene Hagihara-Sonogashira-Reaktion möglich sein, da zahlreiche Hagihara-Sonogashira-Reaktionen bereits mit

2,5,8,11,14,17-Hexaiodohexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen und Alkinylverbindungen erfolgreich durchgeführt worden sind<sup>27</sup>.



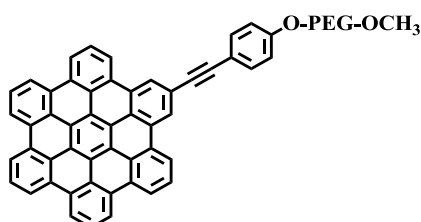
**Abbildung 3-15:** Syntheseroute für 37. (a) CH<sub>3</sub>O-PEG-Br, KOH, THF, 18h, 90 °C, 95 %; (b) Trimethylsilylacetylen, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Triphenylphosphin, CuI, Piperidin, 16h, RT, 89 %; (c) Tetrabutylammoniumfluorid, THF, 30 min, RT, 95 %; (d) DDQ, Trifluormethansulfonsäure, Dichlormethan, 2h, RT, 95 %; (e) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Piperidin, 2 Tage, 80 °C.

Nach der Hagihara-Sonogashira-Reaktion wurde ein lösliches Produkt erhalten. Allerdings zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts nach der Aufreinigung deutlich mehr Peaks und Kopplungen im aromatischen Bereich als erwartet wurden. Im aromatischen Bereich wurden zehn Signale für das HBC mit zwei Phenylethynylketten (37) erwartet (Tabelle 3-2). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren auch keine stark tieffeldverschobenen Peaks, die in HBCs normalerweise aufgrund der Aggregation auftreten, zu erkennen.

**Tabelle 3-2:** Übersicht über die erwartete Anzahl der Kopplungen und der Intensitäten im  $^1\text{H-NMR}$  von **37**.

| Anzahl der erwarteten Signale von <b>37</b> | Intensität |
|---------------------------------------------|------------|
| 2 Singulets                                 | 2          |
| 4 Dubletts                                  | 2          |
| 2 Dubletts von Dubletts                     | 2          |
| 2 Dubletts                                  | 4          |
| <b>Summe</b>                                | <b>10</b>  |

Im MALDI-TOF-Spektrum wurde hauptsächlich das monosubstituierte HBC mit einer PEG-Kette, in dem das zweite Brom-Atom abstrahiert wurde, gemessen (Abbildung 3-16, Abbildung 3-17, Tabelle 3-3). Daneben wurde auch die Zielverbindung, das HBC mit zwei PEG-Ketten (**37**), identifiziert.

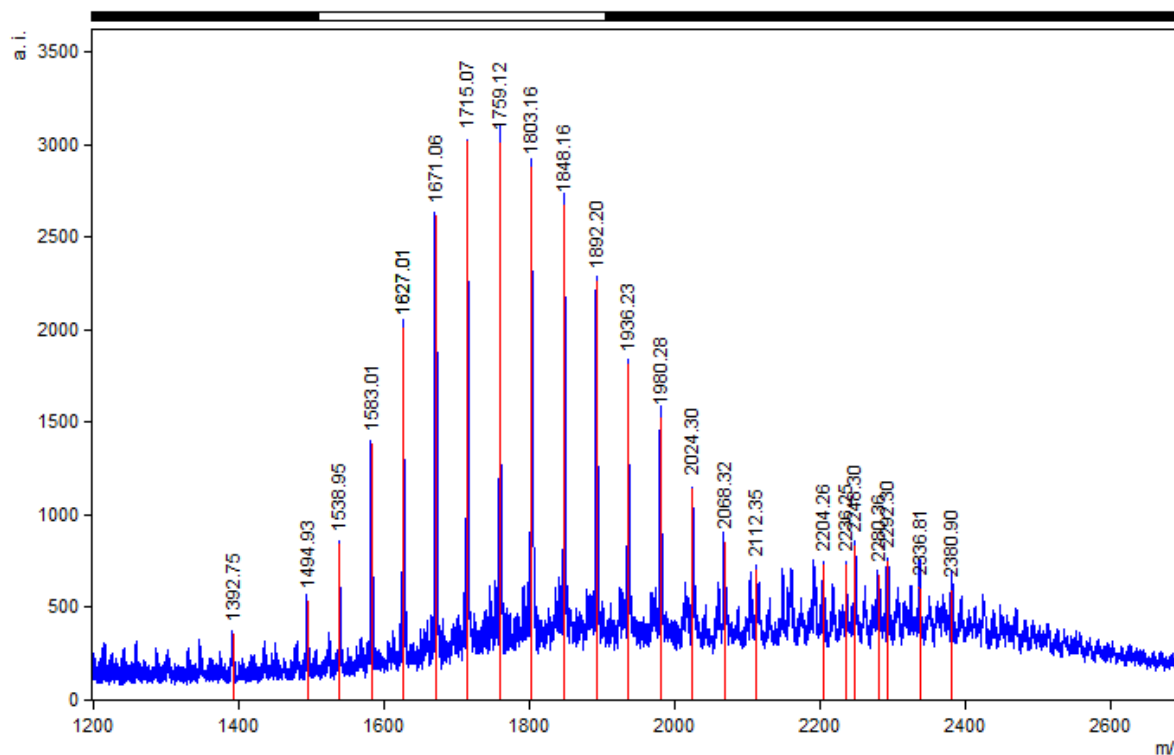
**Abbildung 3-16:** Strukturformel von HBC mit einer PEG-Kette.

Aus der Literatur sind solche Dehalogenierungen bekannt. Beispielsweise traten sie bei der Hagihara-Sonogashira-Reaktion von Hexaiodobenzol bzw. Hexabromobenzol mit Phenylacetylen auf. Das Hexakis(phenylethynyl)benzol konnte auf diese Weise nicht hergestellt werden. Stattdessen wurde Pentakis(phenylethynyl)benzol als Hauptprodukt erhalten<sup>28</sup>. Dehalogenierungen als Nebenreaktion treten bevorzugt auf, wenn die Transmetallierung langsam abläuft.

**Tabelle 3-3:** Zuordnung der Peaks aus dem MALDI-TOF-Spektrum von dem monosubstituierten und dem disubstituierten HBC (**37**). Das Lösungsmittel war Dichlormethan, die Matrix war Dithranol.

| Verbindung      | Produkt<br>(berechnet) | Produkt<br>(gemessen) | Li-Addukt<br>(berechnet) | Li-Addukt<br>(gemessen) |
|-----------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| HBC-PEG19       | 1489                   | -                     | 1496                     | 1495                    |
| HBC-PEG20       | 1533                   | -                     | 1540                     | 1539                    |
| HBC-PEG21       | 1577                   | -                     | 1584                     | 1583                    |
| HBC-PEG22       | 1621                   | -                     | 1628                     | 1627                    |
| HBC-PEG16-PEG17 | 2237                   | 2236                  | -                        | -                       |
| HBC-PEG17-PEG17 | 2281                   | 2236                  | -                        | -                       |

Das MALDI-TOF-Spektrum zeigte die typische Verteilung, die bei monodispersen PEG auftritt. Der Abstand zwischen den Peaks entsprach einer Wiederholungseinheit von 44 g/mol. Es lag monosubstituiertes HBC und wenig disubstituiertes HBC vor. Erstaunlicherweise waren in dem monosubstituierten HBC die PEG-Ketten sehr lange im Vergleich zu dem eingesetzten PEG, das ein Molekulargewicht von 750 g/mol hatte und somit im Schnitt 17 Wiederholungseinheiten besaß. Der Polymerisationsgrad variierte zwischen PEG19 und PEG33.



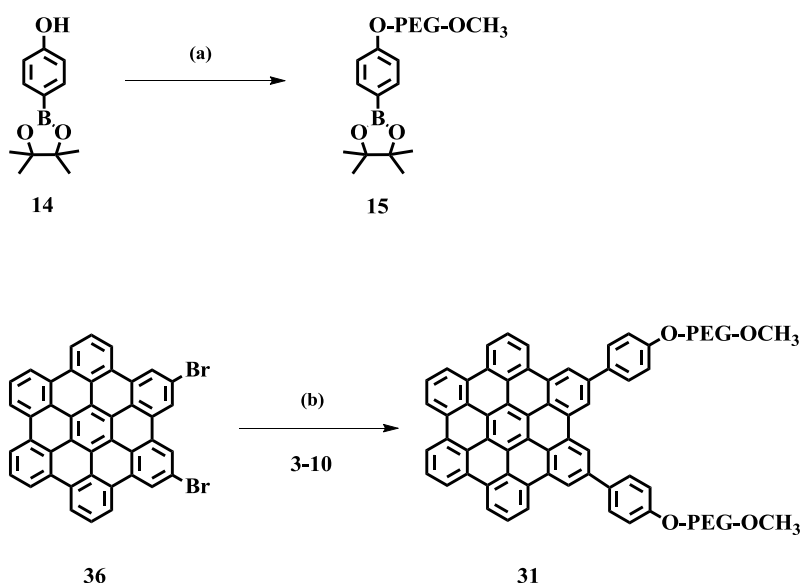
**Abbildung 3-17:** MALDI-TOF-Spektrum von dem Produkt mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und dem MALDI-TOF-Spektrum wurde geschlossen, dass das HBC mit zwei Phenylethynylketten (**37**) zwar in geringen Mengen hergestellt wurde; die Abtrennung des disubstituierten Produkts (**37**) von monosubstituiertem HBC allerdings nicht durchführbar war.

### 3.2.5 Funktionalisierung von **36** mit einer Suzuki-Reaktion (Strategie 2b)

Da die Hagihara-Sonogashira-Reaktion nicht zum HBC mit zwei PEG-Ketten führte, wurde das bereits hergestellte 2,5-Dibromhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) für die Suzuki-Reaktion mit dem pegylierten Aromaten mit einem Boronsäureester (**15**) eingesetzt (Abbildung 3-18). Der pegylierte Aromat mit einem Boronsäureester (**15**) wurde in einer nukleophilen Substitution mit  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  ( $M(\text{PEG}) = 750 \text{ g/mol}$ ) und 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**14**) hergestellt. In dieser Reaktion wurde  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  im leichten Überschuss eingesetzt (1,2 Äquivalente). 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**14**) konnte mit einer kurzen

Kieselgelsäule vom Produkt und von  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  abgetrennt werden, wohingegen freies PEG nicht abgetrennt werden konnte. Eine Ausbeute wurde hier deshalb nicht angegeben.



**Abbildung 3-18:** Syntheseroute für **31** mit einer Suzuki-Reaktion. (a)  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$   $M(\text{PEG}) = 750 \text{ g/mol}$ , Kaliumcarbonat, Aceton, 18h,  $80^\circ\text{C}$ ; (b)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , Tetraethylammoniumhydroxid, Toluol,  $90^\circ\text{C}$ , 16h.

Nach der Suzuki-Reaktion des pegylierten Aromaten (**15**) und des 2,5-Dibromhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**) war es mit einer Kieselgelsäule und präparativer GPC nicht möglich, monosubstituiertes HBC und freies PEG von disubstituiertem HBC (**31**) abzutrennen. Daraufhin erfolgte die Aufreinigung mit Recycling-GPC in Chloroform, mit der die Abtrennung möglich war.

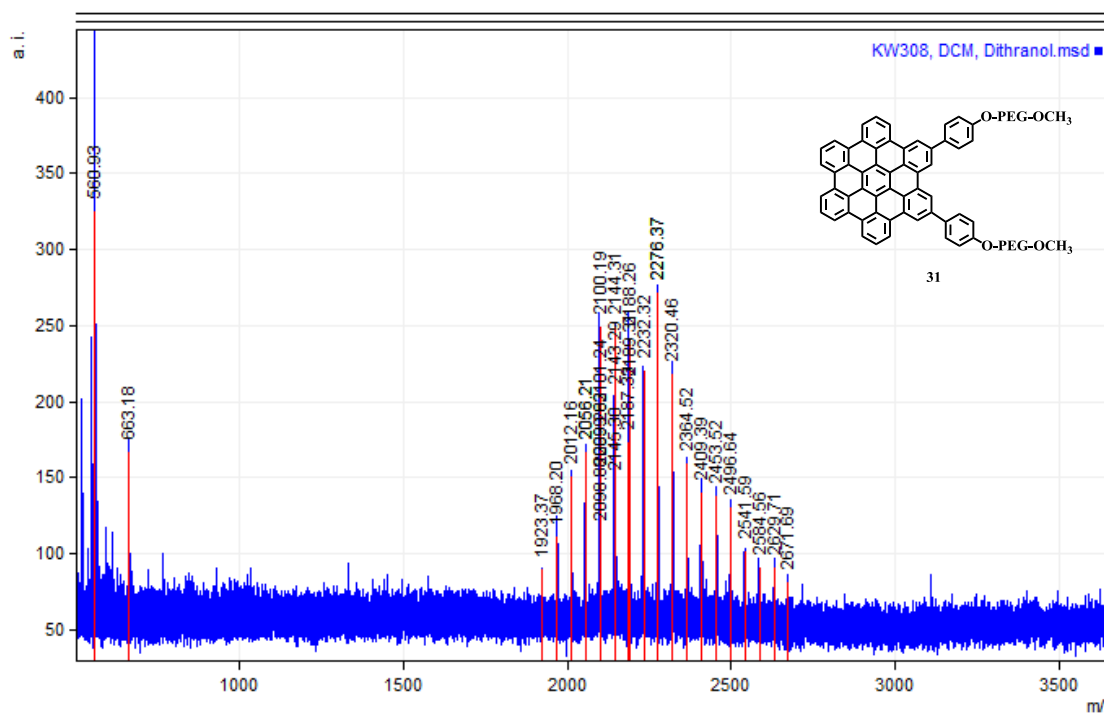
Mit MALDI-TOF-Spektrometrie wurde das HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) identifiziert (Abbildung 3-19).

**Tabelle 3-4:** Zuordnung der Peaks aus dem MALDI-TOF-Spektrum von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**). Das Lösungsmittel war Dichlormethan, die Matrix war Dithranol.

| Verbindung      | Produkt<br>(berechnet) | Produkt<br>(gemessen) |
|-----------------|------------------------|-----------------------|
| HBC-PEG15-PEG15 | 2056                   | 2056                  |
| HBC-PEG15-PEG16 | 2100                   | 2100                  |
| HBC-PEG16-PEG16 | 2144                   | 2144                  |
| HBC-PEG16-PEG17 | 2189                   | 2188                  |

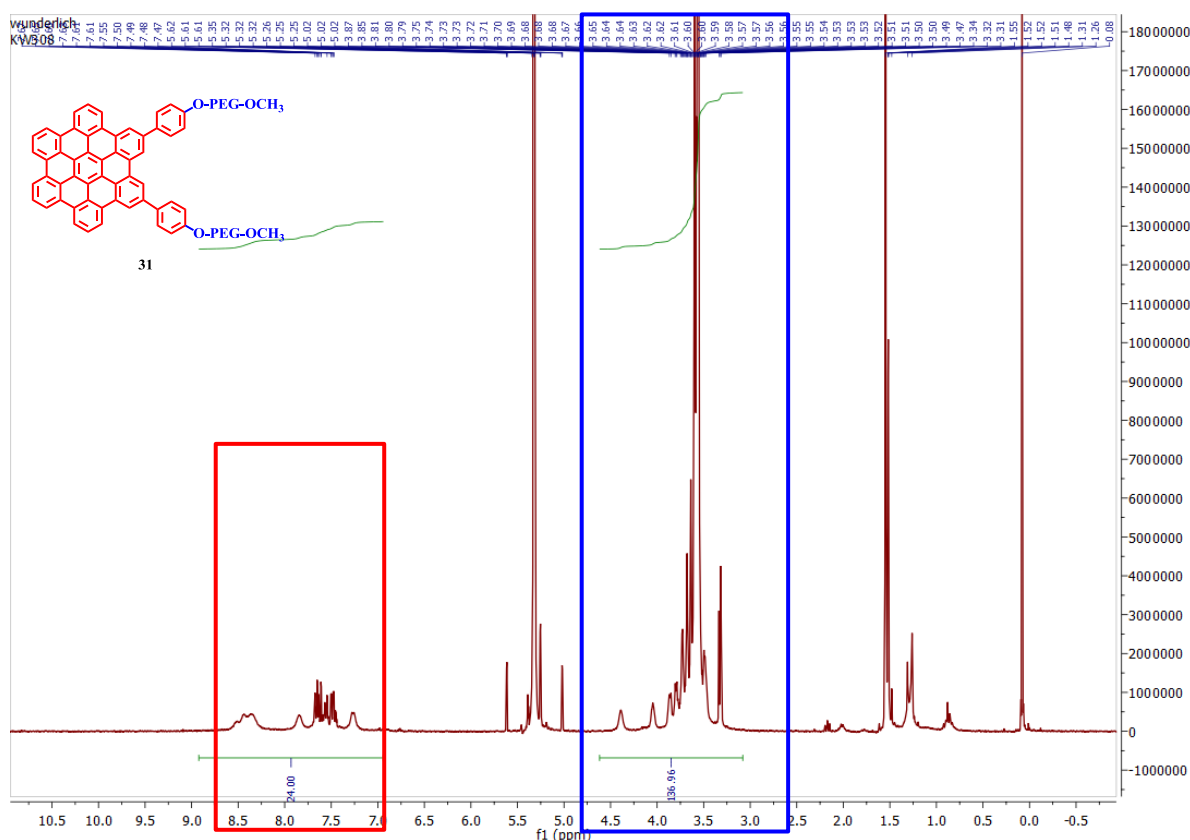
Die einzelnen Molekulargewichte im MALDI-TOF-Spektrum entsprachen exakt den berechneten Werten (Tabelle 3-4). Im Gegensatz zu HPB mit zwei (**1**) bzw. vier PEG-Ketten (**2**) waren weder Lithium-, Natrium- oder Kaliumaddukte im MALDI-TOF-Spektrum zu erkennen. Das MALDI-TOF-

Spektrum zeigte die typische Verteilung, die bei monodispersen PEG auftritt. Der Abstand zwischen den Peaks entsprach einer Wiederholungseinheit von 44 g/mol. Es lag weder monosubstituiertes HBC noch PEG oder pegylierter Aromat mit Boronsäureester (**15**) vor. Der Peak bei 560,93 und bei 663,18 war auf die Matrix Dithranol zurückzuführen.



**Abbildung 3-19:** MALDI-TOF-Spektrum von **31** mit Dithranol als Matrix und Dichlormethan als Lösungsmittel.

In Abbildung 3-20 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (**31**) dargestellt. Im aromatischen Bereich (7,00 ppm bis 9,00 ppm) waren breite Peaks aufgrund von Aggregation vorhanden, und es traten Peaks mit Kopplungen auf, die für gelöste Moleküle sprachen. Das heißt, in Lösung sind sowohl Aggregate als auch gelöste Moleküle vorhanden. Um die Aggregate aufzulösen, wurde das Lösungsmittel gewechselt (deutertes Tetrachlorethan) und die Temperatur erhöht (50 °C). Beides brachte keine Verringerung der Aggregation. In der Lösung lagen sowohl Aggregate als auch Unimere vor.



**Abbildung 3-20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **31** in deuteriertem Dichlormethan ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (300 MHz).

Die Linienverbreiterung konnte mit der Relaxationszeit erklärt werden. In den Aggregaten sank die Relaxationszeit, und die Linien verbreiterten sich dadurch. Das Spektrum war mit einem Festkörperspektrum vergleichbar.

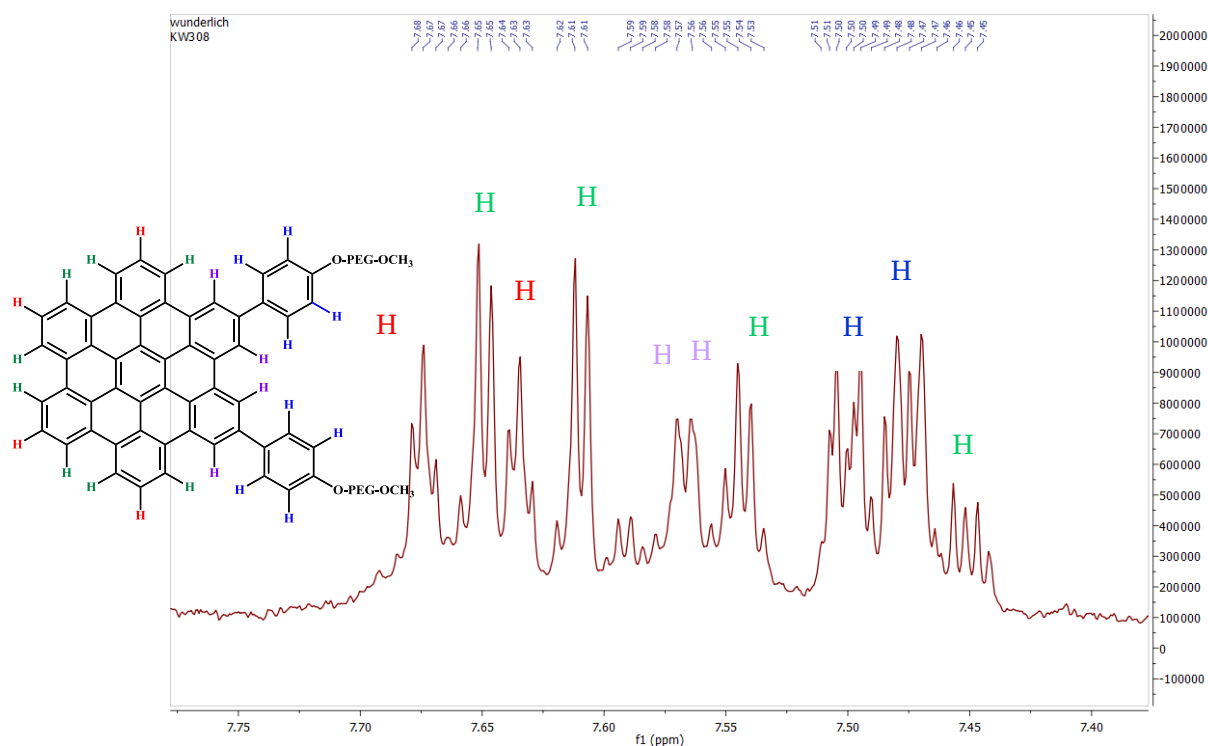
Es wurden zehn Signale im aromatischen Bereich aufgrund der Kopplungen von HBC mit zwei PEG-Ketten erwartet (Tabelle 3-5), die im Spektrum auch gefunden wurden.

**Tabelle 3-5:** Übersicht der Anzahl der Kopplungen und der Intensitäten im  $^1\text{H}$ -NMR von **31**.

| Anzahl der erwarteten Signale von <b>31</b> | Intensität |
|---------------------------------------------|------------|
| 2 Singulett                                 | 2          |
| 4 Dubletts                                  | 2          |
| 2 Dubletts von Dubletts                     | 2          |
| 2 Dubletts                                  | 4          |
| <b>Summe</b>                                | <b>10</b>  |

Im Folgenden werden die einzelnen Peaks den Protonen im HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) zugeordnet. In der Abbildung 3-21 ist der Bereich 7,40 ppm bis 7,75 ppm des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums

von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) vergrößert dargestellt. Man sieht zwei Dubletts von Dubletts (**H**). Diese Peaks bildeten die vier Protonen in *para*-Position im HBC ab (rot). Desweiteren sieht man vier Dubletts (**H**), die den acht Protonen im HBC entsprachen, die in *meta*-Position zueinander stehen (grün). Die zwei Singulets (**H**), die die vier Protonen in *ortho*-Position zu dem Aromaten mit den PEG-Ketten abbildeten (lila). Die zwei Dubletts von Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 7,5 Hz bildeten die acht Protonen in den Aromaten mit den PEG-Ketten (**H**) ab (blau). Man sieht neben dem Bereich, in dem die Kopplungen gut zu erkennen sind, einen Bereich, in dem breite Peaks sind. Für eine quantitative Einführung der PEG-Phenylgruppen, muss das Signalverhältnis zwischen den Protonen im aromatischen Bereich (Abbildung 3-20, roter Kasten) und den Protonen in PEG (Abbildung 3-20, blauer Kasten), das ein Molekulargewicht von 750 g/mol hat, 24 zu 137 betragen. Dieses Verhältnis wurde nach Integration der aromatischen Peaks und der Protonen in PEG im Spektrum wiedergefunden.

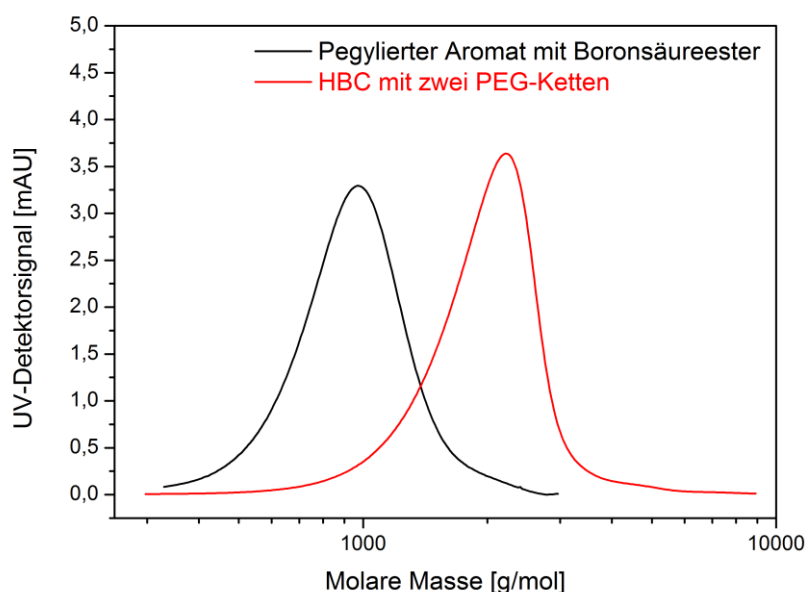


**Abbildung 3-21:** Vergrößerter Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **31** in deuteriertem Dichlormethan (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (300 MHz).

Die starke Tieffeldverschiebung der Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Peaks > 8,00 ppm) kann mit dem aromatischen Ringstrom erklärt werden<sup>29</sup>. Daraus kann gefolgert werden, dass ein Molekül in Lösung eine andere chemische Verschiebung aufgrund des Ringstromeffekts aufweist als ein Molekül, das in einem Aggregat vorliegt<sup>30</sup>.

Anhand des Kopplungsmusters, des Verhältnisses der Protonen aus dem aromatischen Bereich zu den Protonen in PEG und der starken Tieffeldverschiebung der Peaks konnte geschlossen werden, dass das HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) hergestellt wurde. Auf die Ausbeute wurde in dieser Reaktion nicht eingegangen, da immer nur maximal 300 mg auf die Recycling-GPC-Säule gespritzt werden konnten. Es wurden durchschnittlich 70 % bis 80 % Produkt nach der Recycling-GPC erhalten.

Neben der MALDI-TOF-Spektrometrie und der NMR-Spektroskopie wurde auch eine GPC von dem pegylierten Aromat mit einem Boronsäureester (**15**) und dem HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) durchgeführt (Abbildung 3-22, Tabelle 3-6). Aus der GPC-Kurve war erkennbar, dass aufgrund des Molekulargewichts von 1800 g/mol (UV-Detektor) HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) hergestellt worden war. Desweiteren war zu sehen, dass sowohl pegylierter Aromat mit Boronsäureester (**15**) als auch monosubstituiertes HBC entfernt worden waren, da in der GPC-Kurve in diesem Bereich kein Peak auftrat. Die enge Verteilung ( $PDI(UV)=1,11$ ) des pegylierten Aromaten mit Boronsäureester (**15**) stieg nur geringfügig nach der Suzuki-Reaktion an, was auch dafür sprach, dass jedes HBC mit zwei PEG-Ketten funktionalisiert worden ist.

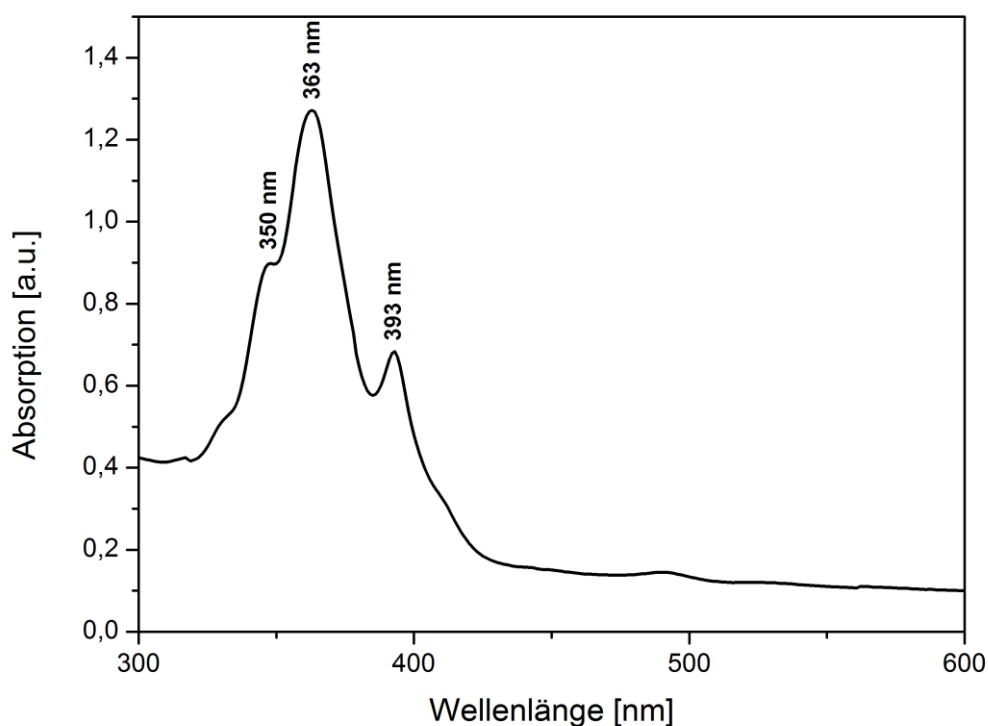


**Abbildung 3-22:** GPC-Kurven des pegylierten Aromaten mit Boronsäureester (**15**) (schwarz) und des HBCs mit zwei PEG-Ketten (**31**) (rot). Bestimmt in DMF mit Poly(ethylenoxid) als Standard. (UV-Detektor).

**Tabelle 3-6:** Molekulargewicht von dem pegylierten Aromaten mit Boronsäureester (**15**) und **31**. <sup>a)</sup> GPC: Bestimmt in DMF mit Poly(ethylenoxid) als Standard. (UV- und RI-Detektor). <sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR: in deuteriertem Dichlormethan unter der Annahme, dass jedes HBC mit zwei PEG-Ketten funktionalisiert wurde und kein freies PEG mehr vorhanden ist.

|                         | $M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | $M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | PDI<br>(GPC) | $M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>( <sup>1</sup> H-NMR) <sup>b)</sup> | DP<br>(theoretisch) | $M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(theoretisch) |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| <b>15</b> (UV-Detektor) | 900                                                 | 1000                                                | 1,11         | 1000                                                                | 18                  | 939                                           |
| <b>15</b> (RI-Detektor) | 850                                                 | 950                                                 | 1,12         | 1000                                                                | 18                  | 939                                           |
| <b>31</b> (UV-Detektor) | 1800                                                | 2050                                                | 1,13         | 2200                                                                | 36                  | 2275                                          |
| <b>31</b> (RI-Detektor) | 1650                                                | 2000                                                | 1,19         | 2200                                                                | 36                  | 2275                                          |

Als vierte Methode zur Charakterisierung des HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) wurde UV-Vis-Spektroskopie in THF durchgeführt. Das UV-Vis-Absorptions-Spektrum zeigte die drei charakteristischen Absorptionsbanden für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Nach der Clar's Nomenklatur<sup>31</sup> werden sie als die *p*-, *β*- und die *β'*-Bande bezeichnet (Abbildung 3-23).



**Abbildung 3-23:** UV-vis-Absorptionsspektrum von **31** in Tetrahydrofuran in Lösung ( $c = 1,2 \cdot 10^{-5}$  mol/l) bei Raumtemperatur.

Anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, der MALDI-TOF-Spektrometrie und der GPC-Kurven kann geschlossen werden, dass HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) rein hergestellt wurde. Diese Verbindung

wurde anschließend in der wässrigen Lösung (Kapitel 3.3) und in der festen Phase (Kapitel 3.4) untersucht und mit dem HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) verglichen.

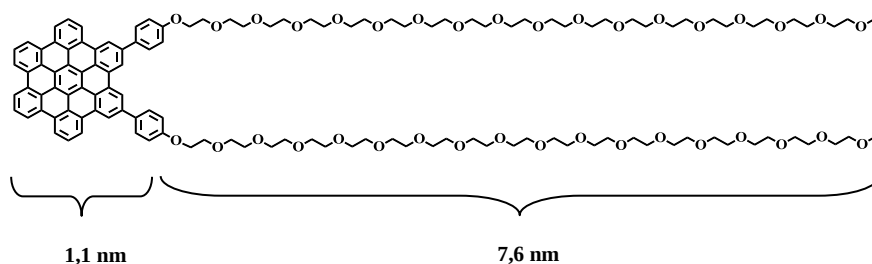
### 3.3 Selbstorganisation in Lösung

Nachdem im Kapitel 3.2 die Synthese und Charakterisierung HBCs mit zwei PEG-Ketten beschrieben wurde, beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit mit der Selbstorganisation dieser Verbindung in Lösung. Die Triebkraft für die Selbstorganisation des HBCs mit zwei PEG-Ketten sind die starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten in den HBCs und die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den PEG-Ketten.

Die komplexe Beziehung zwischen dem Aufbau des Moleküls und der Selbstorganisation wurde mit dynamischer Lichtstreuung und cryo-TEM untersucht. Die Messungen wurden in Wasser durchgeführt, was ein selektives Lösungsmittel für PEG ist. Die Lichtstreu-Experimente wurden in der Polymeranalytik am MPIP gemessen, und die cryo-TEM-Aufnahmen wurden von Herrn Dr. Ingo Lieberwirth durchgeführt.

#### 3.3.1 Cryo-TEM

Um abschätzen zu können, ob einzelne Moleküle, sphärische Mizellen oder große Aggregate vorliegen, wurde zuerst die Konturlänge berechnet. Die Konturlänge von HBC mit zwei PEG-Ketten beträgt 8,7 nm (1,1 nm für HBC und 7,6 nm für PEG) (Abbildung 3-24).

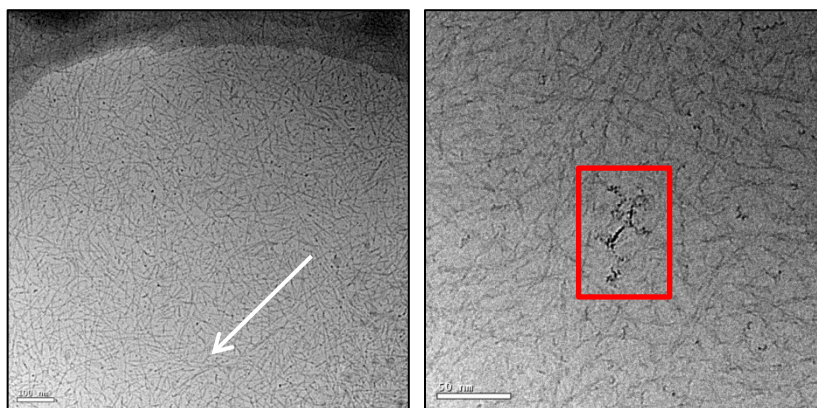


**Abbildung 3-24:** Die Moleküllänge von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) nach dem Corey-Pauling-Koltun-Modell. Die CC-Bindungslänge ( $sp^3$ - $sp^3$ ) beträgt 154 pm, die CO-Bindungslänge ist 143 pm. Die CC-Bindungslänge in Benzol ist 140 pm<sup>32</sup>.

In diesem Modell wird angenommen, dass PEG in gestreckter Form vorliegt. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, bildet PEG in Wasser allerdings einen Knäuel. Damit kann die Länge des Moleküls nur als Näherung betrachtet werden. Die Größe des HBC-Kerns stellt allerdings die Größe, die im TEM gesehen wird, dar, da im TEM die PEG-Ketten nicht abgebildet werden.

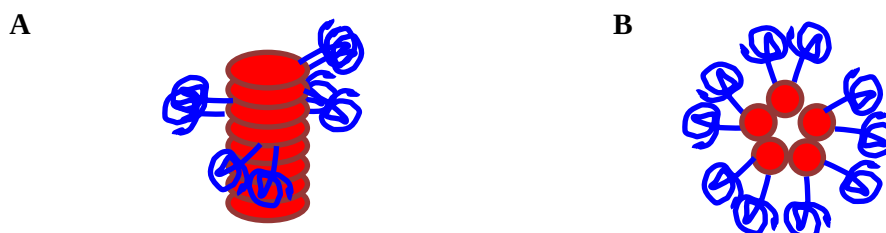
In dieser Arbeit gelang es, cryo-TEM-Aufnahmen von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) in Wasser zu machen.

Es konnten faserartige Strukturen mit einer Länge von mehreren Mikrometern und mit einem Durchmesser von ungefähr 1 nm oder größer in wässriger Lösung visualisiert werden (Abbildung 3-25).



**Abbildung 3-25:** Cryo-TEM-Aufnahmen von **31** in Wasser bei einer Konzentration von 15 g/l.

Anhand des Durchmessers der Fasern wurden folgende Modelle für die Anordnung der HBCs mit zwei PEG-Ketten (**31**) vorgeschlagen (Abbildung 3-26).



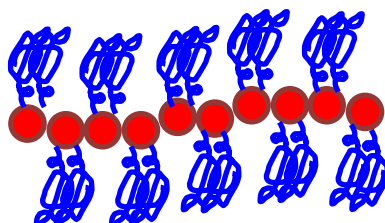
**Abbildung 3-26:** Schematische Darstellung für die Anordnung der HBCs mit zwei PEG-Ketten (**31**) in den Kolumnen. Die roten Scheibchen stellen die HBCs dar und die blauen Linien sind die PEG-Ketten.

In Modell A wurde angenommen, dass der Durchmesser der Fasern 1 nm war. Die HBCs stapelten sich aufgrund der starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu Kolumnen, und die PEG-Ketten wiesen nach außen. Aufgrund der großen Abstoßung der geknäuelten PEG-Ketten sind die HBCs gegeneinander verdreht. Eine Aussage über die Anordnung der PEG-Ketten ist mit den cryo-TEM-Aufnahmen nicht möglich, da die PEG-Ketten nicht sichtbar waren.

Geht man davon aus, dass der Durchmesser der Fasern in den cryo-TEM-Aufnahmen größer als 1 nm war, wurde das Modell B vorgeschlagen werden (Abbildung 3-26), in dem sich mehrere HBCs im Inneren eines Zylinders anordneten und die PEG-Ketten nach außen wiesen. Der Zylinder ist nicht vollkommen starr, sondern flexibel.

Neben den faserförmigen (weißer Pfeil) Strukturen waren auch wenige Fasern zu erkennen, die die Strukturen wie in einer Perlenkette aufwiesen (Abbildung 3-25, roter Kasten). Ein Kettenglied hatte die Größe von ca. 1,0 nm, was der Größe eines unfunktionalisierten HBCs entspricht. Abbildung 3-27

zeigt ein mögliches Modell, wie sich die HBCs mit den zwei PEG-Ketten in der Perlenkettenstruktur anordneten. Strukturen, in denen die Kettenglieder der faserartigen Strukturen zu erkennen waren, wurden in der Literatur selten beschrieben. Diese Strukturen traten auf, wenn das System kinetisch gehemmt war. Kinetisch gehemmte wurmförmliche Strukturen wurden in der Literatur von Perylendiimid-PEG-Derivaten und von scheibenähnlichen Blockcopolymeren beschrieben<sup>33,34</sup>.



**Abbildung 3-27:** Schematische Darstellung für die Anordnung der HBCs mit den PEG-Ketten (**31**) in der Perlenkettenstruktur. Die roten Kreise stellen die HBCs dar und die blauen Linien sind die PEG-Ketten.

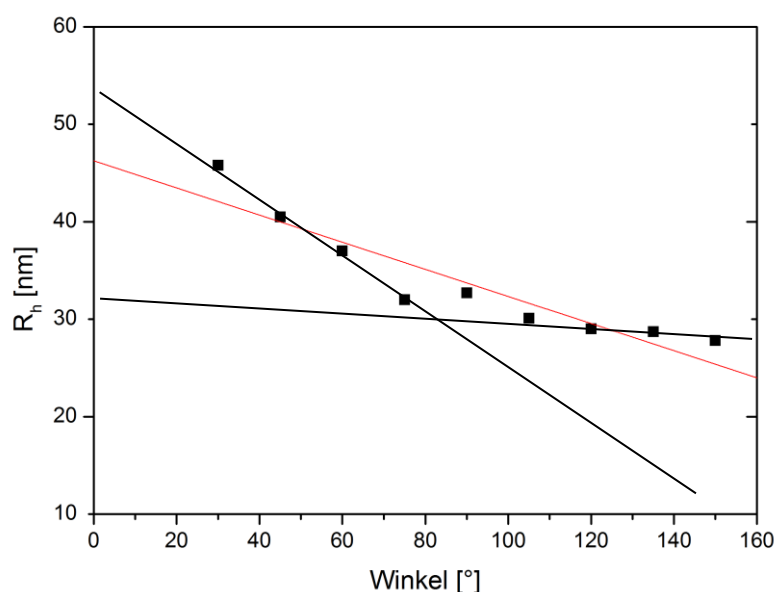
Neben den faserförmigen Strukturen waren noch 5 - 6 nm große sphärische Strukturen zu sehen. Ob diese sphärischen Strukturen Artefakte oder sphärische Mizellen waren, wurde mit Lichtstreu-Experimenten im nächsten Kapitel geklärt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich HBCs mit sechs Alkyl- oder TEG-Ketten in Lösung zu Kolumnen anordnen<sup>3</sup>. Mit wenigen Ausnahmen gilt die Regel, dass mehr als drei Alkylketten am aromatischen Kern benötigt werden, damit sich Kolumnen ausbilden (*unwrapping Konzept*). Eine Ausnahme stellt beispielsweise das HBC mit drei Alkoxyketten dar, das auch Kolumnen ausbildet, obwohl es nur drei Alkoxyketten hat<sup>5</sup>. In HBC mit zwei PEG-Ketten sind keine Alkylketten und nur zwei PEG-Ketten vorhanden, und trotzdem bildeten sich Kolumnen aus. Dieses HBC mit zwei PEG-Ketten stellt eine weitere Ausnahme dar. Neben den Kolumnen lagen noch einige Fasern mit einer Perlenkettenstruktur vor, was für kinetische Hemmung und ein Nicht-Gleichgewicht sprach.

### 3.3.2 Lichtstreuung

Neben den cryo-TEM-Aufnahmen wurden auch Lichtstreu-Experimente bei einer Konzentration von 15 g/l durchgeführt. Es wurde die gleiche Konzentration verwendet, wie bei den Lichtstreuexperimenten von HPB mit zwei-PEG-Ketten (**1**). Aufgrund der deutlich höheren Viskosität der Probe als bei HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) waren die Lichtstreuexperimente bei dem HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) nicht auswertbar, da bei den Modellen von einer unendlich verdünnten Lösung ausgegangen wird. Die Lichtstreuexperimente wurden bei einer zehnmal niedrigeren Konzentration wiederholt. Es lag entweder eine Population mit einem hydrodynamischen Radius von 46 nm (rote Gerade) oder zwei Populationen mit einem hydrodynamischen Radius von 33 nm und 53 nm (schwarze Geraden) vor (Abbildung 3-28). Aber es waren keine kleinen Objekte mit einer Größe von 5 – 6 nm in der Lösung vorhanden, woraus geschlossen werden konnte, dass die sphärischen Objekte

im cryo-TEM Artefakte waren und sich in wässriger Lösung nur Kolumnen aus HBCs mit zwei PEG-Ketten (**31**) bildeten.



**Abbildung 3-28:** DLS von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) in Wasser.

Bei Kombination der Lichtstreuexperimente und der cryo-TEM-Aufnahmen kann geschlossen werden, dass HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) faserförmige Strukturen bildet. Zum einen bilden sich Fasern mit Kolumnen und zum anderen bilden sich Fasern mit einer Perlenkettenstruktur aus. Die Perlenkettenstruktur ist ein Hinweis darauf, dass die Strukturen in einem Nicht-Gleichgewicht liegen.

### 3.3.3 Vergleich der Selbstorganisation in Lösung von **1** und **31**

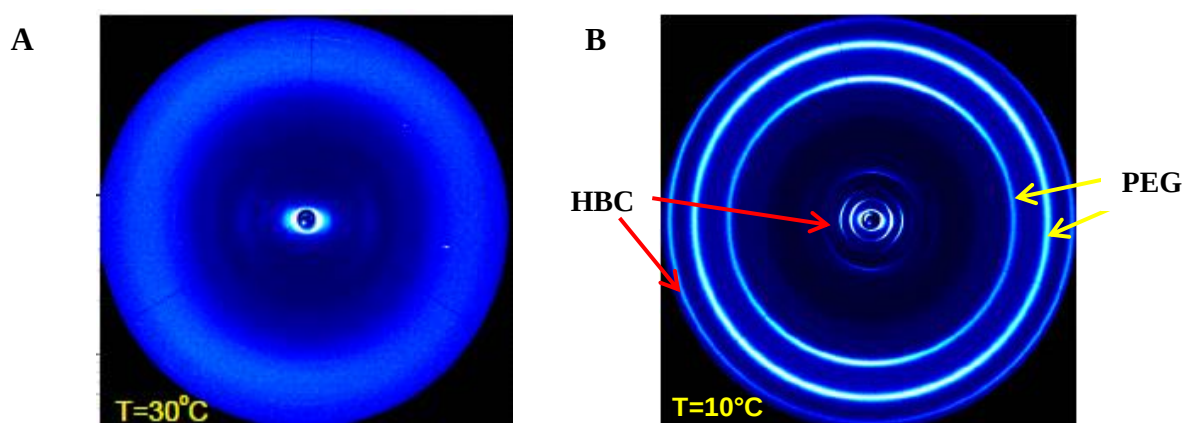
HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) und HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) bilden beide wurmförmliche Strukturen ins Wasser aus. HBC bildet faserförmige Strukturen, in denen sich die HBCs zu Kolumnen anordnen. Daneben liegen im Gegensatz zu HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) noch Fasern vor, in denen sich die HBC wie in einer Perlenkette aneinanderreihen. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Strukturen auftreten, wenn das System kinetisch gehemmt ist und keine thermodynamische Kontrolle vorhanden ist<sup>33,34</sup>. Im Vergleich dazu wurden bei HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) keine kettenförmigen Strukturen aufgenommen, was dafür sprach, dass HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) im Gleichgewicht und HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) im Nicht-Gleichgewicht liegt. Desweiteren waren die wurmförmlichen Strukturen im cryo-TEM bei HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) dicker, woraus geschlossen wurde, damit mehrere HPBs in einer Schicht lagen. Die Bildung von Bündeln aus Hydrogelfasern wurde bei HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) nicht beobachtet.

### 3.4 Selbstorganisation in der festen Phase

In Kapitel 1 und 2 wurde bereits auf Lithium-Ionen-Batterien und neue Elektrolyte, um deren Energiedichte und die Lebensdauer zu erhöhen, eingegangen. HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) stellt eine neue Verbindung dar, die Anwendung als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien finden kann. Deshalb soll zuerst die Anordnung des HBC-PEG-Derivats in der festen Phase untersucht werden. Dabei wird erwartet, dass aufgrund der starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den HBCs eine größere Ordnung als bei den HPB-PEG-Derivaten (**1** - **3**) auftreten wird.

#### 3.4.1 2D-WAXS

Für die WAXS-Messungen (Wide-Angle X-ray Scattering) wurden Fasern extrudiert. Die Röntgenstrahlung wurde senkrecht zu den Fasern eingestrahlt. Die Fasern wurden zuerst erwärmt, abkühlen gelassen und dann bei 30 °C bzw. 10 °C gemessen. Mittels WAXS (Abbildung 3-29) wurde dabei festgestellt, dass sowohl bei 10 °C als auch bei 30 °C eine lamellare Struktur vorlag (Abbildung 3-30).

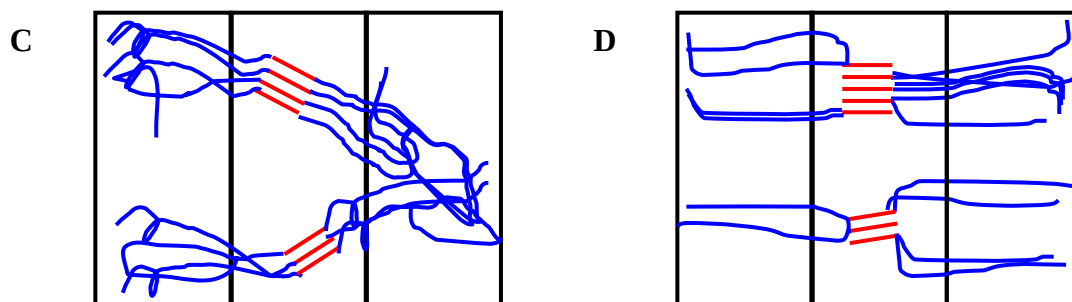


**Abbildung 3-29:** 2D-WAXS-Diffraktogramm von Verbindung **31**. **A:** Nach dem Abkühlen auf 30 °C. **B:** Nach dem Abkühlen auf 10 °C

Bei Abkühlen auf 10 °C kristallisierte PEG und die HBCs orientierten sich (Abbildung 3-30, rechts), was sich in einer Vergrößerung der Anzahl der Reflexe bei 10 °C äußerte. Der äußere Ring und die inneren Reflexe sind auf das HBC zurückzuführen. Wie von HBC mit sechs Dodecylketten her bekannt ist, rühren die Reflexe auf der vertikalen (meridionalen) Achse des Diffraktogramms von den intrakolumnaren Stacks der HBCs her. Bei den inneren Ringen im Diffraktogramm bei 10 °C sieht man schwach die vertikalen Reflexe. Die horizontalen Reflexe sind bei 10 °C deutlich zu erkennen. Sie geben über die interkolumnare Anordnung der HBCs Aufschluss.

Aus den beiden inneren Ringen kann geschlossen werden, dass PEG kristallin ist und PEG in einer monoklinen Elementarzelle angeordnet ist. Damit eine möglichst geringe Abstoßung der PEG-Ketten

zwischen den einzelnen HBCs in einer Kolumne auftritt, sind die einzelnen HBCs helikal gegeneinander verdreht.



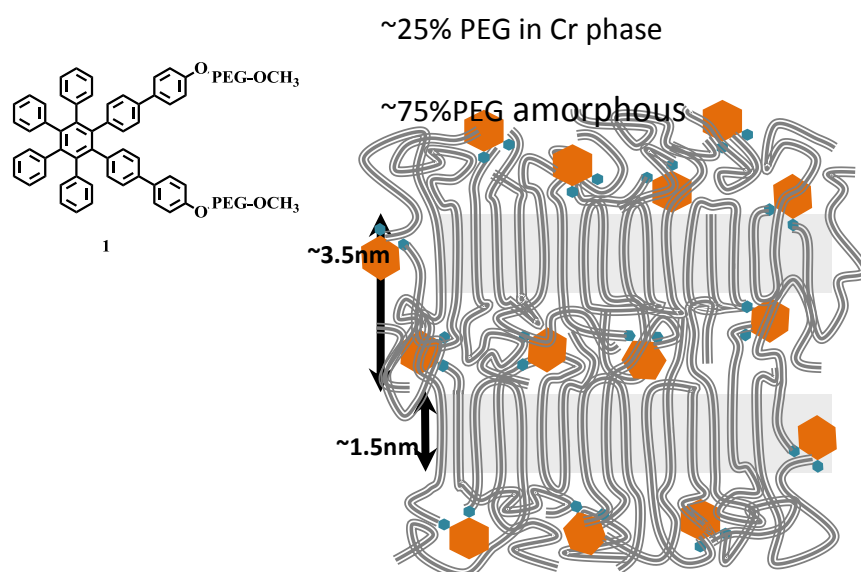
**Abbildung 3-30:** Schema für die Anordnung von **31** in der festen Phase nach dem Heizen und Abkühlenlassen auf 30°C (**C**) und nach dem Heizen und Abkühlenlassen auf 10°C (**D**).

In der festen Phase gilt das *unwrapping Konzept*. Es bilden sich zwar noch Kolumnen, aber sie sind deutlich kürzer als bei HBC mit sechs Dodecylketten. Die Kolumnen bestehen aus durchschnittlich fünf HBCs.

Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie wird von Dr. Hansen am MPIP die Dynamik von HBC mit PEG-Ketten derzeit untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die einzelnen HBCs mit sechs Dodecylketten in den Kolumnen drehen, wie durch Kombination von Festkörper-NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung festgestellt wurde<sup>35</sup>.

### 3.4.2 Vergleich der Ergebnisse in der festen Phase von **31** mit **1**

In Kapitel 2.5 wurde die Anordnung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) in der festen Phase untersucht. Basierend auf den WAXS-Peaks ( $d \sim 3.5$  nm) im niedrigeren  $q$ -Bereich für HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) wurde das in Abbildung 3-31 gezeigte Modell vorgeschlagen.



**Abbildung 3-31:** Schematische Darstellung der Anordnung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) in der festen Phase.

Im Vergleich zu HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) zeigte HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) deutlich weniger Ordnung. PEG kristallisierte auch. Aber die HPBs stapelten sich nicht vor der Kristallisation. Außerdem orientierten sich die HBCs bei der Kristallisation nicht.

**Tabelle 3-7:** Vergleich der Anordnung von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) und HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) in der festen Phase.

| In der festen Phase (3.5) | HPB mit zwei PEG-Ketten ( <b>1</b> )                                                                       | HBC mit zwei PEG-Ketten ( <b>31</b> )                                                                                                                                                                   |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DSC                       | Schmelzpunkt und Glaspunkt um 5 °C höher als bei <b>2</b> .                                                | -                                                                                                                                                                                                       |
| MAXS                      | Lamellare Orientierung<br>Kristallisation von PEG<br><br>Geringere Ordnung als bei HPB mit zwei PEG-Ketten | Periodisch lamellare Struktur<br>Kristallisation unterhalb von 10 °C:<br>Kristallisation von PEG<br>Orientierung der HBCs während der Kristallisation<br>Höhere Ordnung als bei HPB mit zwei PEG-Ketten |

Wie erwartet sind für die hohe Ordnung in der festen Phase von HBC mit zwei PEG-Ketten die starken  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen entscheidend. Im Gegensatz zu HBC mit sechs Dodecylphenylgruppen werden bei HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) deutlich kürzere Kolumnen erhalten<sup>36</sup>. Bei HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) bilden sich anders als bei beispielsweise HPB mit sechs Phosphonsäuregruppen<sup>37</sup> aus. Daraus kann geschlossen werden, dass die PEG-Ketten die Kolumnenbildung von HPB und HBC stören.

### 3.5 Literaturverzeichnis

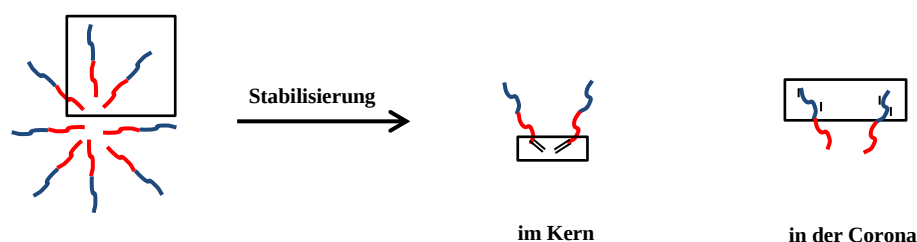
- <sup>1</sup> C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
- <sup>2</sup> J. Wu, W. Pisula, K. Müllen *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- <sup>3</sup> J. S. Wu, J. X. Li, U. Kolb, K. Müllen *Chem. Commun.* **2006**, 48.
- <sup>4</sup> M. Lee, J. W. Kim, S. Peleshanko, K. Larson, Y. S. Yoo, D. Vaknin, S. Markutsya, V. V. Tsukruk *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121.
- <sup>5</sup> Z. Wang, M. D. Watson, J. Wu, K. Müllen *Chem. Commun.* **2004**, 336.
- <sup>6</sup> L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie *Science* **2001**, *293*, 1119.
- <sup>7</sup> F. Carver, C. A. Hunter, D. J. Livingstone, J. F. Cabe, E. M. Seward *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 2848.
- <sup>8</sup> X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Wu, L. Zhi, S. DeFeyter, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4439.
- <sup>9</sup> J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida *Science* **2004**, *304*, 1481.
- <sup>10</sup> W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10801.
- <sup>11</sup> L. Zhang, A. Eisenberg *Science* **1995**, *268*, 1728.
- <sup>12</sup> S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, K. Amstutz *Science* **1997**, *276*, 384.
- <sup>13</sup> J. M. Schnur *Science* **1993**, *262*, 1669.
- <sup>14</sup> R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh *Nature* **1999**, *399*, 566.
- <sup>15</sup> L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474.
- <sup>16</sup> P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002.
- <sup>17</sup> P. Rempala, J. Kroulík, B. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067.
- <sup>18</sup> M. Di Stefano, F. Negri, P. Carbone, K. Müllen *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 85.
- <sup>19</sup> X. Dou: Synthesis of Hexa-peri-hexabenzocoronenes – from Building Blocks to Functional Materials Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2008.
- <sup>20</sup> W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9434.
- <sup>21</sup> L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474.
- <sup>22</sup> B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279.
- <sup>23</sup> M. Wasserfallen: Synthetical Engineering of Supramolecular Properties of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2006.
- <sup>24</sup> C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879.

- <sup>25</sup> S. Milosevich, K. Saichek, L. Hinchey, W. B. England, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1088.
- <sup>26</sup> D. J. Jones, B. Purushothaman, S. Ji, A. B. Holmes, W. W. H. Wong *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8066.
- <sup>27</sup> J. Wu, M. Baumgarten, M.G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5331.
- <sup>28</sup> J. Nierle, D. Barth, D. Kuck *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867.
- <sup>29</sup> H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie Eine Einführung* – Weinheim; Basel (Schweiz); Cambridge; New York, Y: VCH, 1988, S. 39.
- <sup>30</sup> C. A. Hunter, J. K. M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- <sup>31</sup> E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*. Academic: New York, **1964**.
- <sup>32</sup> M. A. Fox, J. K. Whitesell **1995.**, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen*. Springer.
- <sup>33</sup> J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966.
- <sup>34</sup> S. Jain, F. S. Bates *Macromolecules* **2004**, *37*, 1511.
- <sup>35</sup> I. Fischbach, T. Pakula, P. Minkin, A. Fechtenkötter, K. Müllen, H. W. Spiess *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408.
- <sup>36</sup> A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Muellen, H. W. Spiess *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039.
- <sup>37</sup> L. Jiménez-García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.

## 4. Vorvernetzung in den Mizellen aus HPB und PEG

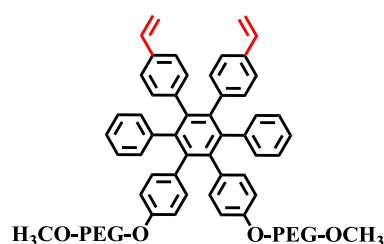
### 4.1 Einleitung

Nachdem bekannt ist, wie sich die Amphiphile aus HPB/HBC und PEG zu Überstrukturen anordnen, wird in diesem Kapitel gezeigt, wie die Mizellen aus HPB und PEG stabilisiert werden können. In der Literatur sind zwei Strategien beschrieben, wie Mizellen stabilisiert werden können: Sie können entweder im Kern<sup>1,2</sup> oder in der Corona vernetzt werden (Abbildung 4-1)<sup>3</sup>.



**Abbildung 4-1:** Schema für die Stabilisierung im Kern oder in der Corona. **Links:** Darstellung der Mizelle. **Rechts:** Vergrößerter Ausschnitt aus der Mizelle<sup>3</sup>.

In dieser Arbeit sollen die Mizellen im Kern durch Einführen von CC-Doppelbindungen in HPB mit PEG-Ketten und darauffolgende Polymerisation in Wasser stabilisiert werden (Abbildung 4-2).



**Abbildung 4-2:** Strukturformel von einem mit zwei CC-Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB.

Im Inneren der Mizelle gibt es grundsätzlich vier verschiedene Möglichkeiten, um die Mizellen zu stabilisieren:

- Freie radikalische Polymerisation mit einem Initiator (z. B. AIBN) in Lösung.
- Acyclische **Dienmetathese**-Polymerisation (ADMET) auf der Oberfläche<sup>4</sup>.
- Thermische Polymerisation der CC-Doppelbindung auf der Oberfläche.
- Plasma-Polymerisation auf der Oberfläche.

Bei einer CC-Doppelbindung würden bei der thermischen Polymerisation und der freien radikalischen Polymerisation nur lange, lösliche Polymere aus HPB mit PEG erhalten werden, wohingegen sich bei

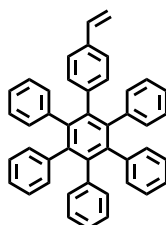
zwei CC-Doppelbindungen Polymernetzwerke im Inneren der Mizelle bilden. Durch diese Vernetzung besteht im System keine Dynamik mehr und die Mizellen verändern sich nicht mehr.

## 4.2 Synthese von einem mit zwei CC-Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB

### 4.2.1 Stand der Literatur

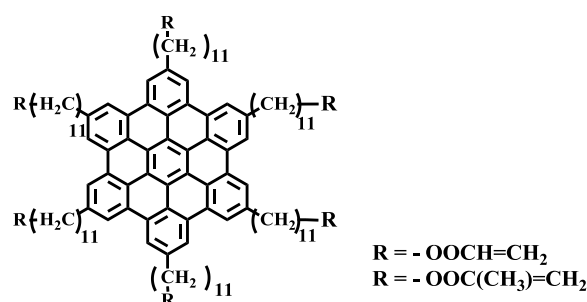
Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie bisher in der Literatur eine CC-Doppelbindung in Hexaphenylbenzol eingeführt worden ist. Anhand dieser Beispiele soll dann auch Hexaphenylbenzol in dieser Arbeit mit zwei CC-Doppelbindungen funktionalisiert werden.

Hexaphenylbenzol mit einer CC-Doppelbindung wurde über eine Stille-Reaktion mit Tributylvinylstannan hergestellt (Abbildung 4-3)<sup>5</sup>.



**Abbildung 4-3:** Strukturformel von Hexaphenylbenzol mit einer CC-Doppelbindung<sup>5</sup>.

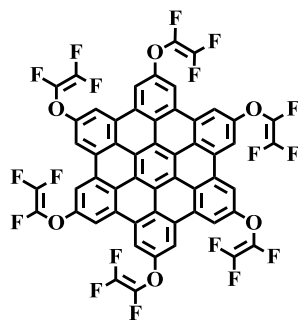
Außerdem wurde HBC mit einer. Acryloyl- bzw. Methacryloylgruppe funktionalisiert (Abbildung 4-4)<sup>6</sup>.



**Abbildung 4-4:** Strukturformel von HBC mit Acryloyl- bzw. Methacryloylgruppe<sup>6</sup>.

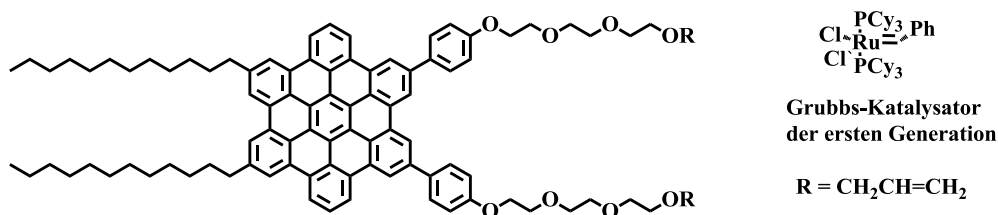
Thermische Polymerisation der HBCs mit den polymerisierbaren Gruppen führte zu einem Netzwerk aus HBCs.

Desweiteren wurde Trifluorethylen in HBC eingeführt (Abbildung 4-5)<sup>7</sup>. Es wurden Netzwerke aus HBCs, die über Perfluorocyclobutyl-Gruppen verbunden waren, hergestellt.



**Abbildung 4-5:** Strukturformel von Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen mit Trifluorethylengruppen<sup>7</sup>.

Auch *Aida et al.* funktionalisierten das HBC mit zwei Triethylenglykoleinheiten und zwei Dodecylketten am Kettenende von den Triethylenglykoleinheiten mit CC-Doppelbindungen (Abbildung 4-6)<sup>8</sup>. Die Nanoröhrchen aus Kohlenstoff, die aus dem HBC mit TEG-Ketten und den Dodecylketten erhalten wurden, wurden über ROMP (Ring opening metathesis polymerization) mit dem *Grubbs*-Katalysator erster Generation stabilisiert.



**Abbildung 4-6:** Strukturformel von Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen mit zwei Dodecylketten und zwei Triethylenglykoleinheiten endfunktionalisiert mit einer Allylgruppe<sup>8</sup>.

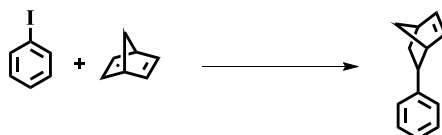
In dieser Arbeit sollen die Mizellen im Kern durch Einführen von CC-Doppelbindungen in HPB mit PEG-Ketten und darauffolgende Polymerisation in Wasser stabilisiert werden (Abbildung 4-2).

#### 4.2.2 Synthesen zur Einführung der CC-Doppelbindungen

Als polymerisierbare Gruppen wurde versucht Norbornen an einen Aromaten zu koppeln (4.2.3). Außerdem wurden Experimente zu der Suzuki-Reaktion von 4-Vinylphenylboronsäure und einem mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB gemacht (4.2.4). CC-Doppelbindungen wurden durch Stille-Reaktion in 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (22) und in ein mit zwei Bromid-Gruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB eingeführt (4.2.5).

### 4.2.3 Einführung von Norbornen

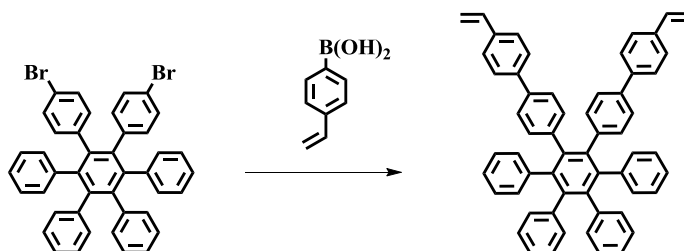
Als Testreaktion für die Einführung von Norbornen wurde Norbornadien mit Iodobenzol umgesetzt (Abbildung 4-7)<sup>9,10</sup>. Die Hydroarylierung schlug bei Anwenden von zwei verschiedenen Syntheseprotokollen fehl. In beiden Fällen wurde ein Palladiumkatalysator in DMF verwendet.



**Abbildung 4-7:** Schema für die Testreaktion von Iodobenzol mit Norbornadien.

### 4.2.4 Einführung von Styrol in HPB mit einer Suzuki-Reaktion

Da die Testreaktionen, um Norbornen in Hexaphenylbenzol einzuführen (Abbildung 4-8), scheiterten, soll nun Styrol in HPB eingeführt werden. Diese Testreaktion soll anschließend für die Einführung von zwei CC-Doppelbindungen in das mit zwei Bromid-Gruppen und zwei PEG-Ketten substituierte HPB verwendet werden. Die Doppelbindungen sollen zur Stabilisierung der Mizellen dienen.



22

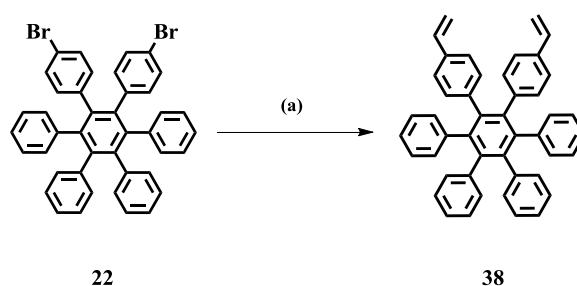
**Abbildung 4-8:** Schema für die Testreaktion von 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (22) mit 4-Vinylphenylboronsäure.

Eine Testreaktion, um Styrol in ein zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB einzuführen, war die Reaktion von 4-Vinylphenylboronsäure mit 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (22) nach der Versuchsvorschrift für Suzuki-Reaktionen in DMF mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und DABCO als Liganden<sup>11</sup>. Die Ausbeute der Reaktion lag unter 10 %.

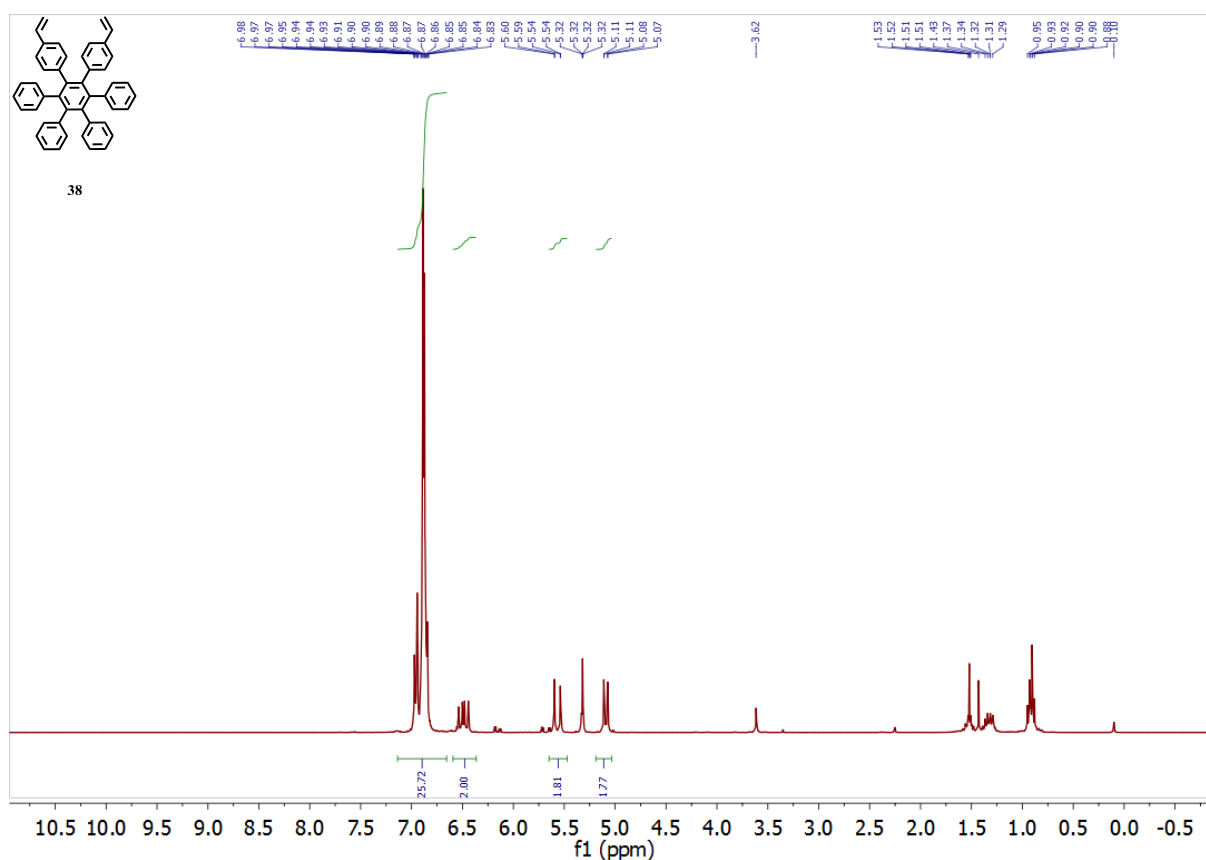
### 4.2.5 Einführung von CC-Doppelbindungen in HPB über eine Stille-Reaktion

Eine Testreaktion wurde durchgeführt, ob es möglich ist CC-Doppelbindungen in HPB einzuführen (Abbildung 4-9). Dafür wurde 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (22) mit

Tributylvinylstannan umgesetzt. Unter ähnlichen Bedingungen, wie in der Literatur beschrieben (Abbildung 4-3), wurde 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) mit zwei CC-Doppelbindungen funktionalisiert<sup>5</sup>. Das Verhältnis der aromatischen Protonen (28) zu den Vinyl-Protonen (6) stimmte mit dem erwarteten Wert (28/6) überein. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Einführung der CC-Doppelbindungen erfolgreich war (Abbildung 4-10). Eine weitere Bestätigung dafür, dass das Produkt (**38**) hergestellt wurde, war die FD-Masse, die exakt mit dem berechneten Wert übereinstimmte.

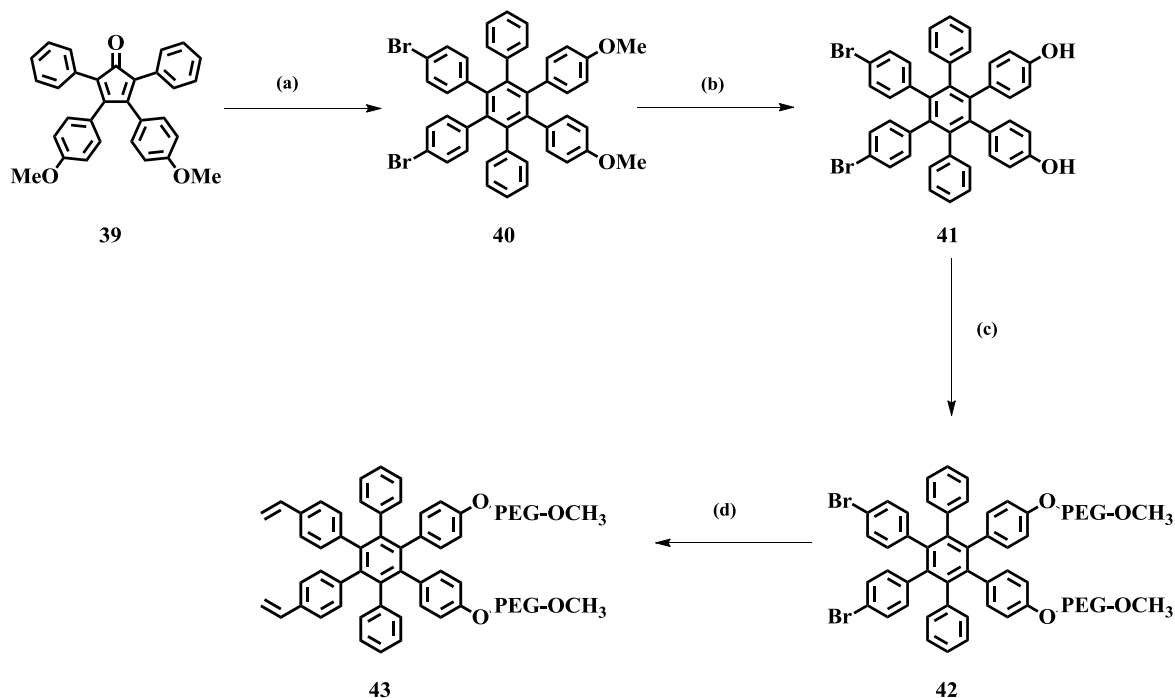


**Abbildung 4-9:** Synthese von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-4,4''-divinyl-1,1':2',1''-terphenyl (**38**). (a)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , Tributylvinylstannan, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Toluol, 125 °C, 5h, 80 %.



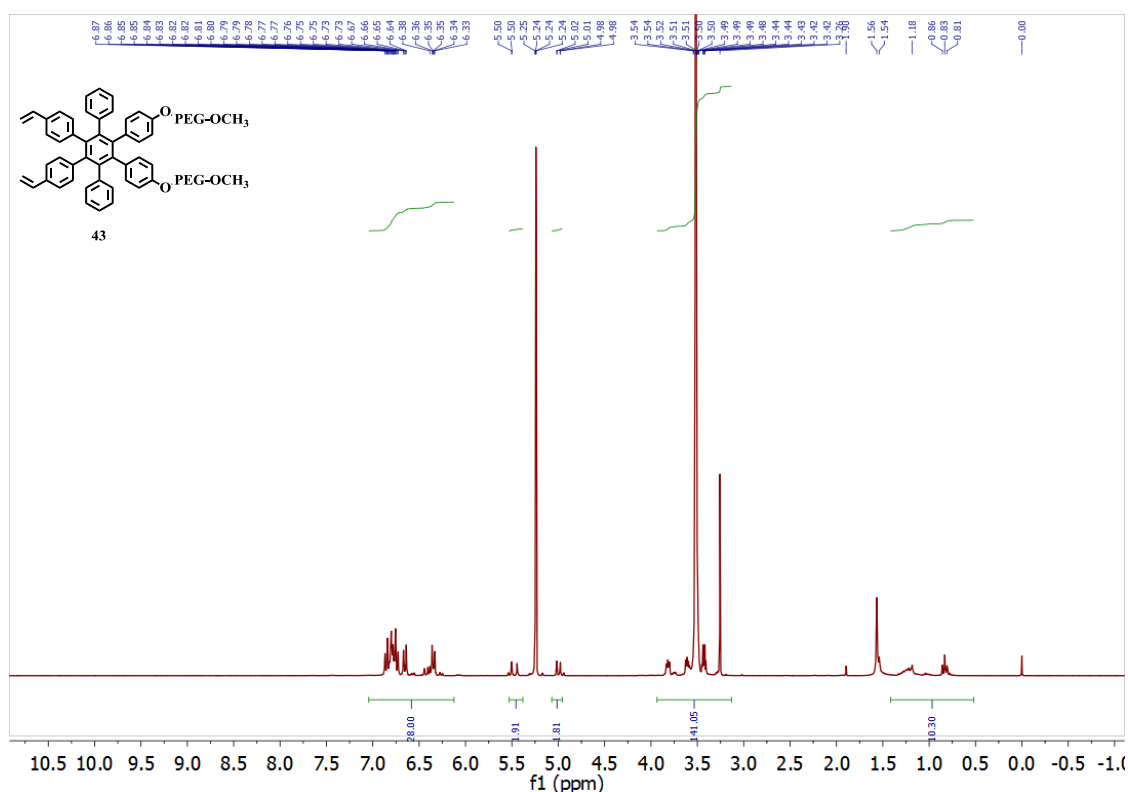
**Abbildung 4-10:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz) von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-4,4''-divinyl-1,1':2',1''-terphenyl (**38**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Unter Verwendung von 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**39**) und 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin (**16**) kann 4,4''-Dibromo-4',5'-bis(4-methoxyphenyl)-3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**40**) über eine Diels-Alder-Reaktion hergestellt werden. Bei der Diels-Alder-Reaktion bildet sich ein gewinkeltes Intermediat, das nach CO-Abspaltung zu dem gewünschten Hexaphenylbenzol mit zwei Brom-Atomen und zwei Methoxy-Gruppen (**40**) in einer Ausbeute von 73 % führte<sup>12</sup> (Mechanismus s. Kapitel 2.2). Nach der Entschützung der Methoxygruppen mit Bortribromid in Dichlormethan wurde das Produkt (**41**) in einer Ausbeute von 93 % erhalten (Mechanismus s. Kapitel 2.2). Nach der Pegylierung erfolgte die Stille-Reaktion in Toluol (Abbildung 4-11).



**Abbildung 4-11:** Synthese von dem mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituiertem HPB (**43**). (a) 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin, Diphenylether, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h (73 %); (b) BBr<sub>3</sub>, Dichlormethan, 0 °C auf RT, 18h (93 %); (c) CH<sub>3</sub>O-PEG-Br, KOH, THF, Rückfluss, 18h; (d) Tributylvinylstannan, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Toluol, 125 °C, 5h.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren die Protonen der CC-Doppelbindung zu sehen (Abbildung 4-12).



**Abbildung 4-12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von dem mit zwei CC-Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (**43**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Auch mittels MALDI-TOF-Spektrometrie wurde das erwartete Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) der Verbindung (**43**) erhalten.

### 4.3 Vorvernetzung in den Mizellen

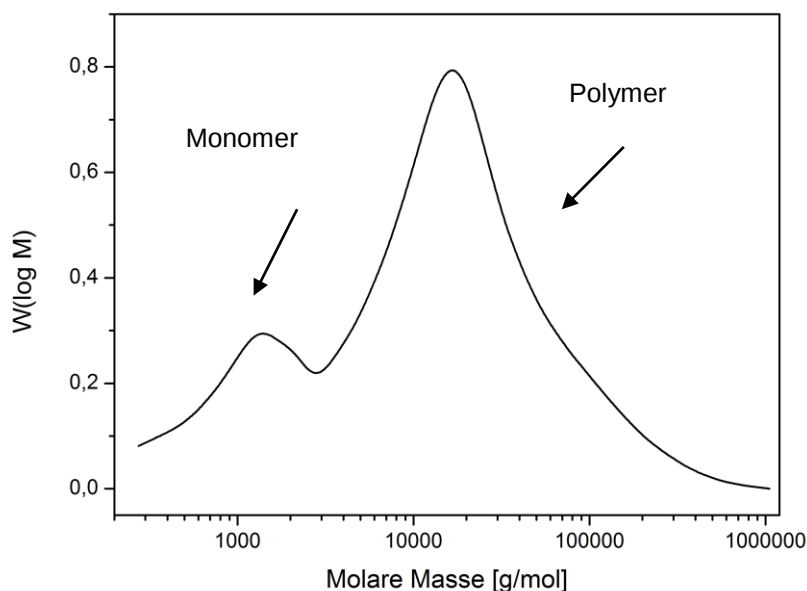
Das mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituierte HPB (**43**) wurde in THF, einem Lösungsmittel für HPB und PEG. Danach wurde Wasser langsam zugetropft. Die Emulsion wurde dialysiert, um THF zu entfernen. Der Initiator AIBN wurde hinzugefügt, um die freie radikalische Polymerisation zu starten. Mittels DLS und SEM wurden die Partikel sowohl vor der Polymerisation als auch nach der Polymerisation charakterisiert. DLS und SEM nach der Polymerisation war nicht auswertbar.

Die Reaktionsbedingungen, um die Mizellen im Kern zu polymerisieren, wurden nach diesem Versuch optimiert:

Es stellte sich die Frage, ob zu wenig Wasser hinzugefügt wurde (50 mg **43** in 0,76 g Wasser). Deshalb wurde im nächsten Versuch mehr Wasser hinzugegeben. Außerdem wurde AIBN, was nicht in Wasser löslich ist, in Dichlormethan gelöst.

Das mit zwei PEG-Ketten und zwei Doppelbindungen substituierte HPB (**43**) wurde in THF gelöst. Wasser wurde zugetropft (44 mg in 5,8 g Wasser). Danach wurde THF destillativ entfernt. AIBN, das in Dichlormethan gelöst war, wurde zugegeben. Um Dichlormethan zu entfernen, wurde es für zwei

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die freie radikalische Polymerisation bei 60 °C durchgeführt.



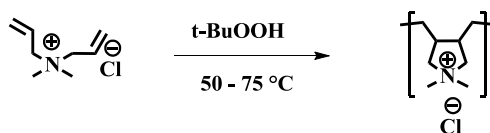
**Abbildung 4-13:** GPC-Kurven von dem mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituierte HPB (**43**) nach der Polymerisation. Bestimmt in DMF mit Poly(ethylenoxid) als Standard. (UV-Detektor).

Die Polymerisation ergab lösliche Polymere. Es wurde erwartet, dass es aufgrund der zwei CC-Doppelbindungen zu unlöslichen Polymernetzwerken kommt.

**Tabelle 4-1:** GPC-Daten von dem mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituierte HPB nach der Polymerisation. Bestimmt in DMF mit Poly(ethylenoxid) als Standard. (UV-Detektor).

|                              | $M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | $M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(GPC) <sup>a)</sup> | PDI<br>(GPC) | DP<br>(theoretisch) | $M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]<br>(theoretisch) |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------|---------------------|-----------------------------------------------|
| <b>43</b> (UV-Detektor)      | 900                                                 | 1250                                                | 1,40         | 36                  | 2231                                          |
| <b>43</b> (RI-Detektor)      | 800                                                 | 1225                                                | 1,55         | -                   | -                                             |
| Polymerisation (UV-Detektor) | 13050                                               | 37700                                               | 2,88         | -                   | -                                             |
| Polymerisation (RI-Detektor) | 12350                                               | 50800                                               | 4,12         | -                   | -                                             |

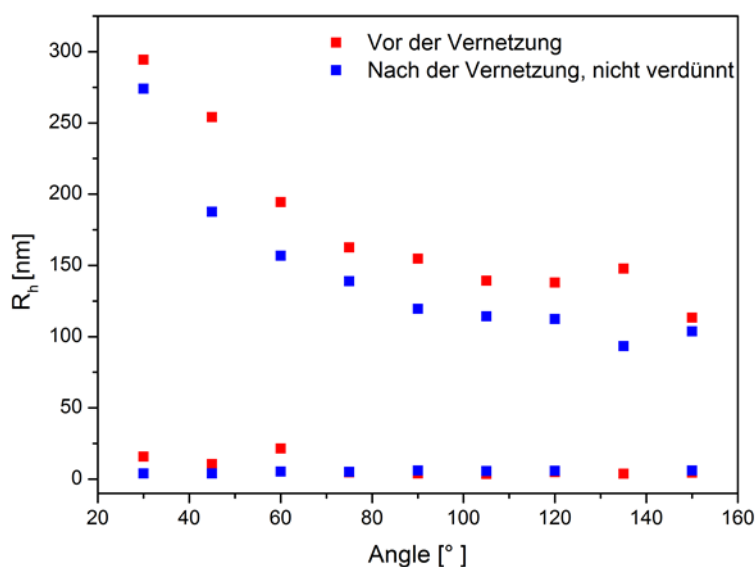
Eine Erklärung dafür, warum sich keine unlöslichen Polymernetzwerke gebildet haben, wurde mit der Polymerisation von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) erklärt. DADMAC enthält auch zwei CC-Doppelbindungen. Die radikalische Polymerisation von DADMAC führt auch zu löslichen Polymeren<sup>13</sup> (Abbildung 4-14).



**Abbildung 4-14:** Reaktionsschema für die radikalische Polymerisation von DADMAC<sup>13</sup>.

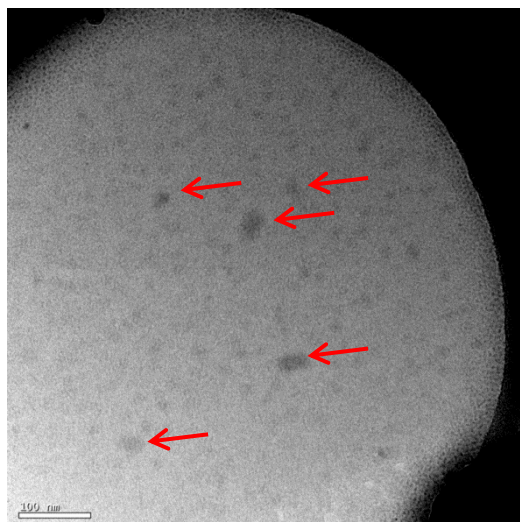
Mittels GPC wurde die molare Masse von dem mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituierte HPB nach der Polymerisation bestimmt. Im UV-Detektor war  $M_n$  13050 g/mol und  $M_w$  37700 g/mol. Im RI-Detektor betrug  $M_n$  12350 g/mol und  $M_w$  50800 g/mol. Die Werte sind allerdings nur relativ zum Standard PEO gemessen worden.

Die DLS-Daten zeigten, dass wie bei HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) zwei Populationen auftraten (Abbildung 4-15). Eine kleine Population mit einem Radius von 4 nm, und eine große Population lag sowohl vor der Vernetzung als auch nach der Vernetzung vor. Das heißt, es kam nicht zu einer Koagulation der Mizellen während der Polymerisation.



**Abbildung 4-15:** DLS von mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituiertem HPB nach der Polymerisation. Bestimmt in DMF mit Poly(ethylenoxid) als Standard. (UV-Detektor).

Es waren große sphärische Partikel im Cryo-TEM zu erkennen (Abbildung 4-16).



**Abbildung 4-16:** Cryo-TEM-Aufnahmen nach der Polymerisation. Die Pfeile zeigen einige sphärische Partikel.

#### 4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein mit zwei PEG-Ketten und zwei CC-Doppelbindungen substituiertes HPB (43) in einer freien radikalischen Polymerisation mit AIBN polymerisiert. Mittels cryo-TEM und Lichtstreu-Experimenten wurde festgestellt, dass sphärische Partikel hergestellt wurden, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation wurden optimiert, damit es nicht zu einer Koagulation der Partikel kam. Es wurde erwartet, dass sich aufgrund der Vernetzungsreaktionen unlösliche Partikel bilden. Auf diese Weise sollten die Mizellen stabilisiert werden. Der Grund für die Bildung von löslichen Partikeln ist unklar. Der genaue Mechanismus wird derzeit untersucht. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass sich lange Stränge aus HPBs bilden. Der Mechanismus könnte der radikalischen Polymerisation von DADMAC<sup>13</sup> entsprechen.

## 4.5 Literaturverzeichnis

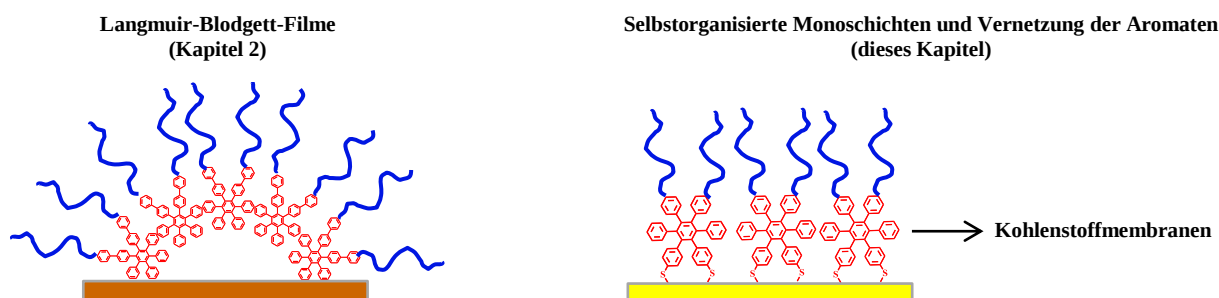
- <sup>1</sup> M. Iijima, Y. Nagasaki, T. Okada, M. Kato, K. Kataoka *Macromolecules* **1999**, 32, 1140.
- <sup>2</sup> O. Rheingans, N. Hugenberg, J. R. Harris, K. Fischer, M. Maskos *Macromolecules* 2000;33, 4780.
- <sup>3</sup> J. Rodríguez-Hernández, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 691.
- <sup>4</sup> P. P. Matloka, K. B. Wagener *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 257, 89.
- <sup>5</sup> C. Kübel, S.-L. Chen, K. Müllen *Macromolecules* **1998**, 31, 6014.
- <sup>6</sup> J. D. Brand, C. Kübel, S. Ito, K. Müllen *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1638.
- <sup>7</sup> B. K. Spraul, S. Suresh, S. Glaser, D. Perahia, J. Ballato, D. W. Smith, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12772.
- <sup>8</sup> W. Jin, T. Fukushima, A. Koska, M. Niki, N. Ishii, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8284.
- <sup>9</sup> A. Arcadi, F. Marinelli, E. Bernocchi, S. Cacchi, G. Ortari *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 249.
- <sup>10</sup> A. Dias, S. Datta, J. A. Olkusz, F. T. Morrar **1993**: WO 93/20120 Norbornene Polymerization Initiators and Polymers prepared therewith. 14.10.1993.
- <sup>11</sup> J.-H. Li, Q.-M. Zhu, Y.-X. Xie *Tetrahedron* **2006**, 62, 10888.
- <sup>12</sup> W. Diltz, G. Hurtig *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 495.
- <sup>13</sup> G. B. Butler, R. J. Angelo *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3128.

## 5. Vernetzung von HPB mit zwei Thiolen und/oder zwei PEG-Ketten

### 5.1 Einleitung

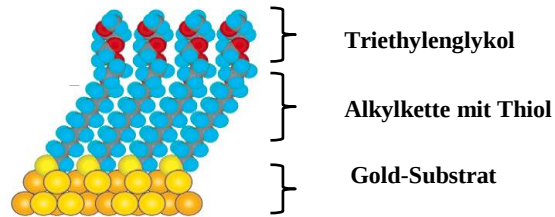
#### 5.1.1 Konzept

In Kapitel 2 wurde Hexaphenylbenzol (HPB) mit zwei (1) und vier PEG-Ketten (2) mit einer *Langmuir-Blodgett-Filmwaage* auf verschiedenen Substraten aufgebracht, und es wurden wurmförmliche Mizellen auf der Oberfläche erhalten. In diesem Kapitel wird eine weitere Strategie verwendet, um HPBs mit PEG-Ketten definiert auf Oberflächen anzuordnen, und zwar wird hier ein mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB auf der Gold-Oberfläche adsorbiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Adsorption von Thiolen auf Gold-Oberflächen zur Bildung von kovalenten, nicht-reversiblen Au-S-Bindungen führt<sup>1</sup>. Im Gegensatz zu der Adsorption von HPB mit PEG-Ketten wird erwartet, dass HPB mit PEG-Ketten und Thiolen auf der Gold-Oberfläche senkrecht steht und sich selbstorganisierte Monoschichten (*self-assembled monolayers*, SAMs) bilden (Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1:** Links: Anordnung von HPB mit zwei PEG-Ketten (1) in den Langmuir-Blodgett-Filmen (Kapitel 2). Rechts: Anordnung von einem mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (SAMs) in diesem Kapitel.

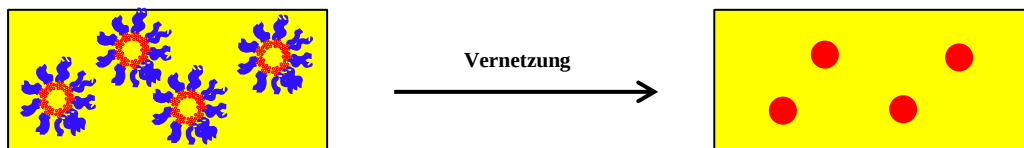
Dafür muss zuerst ein mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB hergestellt werden (Abbildung 5-1 rechts). HPB wurde gewählt, da es im Gegensatz zu HBC ein flexibles Molekül ist, was wahrscheinlich zu geordneteren SAMs als bei HBCs führen wird. In der Literatur ist bisher nichts über die Adsorption von Amphiphilen aus Aromat-PEG-Systemen mit Thiolen am Aromaten auf Goldoberflächen beschrieben, wohingegen die Adsorption von PEG-Alkyl-Thiol-Amphiphilen in der Literatur umfassend diskutiert wurde<sup>2</sup>. PEG nimmt in den PEG-Alkyl-SH-Amphiphilen eine helikale Struktur, ein und es steht senkrecht auf der Oberfläche (Abbildung 5-2).



**Abbildung 5-2:** Schematische Darstellung für die Anordnung der Alkylthiole, die mit Triethylenglykol funktionalisiert sind, auf der Gold-Oberfläche<sup>1</sup>.

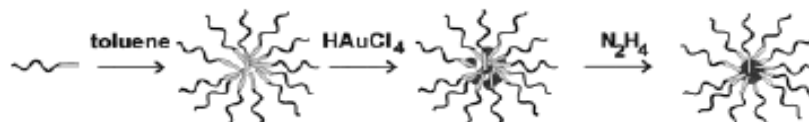
Es wird angenommen, dass sich PEG auch in HS-HPB-PEG senkrecht zu der Oberfläche anordnet. Allerdings ist das Ziel in diesem Teil der Arbeit nicht nur die definierte Adsorption von den einzelnen Molekülen auf Gold, sondern auch die Transformation von den adsorbierten Molekülen nach dem Verfahren von Götzhäuser *et al.* zu Kohlenstoffmembranen. Dieses Verfahren wird in Kapitel 5.1.3 beschrieben. Zuvor wird in Kapitel 5.1.2 auf Kohlenstoff als Material eingegangen.

Neben den Kohlenstoffmembranen sollen auch die mizellaren Strukturen aus den HPB-PEG-Derivaten auf der Oberfläche vernetzt werden. Auf diese Weise soll strukturierter Kohlenstoff erzeugt werden (Abbildung 5-3).



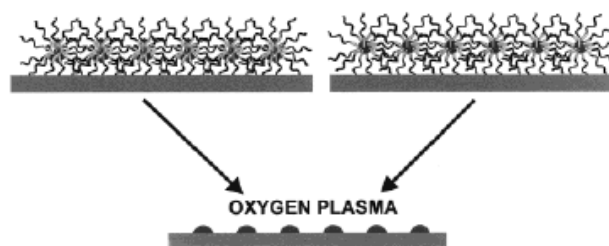
**Abbildung 5-3:** Elektronenbestrahlung und Pyrolyse von Mizellen aus HPB und PEG (1) soll zu strukturiertem Kohlenstoff führen.

Spatz *et al.* verwendeten zur Synthese von Goldnanopartikeln ein ähnliches Verfahren. Sie erhielten bei der Selbstorganisation von Diblockcopolymeren in Toluol sphärische Mizellen. Danach wurde Tetrachlorogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ) hinzugegeben, was in das Innere der Mizellen diffundierte. Daraufhin wurde Tetrachlorogoldsäure mit Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) reduziert und es bildeten sich Goldnanopartikel<sup>3</sup> in der Lösung, die durch das Diblockcopolymer sterisch abgeschirmt waren (Abbildung 5-4).



**Abbildung 5-4:** Syntheschema für die Herstellung von Goldnanopartikeln nach dem Verfahren von Spatz<sup>3</sup>.

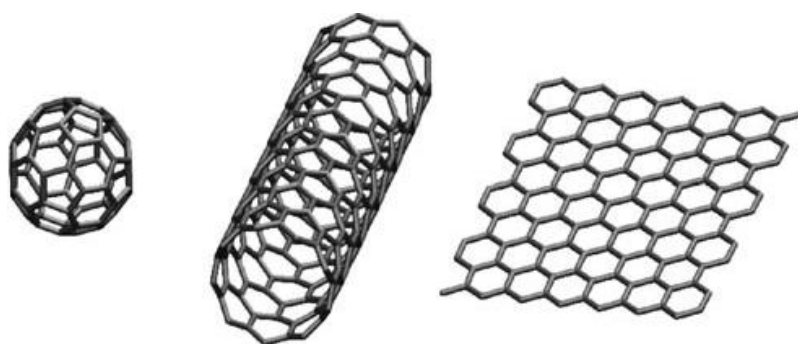
Durch die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma wurde das Polymer entfernt, und es bildeten sich wohldefinierte hemisphärische, nicht koagulierte Goldnanopartikel aus (Abbildung 5-5).



**Abbildung 5-5:** Behandlung der adsorbierten Goldnanopartikel mit einem Sauerstoffplasma nach dem Verfahren von Spatz<sup>3</sup>.

### 5.1.2 Stand der Literatur

Kohlenstoff gewinnt in der Materialforschung immer mehr an Bedeutung. Ein Vorteil von Kohlenstoff ist, dass er in ausreichenden Mengen vorhanden ist. Kohlenstoff kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Die zwei Allotropen von Kohlenstoff Diamant und Graphit sind schon lange bekannt, wohingegen die anderen drei Allotropen Fullerene, Kohlenstoffnanoröhrchen (*carbon nanotubes*, CNT) und Graphen erst deutlich später entdeckt wurden (Abbildung 5-6). Die Entdeckung der Fullerene von *Curl jr.*, *Kroto* und *Smalley* wurde 1995 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Fullerene sind sphärische Moleküle aus Kohlenstoff. Ebenfalls in den Neunzigern wurden Kohlenstoffnanoröhrchen entdeckt. Kohlenstoffnanoröhrchen bestehen aus einer oder mehreren Schichten aus Graphen, die zu einer Röhre aufgerollt sind. Für die Darstellung von Graphen, einer einzelnen Schicht aus Graphit, wurden *Novoselov* und *Geim* 2010 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt.



**Abbildung 5-6:** Struktur von Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhrchen und Graphen<sup>4</sup>.

Die Strukturierung von Kohlenstoff<sup>4</sup> begann mit der Synthese von Fullerenen<sup>5</sup> und CNTs<sup>6</sup>. Fullerene und CNTs werden durch Chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD)<sup>7</sup>, Laserablation<sup>8</sup> oder Bogenentladung<sup>9</sup> synthetisiert. *Scott et al.* führten eine Totalsynthese von C<sub>60</sub>-

Fullerenen<sup>10,11</sup> durch. Bertozzi und Jasti et al. stellten kleine Ausschnitte aus den Kohlenstoffnanoröhrchen her<sup>12</sup>.

Graphen, das eine Einzelschicht aus Graphit ist, ist aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften ein vielversprechendes Material für elektronische Anwendungen<sup>13</sup>, chemische oder biologische Sensoren<sup>14</sup> und Nanokomposit-Materialien<sup>15</sup>. Graphen kann durch mechanisches<sup>16</sup> bzw. chemisches Exfolieren<sup>17</sup>, Reduktion von Graphenoxid<sup>18</sup>, epitaktisches Wachstum auf Siliciumcarbid<sup>19</sup>, CVD<sup>20</sup> und die organische Synthese ausgehend von kleinen Molekülen<sup>21</sup> hergestellt werden. Herausforderungen bleiben große Mengen von Graphenmonolagen mit definierter Größe, Form und Kantenstruktur zu produzieren.

Ein weiteres Forschungsgebiet ist die Strukturierung von Graphen in Graphennanostreifen (*graphene nanoribbons*, GNRs). GNRs sind schmale Streifen aus Graphen<sup>22</sup>. Wenn ihre Breite kleiner als 10 nm ist, dann haben sie eine endliche Bandlücke, was für die Verwendung in Feldeffekttransistoren (FETs) notwendig ist. Die Synthese von GNRs kann durch Elektronenstrahlolithographie, Öffnen von Kohlenstoffnanoröhren<sup>23</sup> oder synthetisch ausgehend von kleinen aromatischen Molekülen erfolgen<sup>24-27</sup>.

Graphen, das kleiner als 100 nm ist, wird als Graphenquantenpunkt (*graphene quantum dots*)<sup>28</sup> bezeichnet. Es wird für den Bau optischer und elektronischer Geräte verwendet. Graphenquantenpunkte können durch Elektronenstrahlolithographie<sup>29</sup> hergestellt werden. Ausgehend von Graphenoxid können mit dem Hydrothermalverfahren<sup>30</sup>, einer Reoxidationsmethode<sup>31</sup> oder einem elektrochemischen Verfahren<sup>32</sup> Graphenquantenpunkte synthetisiert werden. Polyphenylen-Vorläufer können nach der oxidativen Cyclodehydrierung zu Graphenquantenpunkten führen<sup>33</sup>. Desweiteren können Fullerene an Ruthenium-Oberflächen<sup>34</sup> zu Graphenquantenpunkten umgesetzt werden. Pyrolysiertes Hexa-*peri*-hexabenzocoronon, das exfoliert wird, kann ebenfalls zur Herstellung von Graphenquantenpunkten dienen<sup>35</sup>.

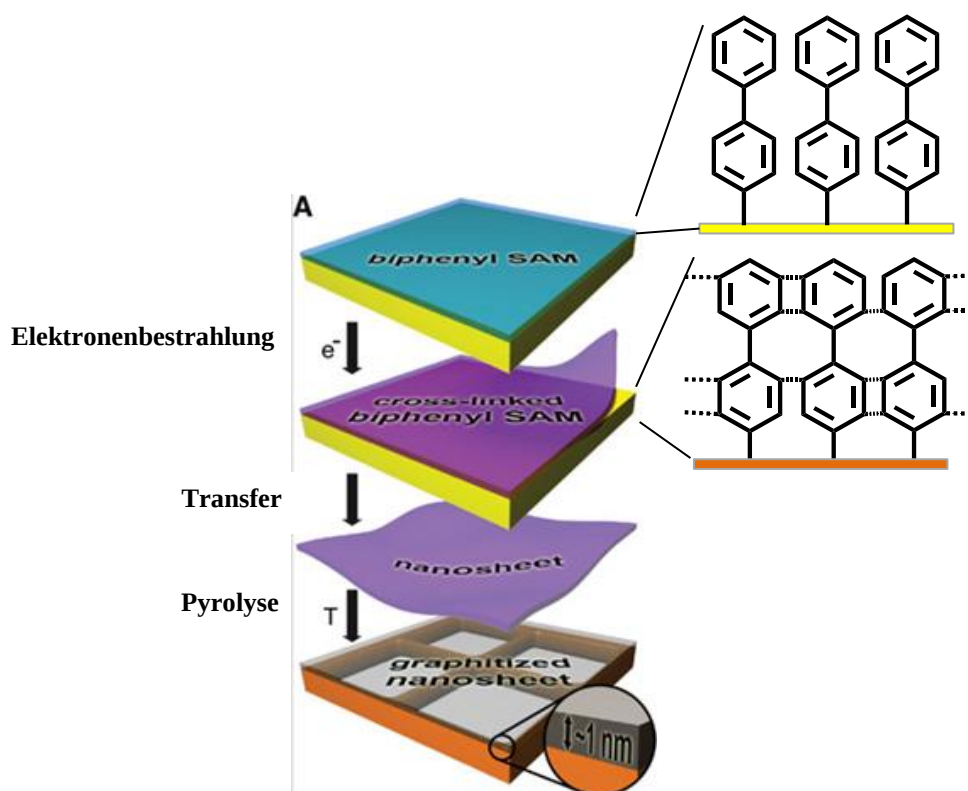
Neben Fullerenen, CNTs und Graphen kann Kohlenstoff zu Kohlefasern, Kohlenstoffpartikeln oder zu mesoporösem Kohlenstoff verarbeitet werden.

Kohlefasern können durch Verspinnen von Poly(acrylnitril) oder Petroleumpech und anschließendes Anwenden eines dreistufigen Temperaturprogramms erzeugt werden<sup>36</sup>.

### 5.1.3 Vernetzung und Elektronenbestrahlung nach Götzhäuser et al.

Götzhäuser et al. entwickelten ein Verfahren, um Kohlenstoffmembranen (freistehende Filme aus Kohlenstoff) zu synthetisieren. Bei diesem Verfahren wurden bei der Adsorption von [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen auf Gold SAMs<sup>1</sup> mit einer Dicke von ~ 1 nm erhalten. Die [1,1'-Biphenyl]-4-thiole standen senkrecht auf der Oberfläche, wobei die Schwefel-Atome der Thiole eine kovalente Au-S-Bindung ausbildeten. Darauf folgte die Elektronenbestrahlung (100 eV, Dosis: 60 mC/cm<sup>2</sup>) im Hochvakuum, die zu einer Vernetzung der aromatischen Ringe führte. Die Monolage aus [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen

wurde dadurch zu einer supramolekularen Kohlenstoff-Nanoschicht mit einer Schichtdicke von einem Biphenylmolekül mit einer Dicke von  $\sim 1$  nm. Anschließend führte die Pyrolyse im Ultrahochvakuum bei Temperaturen bis zu 1200 K zur Bildung von Kohlenstoffmembranen.



**Abbildung 5-7:** Schema für die Selbstorganisation auf der Oberfläche mit darauffolgender Elektronenbestrahlung und Graphitisierung nach dem Verfahren von Gölzhäuser *et al.*<sup>37</sup>.

Die Aromaten standen in den SAMs und nach der Elektronenbestrahlung senkrecht auf der Oberfläche (Abbildung 5-7), wohingegen sich die Aromaten während der Pyrolyse parallel auf die Oberfläche legten und Kohlenstoffmembranen bildeten. Der Schwefel, der an der Oberfläche gebunden war, wurde bei Temperaturen oberhalb von 800 °C vollständig desorbiert<sup>38</sup>. Der Mechanismus der Bildung von Kohlenstoffmembranen aus [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen mittels Elektronenbestrahlung und Pyrolyse ist noch nicht vollständig geklärt<sup>39</sup>. Bisher wird angenommen, dass sich durch Elektronenbestrahlung die Elektronen an die Aromaten anlagern, was zur Bildung von Anionen führt. Darauffolgende Wasserstoff-Abstraktion am gegenüberliegenden Aromaten führt zur Bildung von Aryl-Aryl-Bindungen (Abbildung 5-7).

Die Charakterisierung des so erhaltenen Materials zeigte den für Graphen charakteristischen G-Peak im Raman-Spektrum und eine elektrische Leitfähigkeit. Das sogenannte „nanokristalline Graphen“ kann z. B. als transparente, flexible Fensterelektrode (*window electrode*) als Ersatz für Indium-Zinnoxid in Solarzellen eingesetzt werden<sup>40</sup>. Desweiteren können diese Kohlenstoffmembranen als Filter zur Trennung von Gasen verwendet werden. Der Vorteil dieser Membranen besteht darin, dass

die Gase oder Flüssigkeiten die Membranen wahrscheinlich deutlich schneller durchdringen werden als die konventionellen Filter, da sie viel dünner sind<sup>41</sup>. Die Dicke der von Gölzhäuser *et al.* pyrolysierten Kohlenstoffmembranen aus [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen beträgt nur wenige Nanometer. Deshalb bezeichnet man diese Membranen auch als Nanomembranen<sup>42</sup>.

#### 5.1.4 Vergleich mit der Literatur

In dieser Arbeit soll nach dem Verfahren von Gölzhäuser *et al.* ein mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB auf der Goldoberfläche adsorbiert werden. Danach wird die Schicht einem Elektronenstrahl im Hochvakuum ausgesetzt. Die Elektronen sollen zu einer Vernetzung der aromatischen Ringe führen. Außerdem wird PEG durch die Bestrahlung mit den Elektronen abgespalten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Alkylketten durch Elektronenbestrahlung abgespalten werden. Anschließend soll dann die Schicht im UHV bei hoher Temperatur getempert werden. Der Schwefel wird beim Pyrolysieren abgespalten werden<sup>43</sup>. Auf diese Weise sollen pyrolysierte Kohlenstoffmembranen hergestellt werden.

Die Ergebnisse der Adsorption, Elektronenbestrahlung und Pyrolyse von einem mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB sollen mit einem mit zwei Thiolen substituierten HPB verglichen werden. Bisher wurden nur kondensierte aromatische Systeme untersucht. Es wurden Pyrene und Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBCs) mit Thiolen funktionalisiert und auf Gold-Oberflächen aufgebracht<sup>44</sup>. Mit allen Molekülen konnten Kohlenstoffnanomembranen durch Elektronenbestrahlung und „nanokristallines Graphen“ durch Pyrolyse erzeugt werden. Dabei soll die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Precursorstruktur untersucht werden. Desweiteren soll das Packungsverhalten von HPB mit zwei Thiolen mit dem Packungsverhalten von einem mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB verglichen werden.

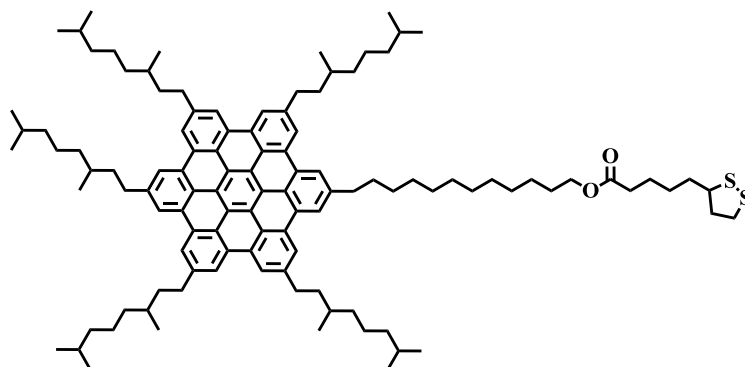
Außerdem soll HPB mit zwei PEG-Ketten ohne Thiole (**1**) auf der Goldoberfläche durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse vernetzt werden. In der Gruppe von Gölzhäuser wurde HBC ohne Thiole auf Goldoberflächen aufgebracht, mit Elektronen bestrahlt und pyrolysiert. Es wurde kohlenstoffstrukturiertes Material erhalten<sup>44</sup>. Deshalb sollte es auch mit dem HPB-PEG-Derivat möglich sein, strukturierten Kohlenstoff zu erzeugen.

## 5.2 Synthese von einem mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB

### 5.2.1 Stand der Literatur zur Einführung von Thiolen

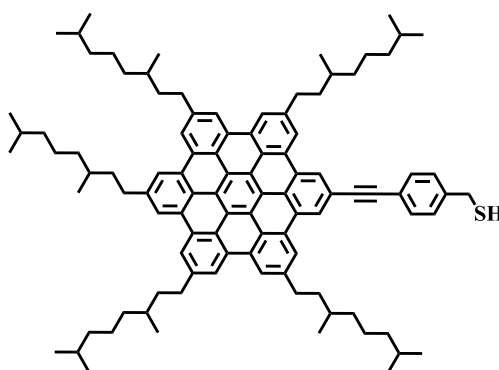
Es gibt verschiedene Verfahren, um Schwefel in einen Aromaten einzuführen. Allein in HBC wurden bereits mehrere genutzt, um ein Thiol herzustellen.

Ein Dithiolan-substituiertes HBC wurde durch Veresterung von 2-(11-Hydroxy-undecyl)-5,8,11,14,17-penta-(3,7-dimethyloctyl)-HBC hergestellt (Abbildung 5-8). Die Aktivierung der Thioctsäure erfolgte mit *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimidhydrochlorid und katalytischen Mengen von Dimethylaminopyridin<sup>45</sup>.



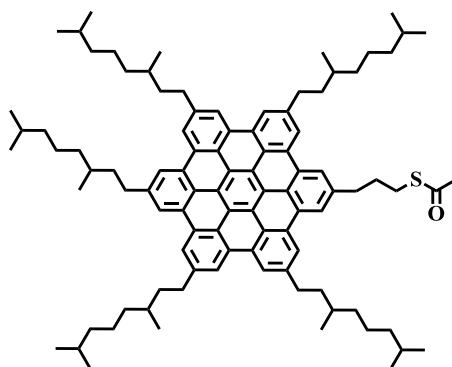
**Abbildung 5-8:** Strukturformel von einem HBC mit einem Dithiolan<sup>45</sup>.

Eine weitere Möglichkeit ein Thiol in ein HBC einzuführen stellt die Hagihara-Sonogashira-Reaktion dar. Bei dieser Methode wird erst Trimethylsilylacetylen in HBC eingeführt. Darauf folgt die Entschützung und eine weitere Hagihara-Sonogashira-Reaktion mit 4-Iodobenzylthioacetat (Abbildung 5-9)<sup>46,47</sup>.



**Abbildung 5-9:** Strukturformel von einem HBC mit einem Thiol<sup>46</sup>.

Ein HBC mit einer Thioacetatgruppe an einer Alkylgruppe wurde aus einem HBC mit einer Hydroxypropylgruppe hergestellt. Die Abgangsgruppe im HBC mit einer Hydroxylgruppe (2-(5,8,11,14,17-Pentakis(3,7-dimethyloctyl)hexabenzocoron-2-yl)ethanol) wurde durch Einführung einer Mesylatgruppe verbessert. Anschließend wird mit Kaliumthioacetat der Thioester gebildet (Abbildung 5-10)<sup>47</sup>.



**Abbildung 5-10:** Strukturformel von einem HBC mit einem Dithioester, der an eine Alkylkette gebunden ist<sup>47</sup>.

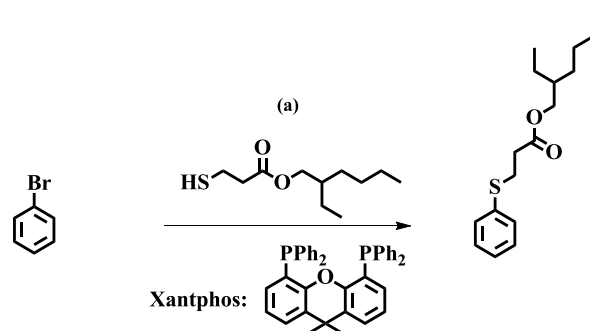
Im HBC ist bisher immer ein Platzhalter zwischen dem Aromaten und dem Schwefel-Atom eingeführt worden. Außerdem hatten die HBCs wegen der Löslichkeit immer fünf verzweigte Alkylketten und nur eine Thiogruppe. In dieser Arbeit soll das Schwefel-Atom direkt an den Aromaten im HPB gebunden sein, damit der Aromat möglichst nah auf der Oberfläche steht. Es wurden keine Alkylketten eingeführt, da erwartet wird, dass das HPB ohne Alkylketten ein deutlich dichteres Packungsverhalten in den SAMs aufweisen wird als das HBC mit Alkylketten (Abbildung 5-11).



**Abbildung 5-11:** Schema für die Anordnung der HBCs mit fünf Alkylketten (links) und für die Anordnung der HPBs mit zwei PEG-Ketten und zwei Thiolen (rechts).

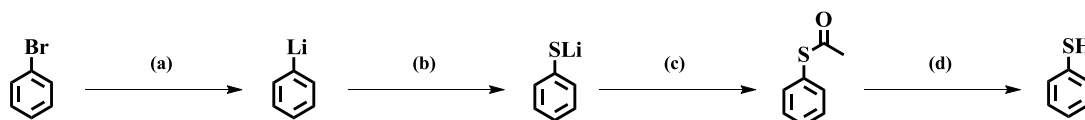
Wie bereits in Kapitel 2 und 3 erwähnt, kann HPB, das ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder ein Stickstoff-Atom direkt am HPB gebunden hat, nicht oxidativ cyclodehydriert werden. Es bilden sich Spirocyclen aus<sup>48</sup>. In diesem Teil der Arbeit soll die Planarisierung nicht durch oxidative Cyclodehydrierung erfolgen. Die Vernetzung und Planarisierung soll durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse durchgeführt werden. Deshalb können in dieser Arbeit der Schwefel und der Sauerstoff direkt an HPB gebunden sein.

In der Literatur sind zwei Methoden beschrieben, um Schwefel direkt in den Aromaten einzuführen. Ein Schwefel-Atom kann über Palladium-Katalyse in den Aromaten eingeführt werden. *Itoh et al.* synthetisierten zahlreiche Aromaten, in denen der Schwefel direkt an den Aromaten gebunden war (Abbildung 5-12). Sie verwendeten 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropanoat,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und Xantphos. Die große Schutzgruppe konnte leicht mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  entfernt werden.



**Abbildung 5-12:** Reaktionsschema für die Einführung von einem Thiol in den Aromaten. (a)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , Diisopropylethylamin, Dioxan, Rückfluss, 6h.

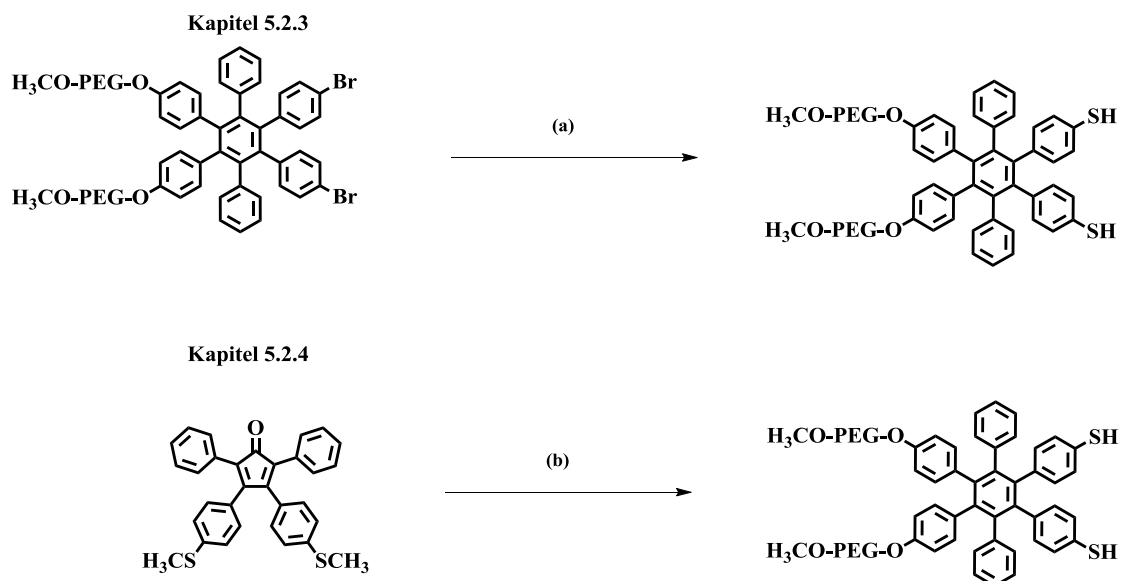
Eine weitere Möglichkeit, Thiole direkt am Aromaten einzuführen, stellt die Lithiierung und die darauffolgende Zugabe von Schwefel dar. Anschließend wird Essigsäureanhydrid zugegeben, um die Thiolatgruppe zu schützen (Abbildung 5-13)<sup>49,50</sup>. Thiole werden an der Luft zu Disulfiden oxidiert. Deshalb werden die Thiole mit einer Acetylgruppe geschützt. Erst kurz vor der Verwendung werden sie mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  entschützt.



**Abbildung 5-13:** Reaktionsschema für die Einführung von einem Thiol in den Aromaten. (a)  $n\text{-BuLi}$ , Hexan, THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 45 min; (b) Schwefel, 2min; (c) Essigsäureanhydrid, 5 min; (d)  $\text{NH}_4\text{OH}$ <sup>49,50</sup>.

### 5.2.2 Einführung eines Thiole in dieser Arbeit

Um Ankergruppen für die Adsorption von HPB an Oberflächen zu erhalten, sollen Thiolgruppen eingeführt werden. Dafür wurden verschiedene Strategien genutzt. Zum einen wurde in ein mit zwei PEG-Ketten und zwei Bromid-Gruppen substituiertem HPB versucht, ein Thiol einzuführen (5.2.3). Zum anderen wurde ausgehend von 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon versucht, über eine Diels-Alder-Reaktion, eine Thiomethylgruppe einzuführen (5.2.4) (Abbildung 5-14).

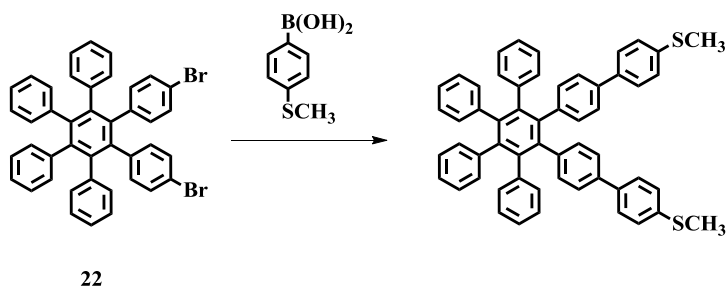


**Abbildung 5-14:** Synthesestrategien, um ein mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB herzustellen.

### 5.2.3 Einführung von zwei Thiogruppen in ein mit zwei PEG-Ketten und zwei Bromid-Gruppen substituiertes HPB

In Abbildung 5-15 sind die in diesem Kapitel verwendeten Syntheserouten zur Einführung einer Thiogruppe in HPB mit zwei PEG-Ketten und zwei Brom-Atomen dargestellt. In den Unterkapiteln wird näher auf die Synthesen eingegangen.



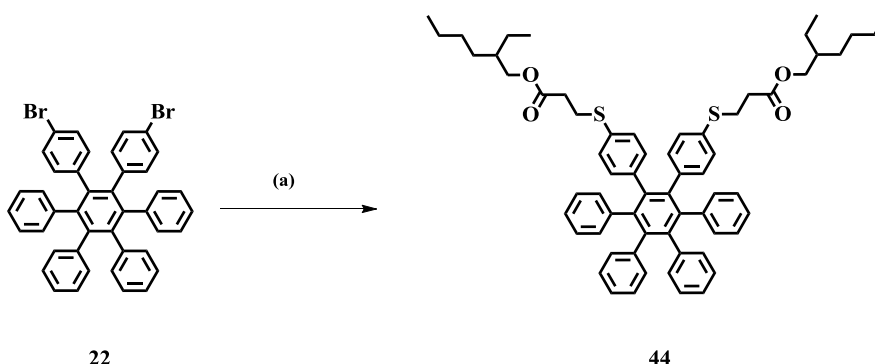


**Abbildung 5-16:** Synthese von (3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-[1,1':4',1'':2'',1''':4'',1'''-quinquephenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan). (a)  $\text{Pd(OAc)}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , DABCO, DMF,  $80^\circ\text{C}$ , 3d, 8%.

Die Testreaktion, die Thiolgruppen über eine Suzuki-Reaktion einzuführen, scheiterte. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde ein (3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-[1,1':4',1'':2'',1''':4'',1'''-quinquephenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) in einer Ausbeute von nur 10 % erhalten. Es konnten Edukt, monosubstituiertes HPB mit einem Brom und einer Thiomethylphenylgruppe neben dem Produkt isoliert werden. Die Reaktion wurde bereits 4 Tage durchgeführt, und der Überschuss an (4-(Methylthio)phenyl)boronsäure lag bei 1,4 Äquivalenten pro Brom-Atom. Ein Grund dafür, dass die Reaktion nur sehr langsam abläuft, könnte sein, dass die Schwefelverbindung den Katalysator vergiftete.

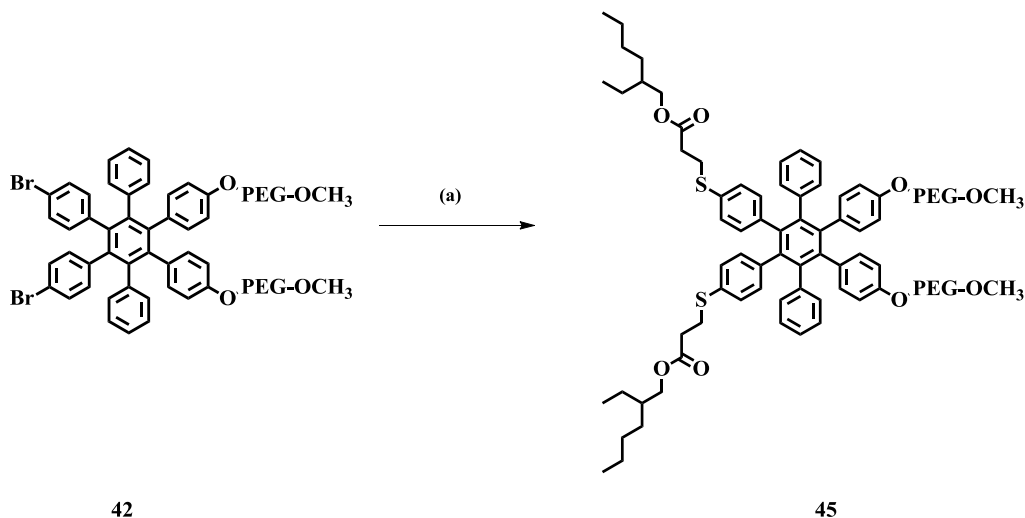
### 5.2.3.2 Über Palladiumkatalyse

Da die Suzuki-Reaktion scheiterte, wurde eine andere Synthesestrategie entwickelt. Als Testreaktion wurde 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1'':-terphenyl (**22**) mit 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropanoat und einem Palladiumkatalysator umgesetzt (Abbildung 5-17). Mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde das Produkt (**44**) identifiziert.



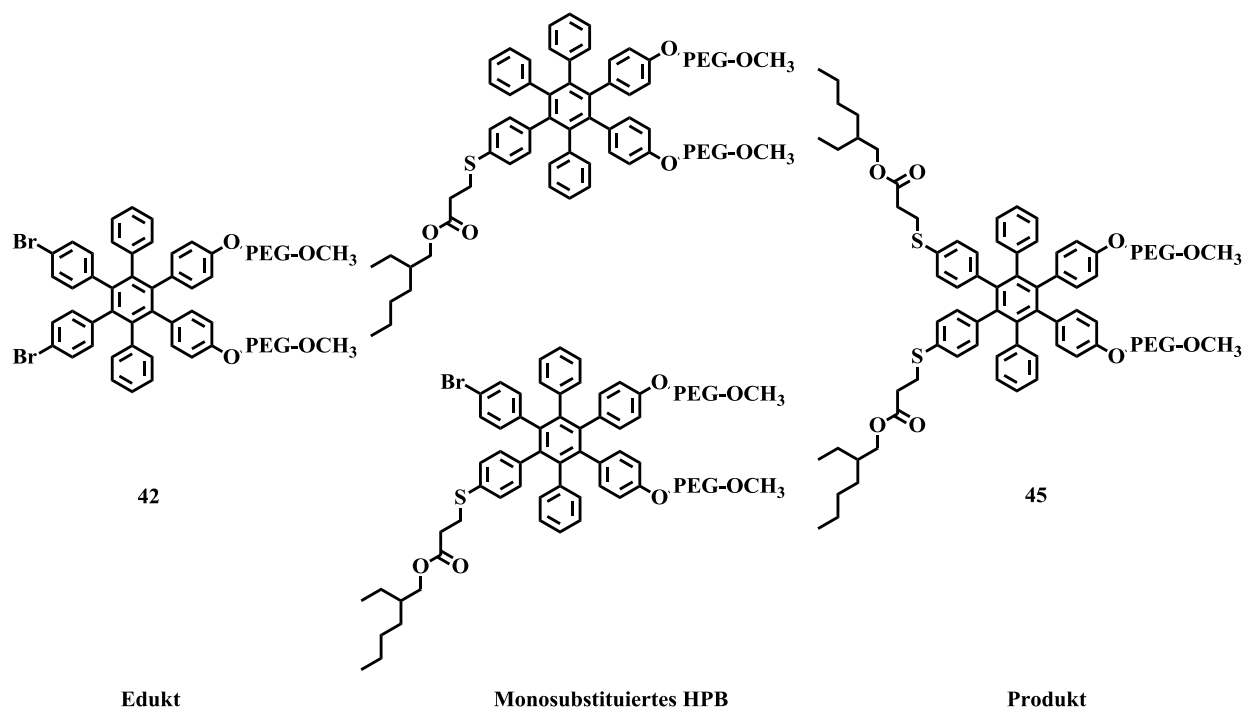
**Abbildung 5-17:** Testreaktion zur Einführung des Schwefels in HPB. (a) 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropanoat,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , Xantphos, Dioxan, Rückfluss, 16h.

Deshalb wurde diese Methode verwendet, um in ein mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**42**) palladiumkatalysiert den Schwefel einzuführen (Abbildung 5-18).

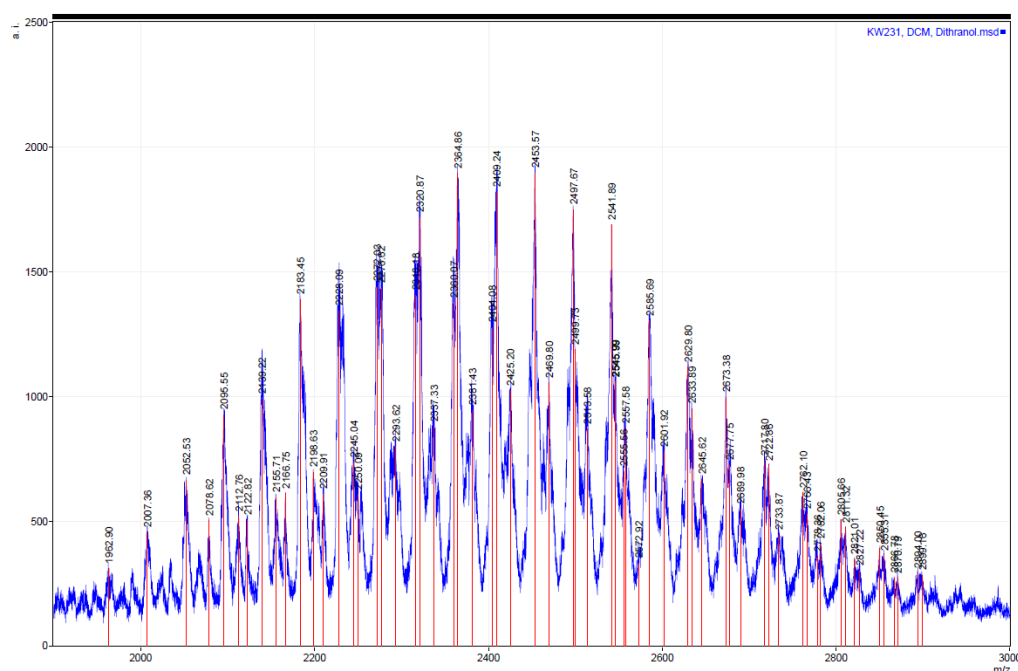


**Abbildung 5-18:** Synthese von einem mit zwei PEG-Ketten und zwei Thioethergruppen substituiertes HPB (**45**). (a) 2-Ethylhexyl-3 mercaptopropanoat,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , Xantphos, Dioxan, Rückfluss, 16h.

Über die palladiumkatalysierte Reaktion wurde, wie aus dem MALDI-TOF-Spektrum ermittelt wurde, ein Produktgemisch aus Edukt, einem mit einer Thioethergruppe und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (mit Bromid-Gruppe und ohne Bromid-Gruppe) und einem mit zwei Thioethergruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB hergestellt (Abbildung 5-20).



**Abbildung 5-19:** Moleküle, die in der Reaktionslösung vorhanden waren.



**Abbildung 5-20:** MALDI-TOF-Spektrum von einem mit zwei PEG-Ketten und zwei Thioethergruppen substituiertem HPB (DCM, Dithranol).

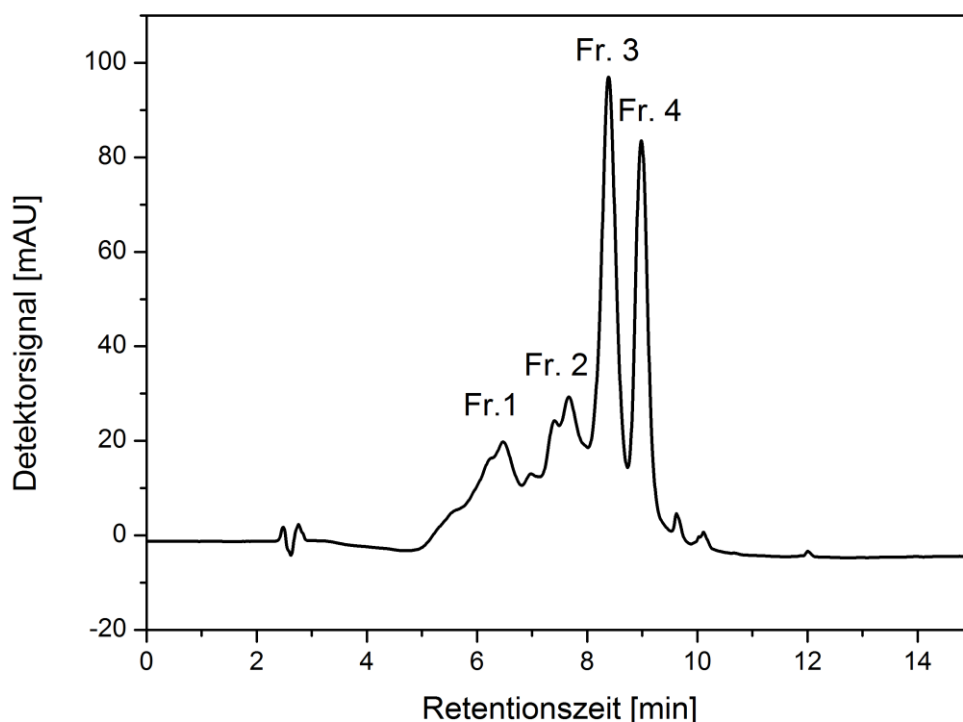
In Tabelle 5-1 sind die molaren Massen der vier verschiedenen Moleküle den Peaks im MALDI-TOF-Spektrum zugeordnet. Der Peak des Produkts (HPB-PEG16-PEG16-S<sub>2</sub>) lag direkt neben dem Peak von HPB-PEG17-PEG17-S.

**Tabelle 5-1:** Zuordnung der Peaks aus dem MALDI-TOF-Spektrum von dem Produkt. Das Lösungsmittel war Dichlormethan, die Matrix war Dithranol.

| Verbindung                       | Molare Masse | Na-Addukt<br>berechnet | Na-Addukt<br>gemessen |
|----------------------------------|--------------|------------------------|-----------------------|
| HPB-Br <sub>2</sub> -PEG16-PEG16 | 2162         | 2184                   | 2184                  |
| HPB-Br-PEG16-PEG16-S             | 2300         | 2320                   | 2320                  |
| HPB-PEG17-PEG17-S                | 2432         | 2455                   | 2455                  |
| HPB-PEG16-PEG16-S <sub>2</sub>   | 2437         | 2460                   | 2460                  |

Auch eine erneute Reaktion des Produktgemisches mit Thiol und Palladium-Katalysator führte zu keiner Veränderung im MALDI-TOF-Spektrum. Eine Auftrennung dieses Gemisches über eine Säule aus Kieselgel oder *Recycling-GPC* war wegen der Ähnlichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Die HPLC zeigte, dass ein Gemisch aus Edukt, einem mit zwei PEG-Ketten, einer Thioethergruppe und einer Bromid-Gruppe substituiertem HPB und einem mit zwei PEG-Ketten und zwei Thioethergruppen substituiertem HPB vorhanden war (Abbildung 5-21).

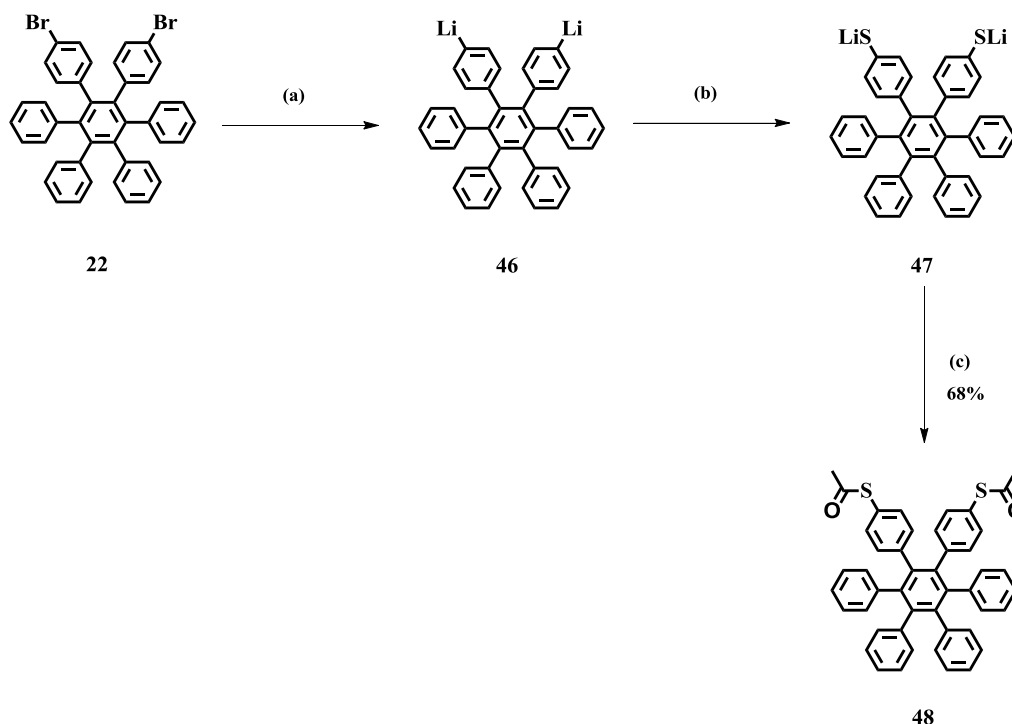


**Abbildung 5-21:** HPLC-Elugramm von einem mit zwei PEG-Ketten und zwei Thioethergruppen substituiertem HPB. Das Elutionsmittel war THF/Wasser. Zu Beginn war das Verhältnis 20 % THF zu 80 % Wasser. Der THF-Gehalt wurde kontinuierlich zu 100 % innerhalb von 20 min erhöht.

Es wurden vier verschiedene Fraktionen abgetrennt. Allerdings war mittels MALDI-TOF-Spektrometrie die Identifizierung der Fraktion, in der das Produkt war, nicht möglich. Daraus wurde geschlossen, dass diese Reaktion von einem mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (**42**) zu einem nicht auftrennbaren Produktgemisch führte.

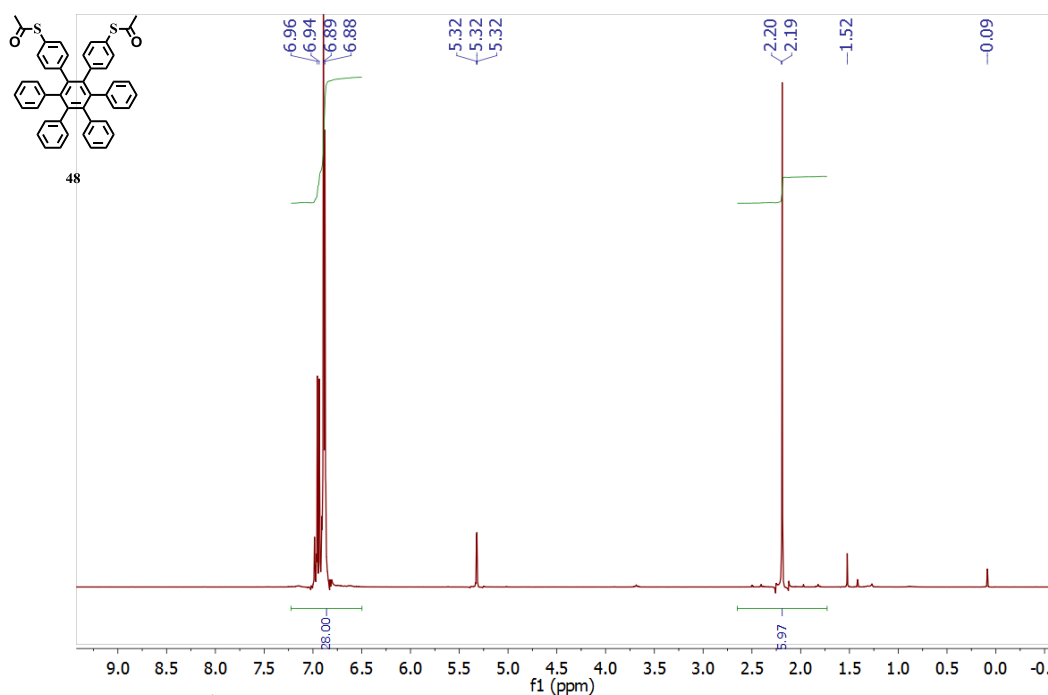
### 5.2.3.3 Über Lithiierung und Essigsäureanhydrid

Um in mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**42**) zwei Thiole einzuführen, wurde eine Testreaktion mit 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) durchgeführt. Zuerst wurde 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) durch *n*-Butyllithium lithiiert. Anschließend wurde Schwefel zugegeben, was zur Ausbildung einer Schwefel-Kohlenstoff-Bindung führte. Im dritten Schritt reagierte das Thiolat-Anion mit Essigsäureanhydrid in einer Additions-Eliminierungs-Reaktion zu S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)diethanethioat (**48**) (Abbildung 5-22).



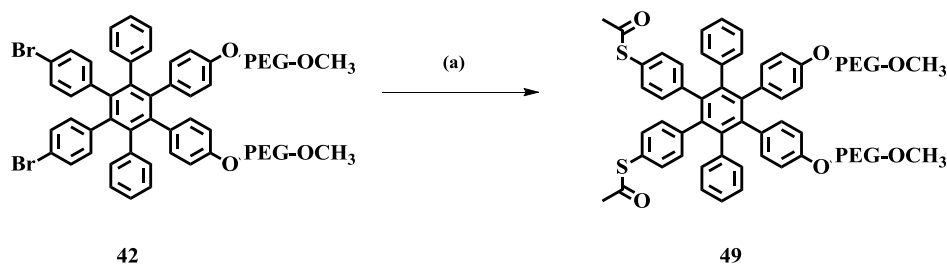
**Abbildung 5-22:** Reaktionsschema für die Synthese von S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)diethanthioat (**48**). (a) 1. n-BuLi in Hexan, THF; -78 °C (b) S; (c) Essigsäureanhydrid, RT, 68%.

In Abbildung 5-23 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)diethanthioat (**48**) abgebildet. Das Verhältnis der aromatischen Protonen (28 Protonen zwischen 6,96 ppm bis 6,88 ppm) zu den aliphatischen Protonen (6 Protonen bei 2,20 ppm) entsprach genau dem erwarteten Wert.



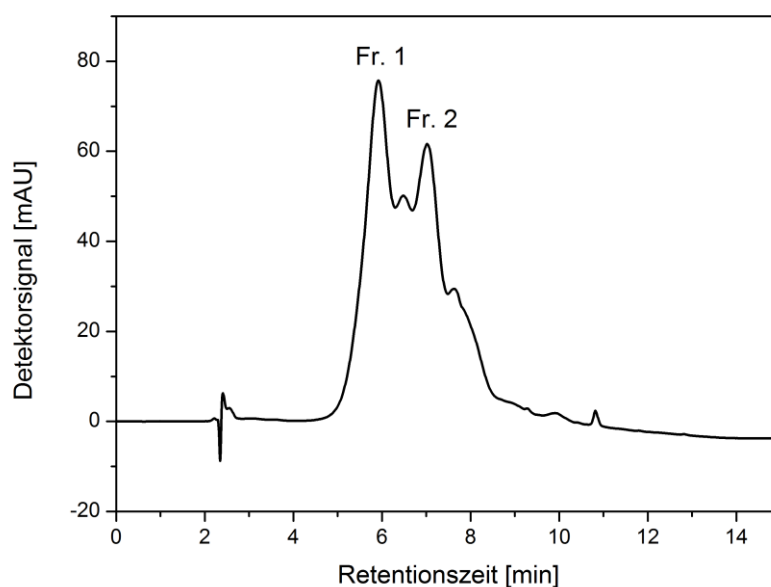
**Abbildung 5-23:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)diethanthioat (**48**) in Dichlormethan- $\text{d}_2$ .

Auch FD-MS bestätigte, dass S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl) diethanthioat (**48**) hergestellt wurde. Diese Reaktion war nicht nur ein Test, ob die Einführung von Schwefel in ein mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**42**) möglich ist, sondern dieses Produkt (**48**) wurde auch in der Gruppe von Professor Götzhäuser in Bielefeld auf Oberflächen aufgebracht, mit Elektronen bestrahlt und pyrolysiert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 diskutiert. Als Alternative zu der palladiumkatalysierten Einführung der Thiolgruppen wurde ein mit zwei Bromidgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**42**) lithiiert und anschließend mit Schwefel und Essigsäureanhydrid versetzt (Abbildung 5-24). Auch hier wurde ein Produktgemisch erhalten, wie MALDI-TOF-Spektrometrie,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und HPLC zeigten (Abbildung 5-25).



**Abbildung 5-24:** Syntheseroute für ein mit zwei Thioestergruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**49**). (a) 1. n-BuLi in Hexan, THF; -78 °C 2. S; 3. Essigsäureanhydrid.

Mittels Kieselgelsäule, präparativer GPC-Säule und Recycling-GPC konnte das Produktgemisch nicht aufgetrennt werden.

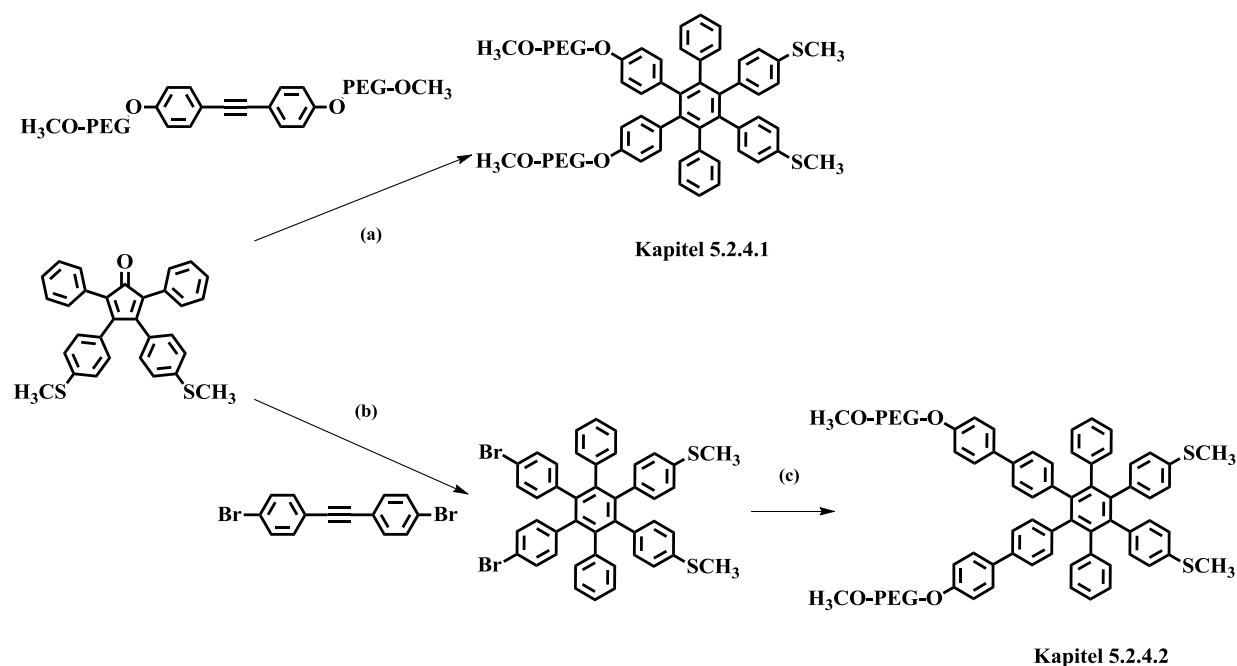


**Abbildung 5-25:** HPLC-Elugramm von mit zwei Thioestergruppen und zwei PEG-substituiertem HPB (**49**). Das Elutionsmittel war zu Beginn 30 % THF und 70 % Wasser. Außerdem waren 0,1 % TFA in dem Elutionsmittel. Der THF-Gehalt wurde kontinuierlich erhöht. Nach 15 min lag er bei 100 %.

Mit HPLC wurden zwei verschiedene Fraktionen abgetrennt. Allerdings war auch in diesem Fall mittels MALDI-TOF-Spektrometrie die Identifizierung des Produkts (**49**) nicht möglich.

### 5.2.4 Einführung von zwei Thiogruppen in HPB mit 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon

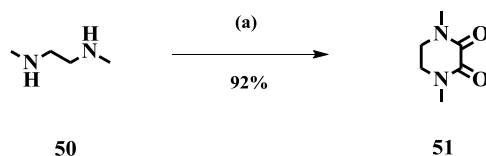
Da die Auftrennung nach der Einführung des Thiols aufgrund der Ähnlichkeit des Produktgemisches mittels HPLC nicht möglich war, wurde eine zweite Synthesestrategie eingeschlagen. Ausgehend von 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon wurde versucht, ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB herzustellen. In Kapitel 5.2.4.1 wurde PEG über eine Diels-Alder-Reaktion eingeführt. In Kapitel 5.2.4.2 wurde zuerst das HPB mit zwei Thiomethylgruppen und zwei Brom-Atomen hergestellt, welches dann im zweiten Schritt zu einem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB umgesetzt wurde.



**Abbildung 5-26:** Herstellung von einem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB.

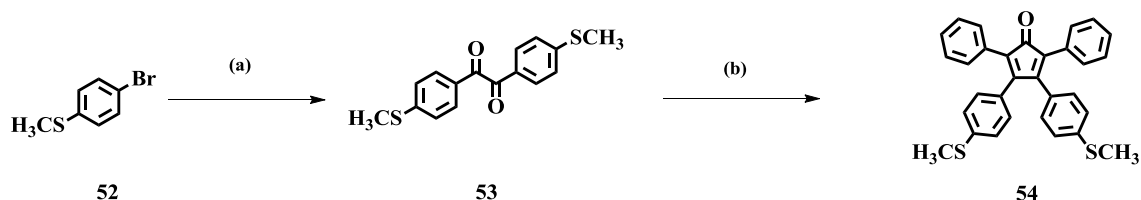
#### 5.2.4.1 Über eine Diels-Alder Reaktion mit der Verbindung **56**

Nach der von Uwe Wiesler entwickelten Synthese von 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon wurde das Cyclopentadienon hergestellt<sup>51</sup>. Im ersten Schritt wurde 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (**51**) aus N,N'-Dimethylethylendiamin (**50**) und Diethyloxalat durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion in einer Ausbeute von 92 % hergestellt (Abbildung 5-27)<sup>52</sup>.

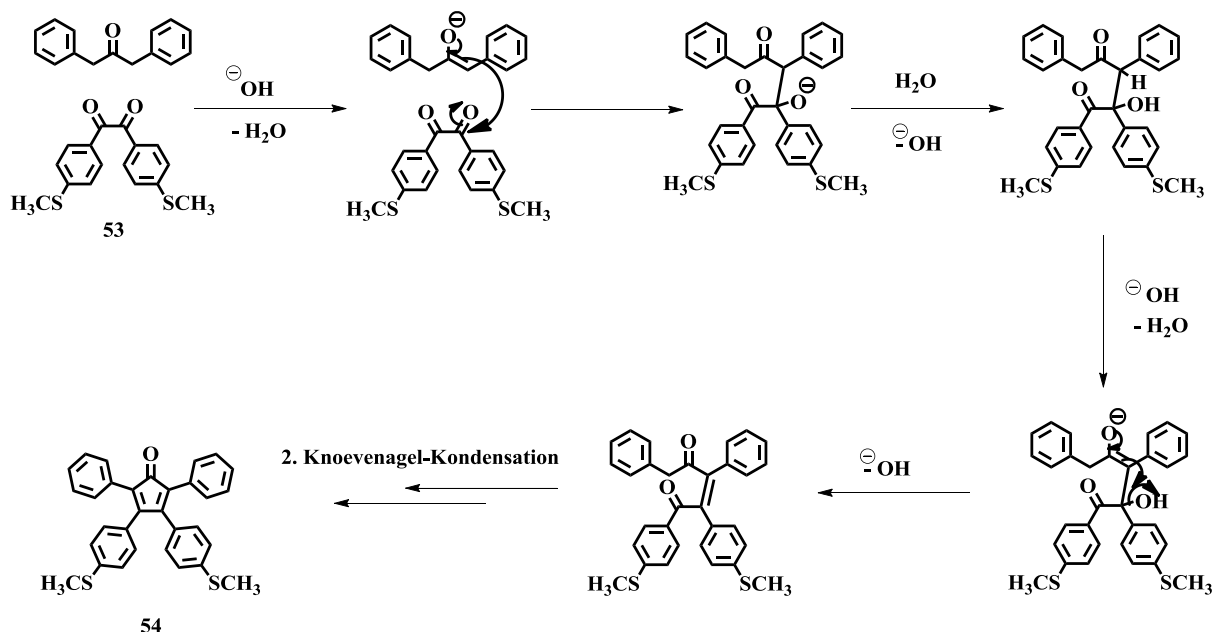


**Abbildung 5-27:** Reaktionsgleichung zur Synthese von 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (51). (a) Diethyloxalat, Diethylether, RT, über Nacht, 92 %.

Im zweiten Schritt wurde 4-Bromthioanisol (52) lithiiert und mit 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (51) zu 1,2-Bis(4-(methylthio)phenyl)ethan-1,2-dion (53) in einer Ausbeute von 80 % umgesetzt. Im dritten Schritt wurde 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (54) durch zweifache Knoevenagel-Kondensation in einer Ausbeute von 92 % hergestellt (Abbildung 5-28). Der Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation ist in Abbildung 5-29 formuliert.

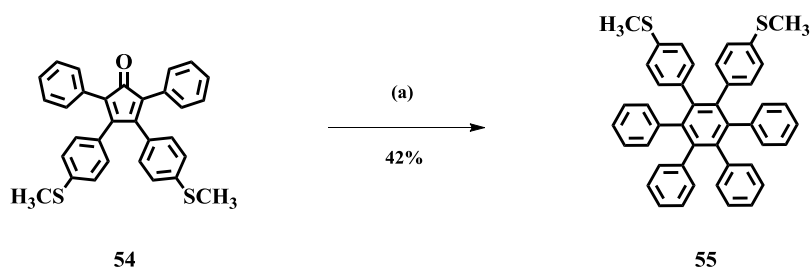


**Abbildung 5-28:** Syntheseroute für 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (54) (a) n-BuLi in Hexan, 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion, THF, -78 °C, 30 min, 80 %; (b) 1,3-Diphenylacetone, KOH, Ethanol, Rückfluss, 1h, 92 %.



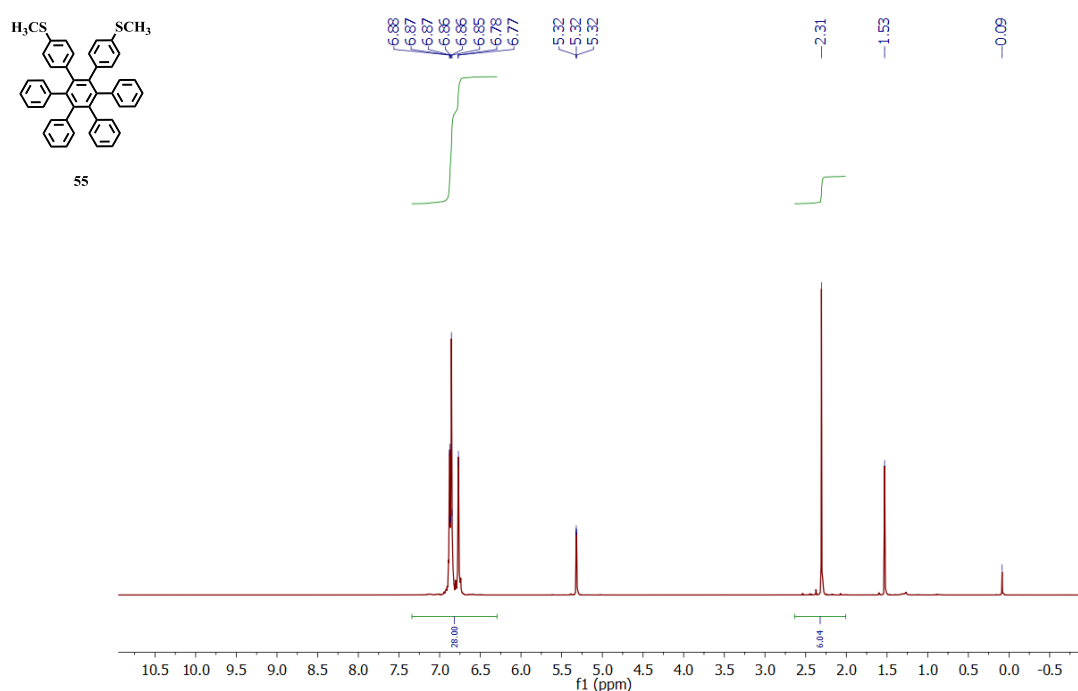
**Abbildung 5-29:** Mechanismus der ersten Knoevenagel-Kondensation in der Synthese von 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (54). Die zweite Knoevenagel-Kondensation läuft auf die gleiche Weise ab.

Anschließend wurde in einer Diels-Alder-Reaktion das (3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**55**) in einer Ausbeute von 42 % synthetisiert (Abbildung 5-30). Es handelt sich hier um eine Testreaktion, um zu prüfen, ob die Thiomethylgruppen bei 220 °C für zwölf Stunden im Mikrowellenreaktor stabil sind. 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**) wurde bisher in der Synthese von Polyphenylen-Dendrimern verwendet. Für die Diels-Alder-Reaktion in Polyphenylen-Dendrimern reichen Temperaturen unter 200 °C aus, und die Benutzung des Mikrowellenreaktors bei den Dendrimern war nicht nötig.



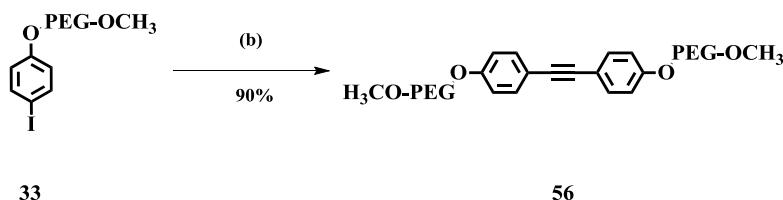
**Abbildung 5-30:** Syntheseroute für (3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**55**) (a) 1,2-Diphenylethin, Diphenylether, 220 °C, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h, 42%.

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und FD-MS wurde festgestellt, dass es sich um (3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**55**) handelt (Abbildung 5-31). Das Verhältnis der aromatischen Protonen zu den Protonen in den Thiomethylgruppen (28/6) entsprach exakt dem erwarteten Wert. Damit sollte die Diels-Alder-Reaktion zur Synthese des mit zwei Thiomethylgruppen und mit zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (**57**) möglich sein.

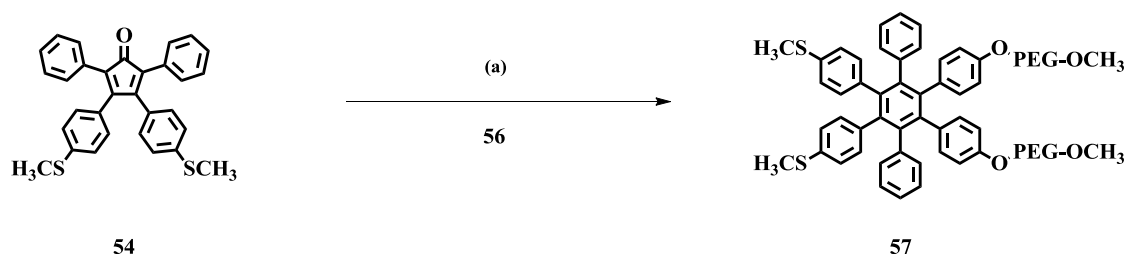


**Abbildung 5-31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von (3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**55**) in Dichlormethan- $d_2$ .

In diesem Fall lieferte die Eintropfreaktion aus Hagihara-Sonogashira-Reaktion, Entschützung und weiterer Hagihara-Sonogashira-Reaktion im Gegensatz zu dem 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (s. Kapitel 2.2.1) das gewünschte Produkt (**56**). Die Verbindung (**56**) konnte in einer Ausbeute von 90 % hergestellt werden.

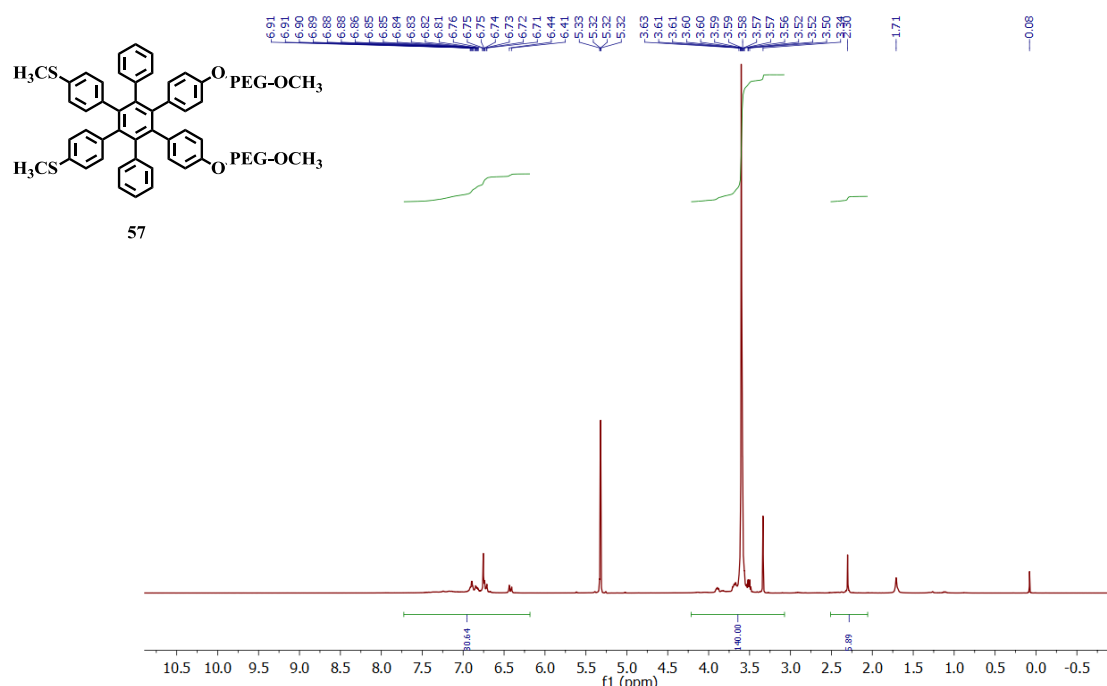


**Abbildung 5-32:** Syntheseroute für Verbindung **56**. (a) Trimethylsilylacetylen,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , DBU, Benzol/Wasser, 20 °C, 16h, 90%.



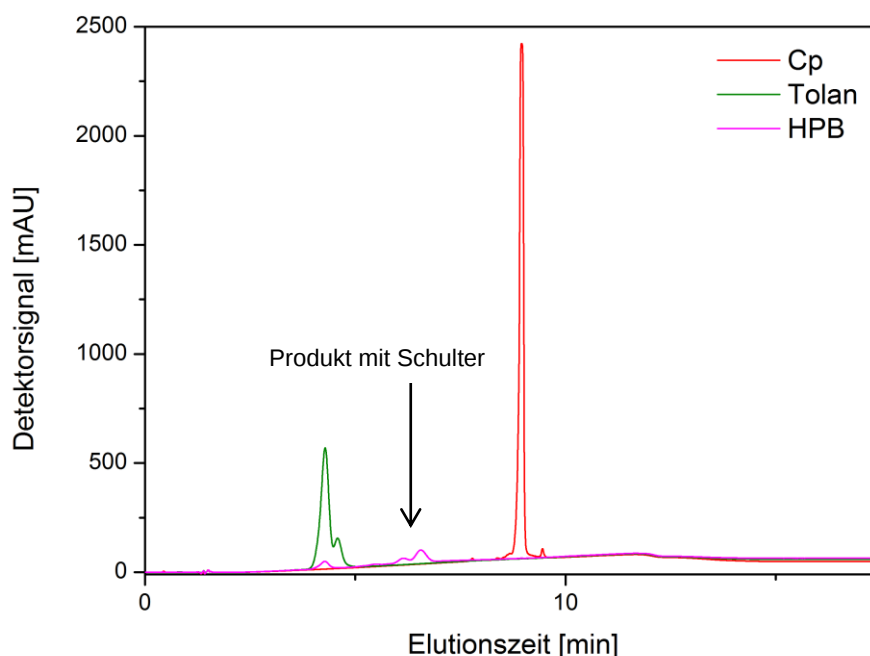
**Abbildung 5-33:** Syntheseroute für ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**57**). (a) Diphenylether, 220 °C, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h.

Anschließend wurde in einer Diels-Alder-Reaktion ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**57**) synthetisiert (Abbildung 5-33). Nach der Aufreinigung sah man im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Thiomethylgruppen. Mittels-MALDI-TOF-Spektrometrie wurde festgestellt, dass das Produkt (**57**) nach zwölf Stunden im Mikrowellenreaktor noch Verbindung **56** enthielt. Hinzufügen von mehr 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**) und erneute Reaktion im Mikrowellenreaktor führten zwar zu einer Abnahme des Tolans mit zwei PEG-Ketten (**56**), wie im MALDI-TOF-Spektrum festgestellt wurde. Trotzdem zeigte aber das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, dass die Verbindung nicht sauber war (Abbildung 5-34). Das Verwenden einer Kieselgelsäule oder einer *Reversed-Phase*-Kieselgelsäule lieferte nicht die saubere Verbindung. Das Verhältnis der aromatischen Protonen zu den aliphatischen Protonen entsprach nicht dem erwarteten Wert von 26/6. Das Verhältnis betrug 31/6, was auf aromatische Verunreinigungen oder ein HPB mit nur einer oder gar keiner Thiomethylgruppe zurückgeführt wurde.



**Abbildung 5-34:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von einem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (57) in Dichlormethan- $\text{d}_2$ .

Auch das Elugramm der HPLC zeigte, dass neben dem HPB noch ein weiterer Peak im Produkt vorhanden war (Abbildung 5-35).



**Abbildung 5-35:** HPLC-Elugramm von dem Tolan (56) (grün), dem 4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (54) (rot) und dem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (57) (violett). Das Elutionsmittel war THF/Wasser. Zu Beginn war das Verhältnis 20 % THF zu 80 % Wasser. Der THF-Gehalt wurde kontinuierlich zu 100 % innerhalb von 20 min erhöht.

Die Elementaranalyse der Verbindung (57) zeigte hingegen, dass ein höherer Schwefelgehalt in der Probe vorhanden ist als theoretisch erwartet wurde (Tabelle 5-2).

**Tabelle 5-2:** Elementaranalyse von dem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (57) bestimmt durch Verbrennung.

| Elementaranalyse  | C     | H    | S    |
|-------------------|-------|------|------|
| Theorie [%]       | 62,67 | 8,03 | 2,94 |
| Experimentell [%] | 59,98 | 7,56 | 4,44 |

Der Schwefelgehalt der Verbindung (57) wurde auch mit Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES: *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) bestimmt. Eine wässrige Lösung mit 3,41 mg von einem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (57) in 10 ml Wasser hat einen Schwefelgehalt von 10,0 mg/l und gemessen wurde ein Schwefelgehalt von 11,22 mg/l (Tabelle 5-3).

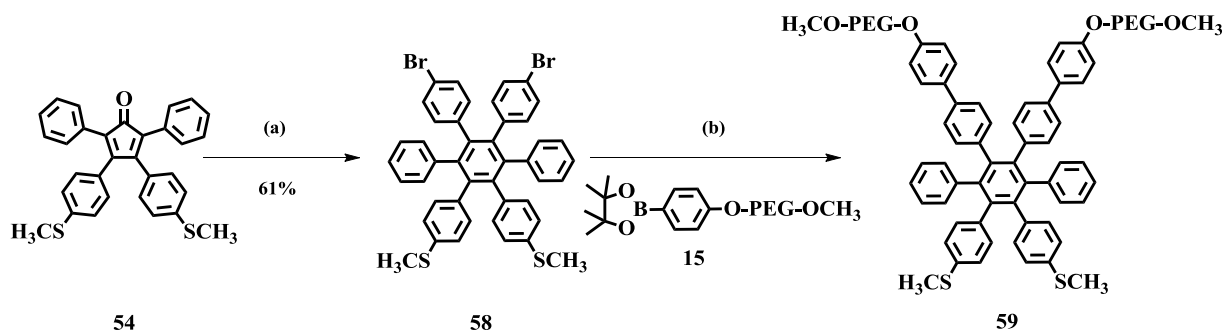
**Tabelle 5-3:** Atomemissionsspektroskopie von einem mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (57) bestimmt durch Atomemissionsspektroskopie.

| Atomemissionsspektroskopie | S     |
|----------------------------|-------|
| Theorie [mg/l]             | 10,00 |
| Experimentell [mg/l]       | 11,22 |

Bei beiden Bestimmungen des Schwefelgehalts (Elementaranalyse und Atomemissionsspektroskopie) lag der Schwefelgehalt höher als der erwartete. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen und den Bestimmungen des Schwefelgehalts wurde geschlossen, dass ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (57) auf diese Weise nicht hergestellt werden konnte.

#### 5.2.4.2 Über eine Diels-Alder-Reaktion und eine Suzuki-Reaktion

Ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (59) konnte in zwei Stufen nach dem Reaktionsschema, das in Abbildung 5-36 dargestellt ist, synthetisiert werden.



**Abbildung 5-36:** Syntheseroute für ein mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**59**) (a) 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin, Diphenylether, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h, 61 %. (b)  $[Pd(PPh_3)_4]$ , Aliquat 336, Toluol /Wasser, 100 °C, 16 h.

In der ersten Stufe wurde 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**) in einer Diels-Alder-Reaktion mit 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin zu (4',5'-Bis(4-bromophenyl)-3',6'-diphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**58**) umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung führte zu der reinen Verbindung (**58**) in einer Ausbeute von 61 %. Darauf folgte die Suzuki-Reaktion mit dem Aromaten mit dem Boronsäureester und der PEG-Kette (**15**). Mittels MALDI-TOF-Spektrometrie wurde festgestellt, dass das Produkt (**59**) hergestellt worden war (Abbildung 5-37). Auch das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte die gewünschte Verbindung. Um den nicht reagierten Aromaten mit dem Boronsäureester und der PEG-Gruppe (**15**) und HPB mit einer PEG-Gruppe zu entfernen, wurde das Rohprodukt auf einer präparativen GPC-Säule aufgetrennt werden.



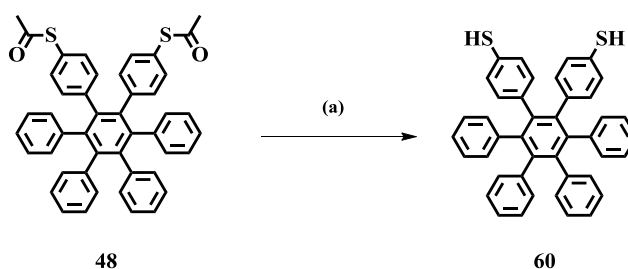
Kohlenstoffmembranen bildet und inwiefern sich diese im Vergleich zu den bisher verwendeten Molekülen unterscheiden.

### 5.3 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol als Vorstufe für Kohlenstoffnanomembranen

S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl) diethanthioat (**48**) wurde in der Gruppe von Professor Götzhäuser an der Universität in Bielefeld entschützt, auf die Goldoberfläche aufgebracht, mit Elektronen bestrahlt und pyrolysiert. Mit Ausnahme der AC-HRTEM-Aufnahmen der Kohlenstoffmembranen, die in Kooperation mit Professor Kaiser an der Universität in Ulm aufgenommen wurden, wurden die Charakterisierungen in Bielefeld vorgenommen.

#### 5.3.1 Herstellung von SAMs

S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl) diethanthioat (**48**) wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) entschützt (Abbildung 5-38).



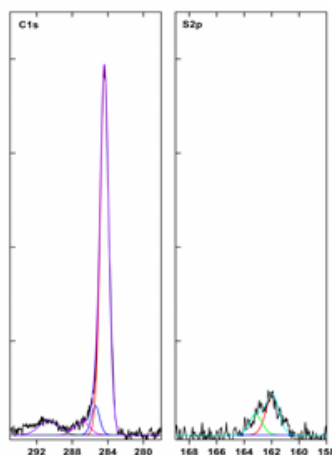
**Abbildung 5-38:** Entschützen der zwei Thioestergruppen im HPB (**48**) zum Thiol (**60**). (a)  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Selbstorganisierte Monolagen aus 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) wurden durch Eintauchen eines Gold-Substrates auf Mica für drei Tage in eine 1  $\mu\text{mol}$  DMF-Lösung erzeugt. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Mit dieser Methode werden die chemische Zusammensetzung und die Schichtdicke der SAM ermittelt. Die Oberfläche wird mit Röntgenstrahlung bestrahlt, wobei die Energie des einfallenden Photons so groß ist, dass Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden können, und die Energie der Elektronen (Kern-Ionisierungsenergie) wird gemessen. Als erste Annäherung sind Kern-Ionisierungsenergien unabhängig von den Bindungen zwischen den Atomen. Daraus folgt, dass XPS-Peaks charakteristisch für die Elemente, ihre chemische Umgebung und die Oxidationsstufe auf der Oberfläche sind<sup>53</sup>.

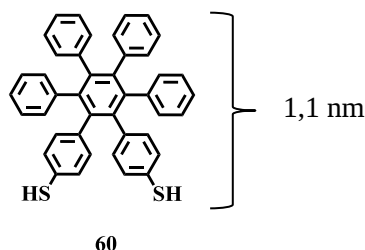
Die chemische Zusammensetzung und die Schichtdicke können aus den Bindungsenergien von C1s und S2p und der Intensität von C1s und Au4f der Photoelektronensignale berechnet werden. 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) bestand das Schwefelsignal aus einem Dublett

S2p<sub>3/2</sub> von 162,0 eV. Diese Bindungsenergie bewies eindeutig die Bildung einer Schwefel-Gold-Bindung<sup>54</sup>. Daraus konnte geschlossen werden, dass das Thiol eine kovalente Bindung mit Gold bildete und nicht nur auf der Oberfläche physisorbiert war.

Der aromatische Kohlenstoff trug zu dem C1s-Signal bei ~ 284,2 eV bzw. 285 eV bei. Die Stöchiometrie und die Schichtdicke konnten aus den XPS-Daten bestimmt werden. Die Schichtdicke der SAM betrug 0,8 nm. Bei einer Größe von 1,1 nm von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) konnte geschlossen werden, dass dieses Molekül nahezu senkrecht auf der Oberfläche standen.



**Abbildung 5-39:** XPS-Daten der SAM aus 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**).



**Abbildung 5-40:** Schema für die Anordnung von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) auf der Goldoberfläche. Die Größe des 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) beträgt 1,1 nm.

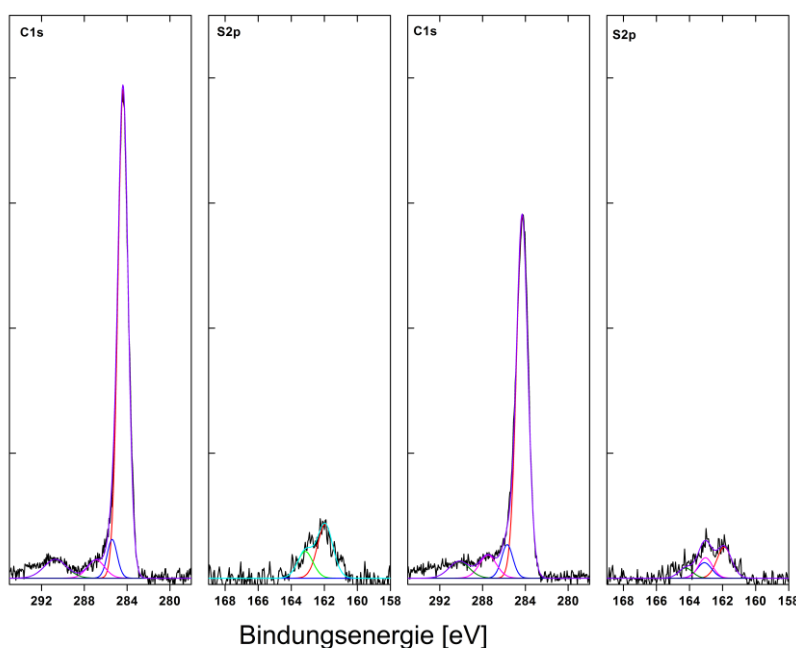
Neben XPS wurde niederenergetische Röntgenbeugung (*low energy electron diffraction*, LEED) zur Charakterisierung der SAM verwendet. Die niederenergetische Elektronenbeugung beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Röntgenbeugung. Allerdings wird hier der Wellencharakter von Elektronen ausgenutzt, und die Beugung von Elektronen wird analysiert. Aufgrund der geringen Energie der Elektronen (10 – 200 eV;  $\lambda = 100 - 400$  pm) wird im Gegensatz zu der Röntgenbeugung nicht der gesamte Festkörper, sondern nur die Oberfläche des Festkörpers untersucht. Mit dieser Methode können die Anordnung der Atome an der Oberfläche und die Dicke einer Schicht auf der Oberfläche bestimmt werden<sup>53</sup>.

3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) war kein LEED-Muster und kein STM-Muster zu erkennen, was dafür sprach, dass keine geordneten SAMs entstanden sind. Im Vergleich zu

den SAMs von [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen sind von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) weniger geordnete und weniger dicht gepackte SAMs entstanden, in denen 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) nahezu senkrecht auf der Gold-Oberfläche stehen.

### 5.3.2 Vernetzung durch Elektronenbestrahlung

Die Vernetzung (Bildung von Nanoschichten) der Aromaten wurde durch einen Elektronenstrahl mit einer Energie von 100 eV und einer Dosis von  $\sim 60 \text{ mC/cm}^2$  im Hochvakuum erreicht. Das entspricht  $\sim 3500$  Elektronen pro  $100 \text{ \AA}^2$ . Ein Vergleich der XPS-Daten vor und nach der Elektronenbestrahlung zeigte, dass Elektronenbestrahlung zu einer Verringerung des Kohlenstoff-Gehalts von 13 % führte, wie man an der Abnahme der Intensität des C1s-Peak erkennen kann (Abbildung 5-41). Außerdem veränderte sich die Anordnung der Moleküle durch die Elektronenbestrahlung, wie an dem Signal von S2p3/2 mit einer Bindungsenergie von 163,5 eV zu erkennen war, das auf die Spaltung der S-Au-Bindung und die Bildung von Thioethern oder Disulfiden zurückgeführt wurde. Die Schichtdicke blieb im Gegensatz zu der SAM bzw. Kohlenstoffmembran, die aus den [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen hergestellt wurde, in der die Schichtdicke abnahm, gleich (Tabelle 5-5).

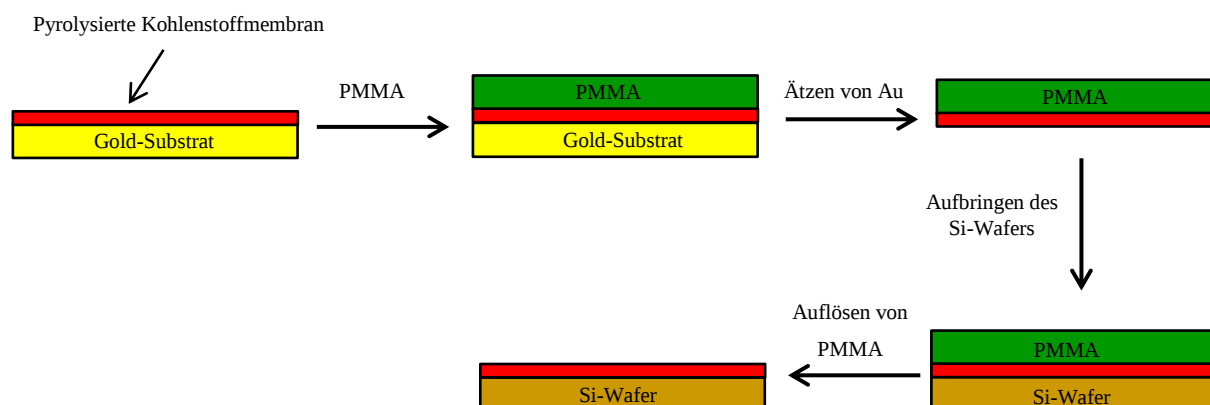


**Abbildung 5-41:** XPS-Daten der SAMs und der Kohlenstoffmembranen von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**).

**Tabelle 5-5:** Dicke der SAM und der Kohlenstoffmembran, Abnahme des Kohlenstoffgehalts nach der Elektronenbestrahlung (100 eV, 60 mC/cm<sup>2</sup>) von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) und dem [1,1'-Biphenyl]-4-thiol (BPT).

| Molekül | Dicke SAM [Å] | Dicke der Kohlenstoffmembran [Å] | Abnahme des Kohlenstoffgehalts [%] |
|---------|---------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 60      | 8             | 8                                | 13                                 |
| BPT     | 10            | 9                                | 5                                  |

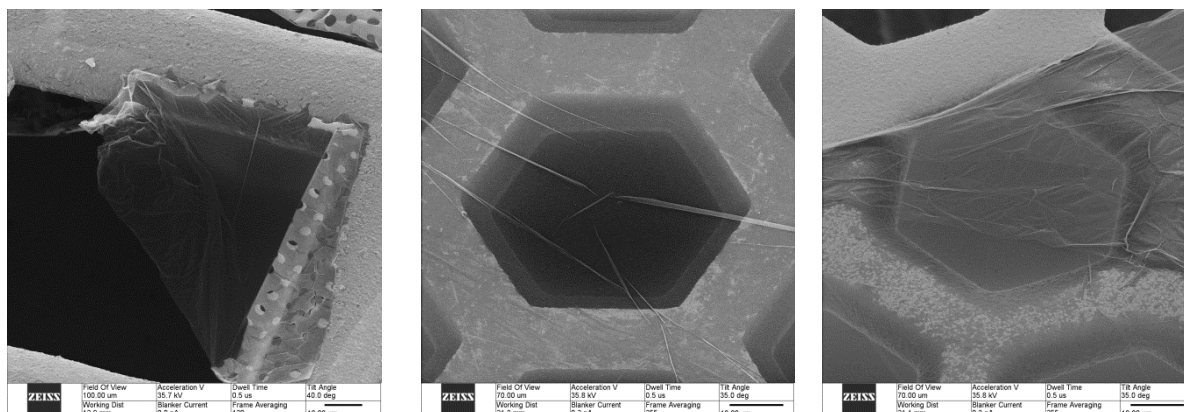
Um zu sehen, ob Kohlenstoffnanomembranen hergestellt wurden, wurden die elektronenbestrahlten SAMs von Gold auf TEM-Grids übertragen und mittels Helium-Ionen-Mikroskopie visualisiert. Aufgrund der Leitfähigkeit von Gold muss die Kohlenstoffmembran für die HIM-Aufnahmen von dem Goldsubstrat auf ein PMMA-Substrat übertragen werden. Dafür wurde PMMA auf die Kohlenstoffmembran mittels Schleuderbeschichtung (*Spin-coating*) aufgebracht. Gold wurde danach mit einem Iod/Kaliumiodid-Bad aufgelöst (Abbildung 5-42). Anschließend wurde die pyrolysierte Kohlenstoffmembran-PMMA auf TEM-Gitter transferiert, indem das TEM-Gitter auf das Graphen-PMMA aufgebracht und PMMA mit Aceton aufgelöst wurde. Auf diese Weise wurde die pyrolysierte Kohlenstoffmembran auf das TEM-Gitter für die Helium-Ionen-Mikroskopie-Aufnahmen übertragen.



**Abbildung 5-42:** Schema für die Übertragung der pyrolysierten Kohlenstoffmembran von einem Goldsubstrat auf einen Si-Wafer.

HIM ist eine neue Mikroskopiemethode, in der geladene Partikel (positiv geladene Helium-Ionen) auf die Probe geschossen werden. Bei dieser Methode rastert ein Helium-Ionenstrahl die Oberfläche wie beim Rasterelektronenmikroskop ab<sup>55</sup>. Die Helium-Ionen-Mikroskopie verbindet hohe Auflösung (~ 4 Å) mit hoher Oberflächenempfindlichkeit und der Möglichkeit nicht leitende Proben zu untersuchen. HIM ist daher besonders gut zur Untersuchung von ultradünnen Oberflächen wie die Kohlenstoffnanomembranen geeignet.

Die HIM-Aufnahmen zeigten, dass sehr homogene freistehende Kohlenstoffnanomembranen von den elektronenbestrahlten, transferierten Kohlenstoffmembranen, die aus 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) hergestellt worden waren, erhalten wurden (Abbildung 5-43).



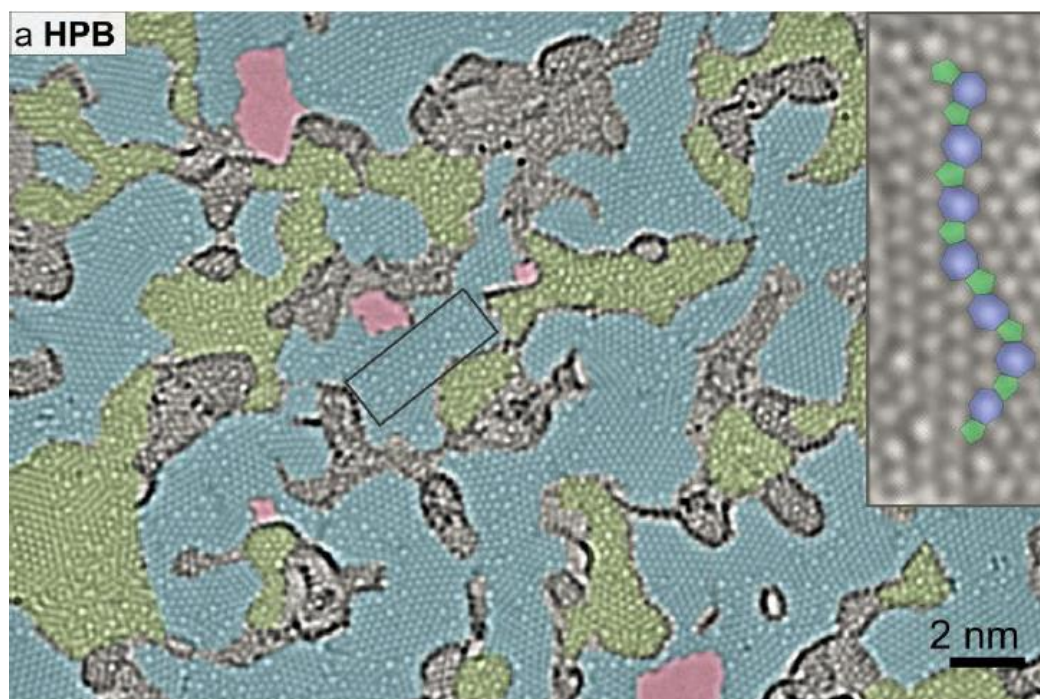
**Abbildung 5-43:** Helium-Ionen-Mikroskopie-Aufnahme von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) nach der Elektronenbestrahlung.

Im Gegensatz zu dem Standard-Molekül [1,1'-Biphenyl]-4-thiol wurden mit 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) Kohlenstoffnanomembranen mit Poren erhalten. Die Schichtdicke betrug 2 nm und die Größe der Poren betrug 3 nm, wobei die Oberflächendichte bei  $1,3 \cdot 10^{15}$  Poren/m<sup>2</sup> lag.

### 5.3.3 Pyrolyse der Kohlenstoffmembranen

Die Nanomembranen wurden bei 900 °C im Ultrahochvakuum ( $10^{-9}$  mbar) pyrolysiert. XPS-Daten zeigten, dass der Schwefel beim Pyrolysieren desorbiert wurde. Dieses Verhalten ist auch von [1,1'-Biphenyl]-4-thiol her bekannt.

Nach der Pyrolyse wurden die Kohlenstoffmembranen mittels AC-HRTEM untersucht. Im Vergleich zu [1,1'-Biphenyl]-4-thiol war die Kohlenstoffmembran homogener. Ungefähr 50% der pyrolysierten Kohlenstoffnanomembran bestanden aus Graphen mit einer einzelnen Schicht (blau). Im HR-TEM war die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome deutlich zu erkennen. Daneben lagen willkürlich orientierte Graphen-Nanokristallite, die über die typischen Heptagon/Pentagon-Korngrenzen verbunden waren (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 5-44). Etwa 20 % bestanden aus Graphen-Doppelschichten (grün). Der Rest stellte ungeordneten Kohlenstoff (schwarz) und Nanoporen (pink) dar.



**Abbildung 5-44:** AC-HRTEM-Aufnahme bei 80 kV der pyrolysierten Kohlenstoffmembran.

Der elektrische Widerstand der Kohlenstoffmembran wurde nach der Pyrolyse durch die Vier-Punkt-Messung gemessen. Dafür ist zunächst ein Transfer von dem Gold-Substrat auf ein  $\text{SiO}_2$ -Substrat notwendig (Transfer: s. Abbildung 5-42). Der elektrische Widerstand lag in einem ähnlichen Größenbereich wie der elektrische Widerstand der pyrolysierten Kohlenstoffmembranen der [1,1'-Biphenyl]-4-thiole. Es wurde gezeigt, dass durch die Pyrolyse aus einem dielektrischen Material ein Material mit einem Widerstand von 110 bzw. 200  $\text{k}\Omega/\text{sq}$  hergestellt wurde.

Aus der Literatur ist bekannt, dass für eine einzelne kristalline Schicht aus Graphen, die nicht-dotiert ist, der Widerstand ungefähr  $6,5 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  betrug<sup>56</sup>.

#### 5.4 Strukturierung von Kohlenstoff mit den Mizellen aus HPB mit zwei PEG-Ketten (1)

HPB mit zwei PEG-Ketten (ohne Thiol) (1) soll auf die Oberfläche aufgebracht werden und dann mit Elektronenbestrahlung und Pyrolyse vernetzt werden. Ziel hierbei ist es Spots oder Streifen von kohlenstoffstrukturiertem Material zu erzeugen. Dafür wurden drei Adsorptionsversuche in Kooperation mit der Gruppe von Professor Gölzhäuser an der Universität in Bielefeld durchgeführt.

Zwei wässrige Lösungen mit einer Konzentration unterhalb und oberhalb der CMC von 1,2-DiPEG-HPB hergestellt. In die zwei wässrigen Lösungen wurden zwei Substrate (Gold auf Mica) eingetaucht. Ein drittes Substrat wurde mit einer Lösung aus 1,2-DiPEG-HPB (1) und Dichlormethan behandelt. Diese Substrate werden mit Heliumionen-Mikroskopie (Kapitel 5.3.2) untersucht und anschließend soll die Vernetzung durch Elektronenbestrahlung erfolgen.

Bei dem Substrat mit der wässrigen Lösung oberhalb der CMC werden mizellare Strukturen auf der Oberfläche erwartet. Die Elektronenbestrahlung soll hier intermolekular und intramolekular zu Vernetzungen führen. Das heißt, einzelne Moleküle werden oxidativ cyclodehydriert und Moleküle, die nebeneinander liegen, werden vernetzt. Moleküle, die übereinander liegen, können nicht vernetzt werden.

Auf der Goldoberfläche wurden mit Helium-Ionen-Mikroskopie sphärische Mizellen aufgenommen. Mit Helium-Ionen-Mikroskopie können keine molekularen Strukturen aufgelöst werden. Eine Auflösung kleiner als 3 nm ist nicht möglich, da es sonst aufgrund des hohen Stroms zu Löchern auf der Oberfläche und zu Verunreinigungen durch den Helium-Ionen-Strahl kommen kann.

Derzeit werden in der Gruppe von Professor Götzhäuser die Proben mit Elektronen bestrahlt und pyrolysiert. Es wird erwartet, dass strukturierter Kohlenstoff entsteht.

## 5.5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Elektronenbestrahlung und der Pyrolyse von [1,1'-Biphenyl]-4-thiolen, HBCs und Pyrenen zeigten einen Zusammenhang zwischen der aromatischen Vorstufe und den Eigenschaften der Kohlenstoffmembranen. Es wurden bisher nur kondensierte aromatische Systeme untersucht. HPB wurde verwendet, da es kein vollständig konjugiertes System ist. In HPB, was nicht planar ist, sind die Aromaten propellerartig angeordnet. Mit 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1"-terphenyl]-4,4"-dithiol (**60**) war es möglich Kohlenstoffmembranen mit Poren herzustellen. Ein weiterer Unterschied zu [1,1'-Biphenyl]-4-thiol war der, dass etwas dünnere Membranen aus 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1"-terphenyl]-4,4"-dithiol (**60**) erhalten wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass je nach der Struktur des Ausgangsmoleküls Membranen mit verschiedenen Eigenschaften wie Dicke oder Nanoporen hergestellt werden können. Diese Membranen können Anwendung in Filtern zur Trennung von Gasen verwendet werden.

Die Elektronenbestrahlung und die Pyrolyse soll auch dazu verwendet werden, um die aromatischen Kohlenstoffatome in den Überstrukturen aus HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) zu vernetzen.

## 5.6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- <sup>2</sup> M. Zolk, F. Eisert, J. Pipper, S. Herrwerth, W. Eck, M. Buck, M. Grunze *Langmuir* **2000**, *16*, 5849.
- <sup>3</sup> J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller *Langmuir* **2000**, *16*, 407 – 415.
- <sup>4</sup> T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6644.
- <sup>5</sup> H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O. Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature* **1985**, *318*, 162.
- <sup>6</sup> S. Iijima *Nature* **1991**, *354*, 56.
- <sup>7</sup> M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657.
- <sup>8</sup> A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley *Science* **1996**, *273*, 483.
- <sup>9</sup> D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers *Nature* **1993**, *363*, 605.
- <sup>10</sup> L. T. Scott *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5102.
- <sup>11</sup> M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott *Science* **2001**, *294*, 828.
- <sup>12</sup> R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- <sup>13</sup> Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. N. Sun, Y. Q. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, et al. *Science* **2011**, *332*, 1294.
- <sup>14</sup> M. Schnietz, A. Turchanin, C. T. Nottbohm, A. Beyer, H. H. Solak, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser *Small* **2009**, *5*, 2651.
- <sup>15</sup> A. K. Geim *Science* **2009**, *324*, 1530.
- <sup>16</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov *Science* **2004**, *306*, 666.
- <sup>17</sup> U. Khan, A. O'Neil, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman *Small* **2010**, *6*, 864.
- <sup>18</sup> W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- <sup>19</sup> C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. deHeer, *J. Phys. Chem B* **2004**, *108*, 19912.
- <sup>20</sup> X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff *Science* **2009**, *324*, 1312.
- <sup>21</sup> X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipur, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- <sup>22</sup> L. Xie, L. Jiao, H. Dai *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14751.
- <sup>23</sup> D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour *Nature* **2009**, *458*, 872.
- <sup>24</sup> J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Mouth, A. P. Seitsonen, M. Saelh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel *Nature* **2010**, *466*, 470.

- <sup>25</sup> Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. Räder, K. Müllen *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878.
- <sup>26</sup> J. Wu, L. Gherghel, M. Watson, J. Li, Z. Wang, C. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7082.
- <sup>27</sup> X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- <sup>28</sup> R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15221.
- <sup>29</sup> L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Qang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim *Science* **2008**, *320*, 356.
- <sup>30</sup> D. Y. Pan, J. C. Zhang, Z. Li, M. H. Wu *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 734.
- <sup>31</sup> J. H. Shen, Y. H. Zhu, C. Chen, X. L. Yang, C. Z. Li *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2580.
- <sup>32</sup> Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G. Q. Shi, L. E. Deng, Y. B. Hou, L. T. Qu *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 776.
- <sup>33</sup> J. S. Wu, W. Pisula, K. Müllen *Chem Rev.* **2007**, *107*, 718.
- <sup>34</sup> J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu, K. P. Loh *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 247.
- <sup>35</sup> R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15221.
- <sup>36</sup> E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 493.
- <sup>37</sup> A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233.
- <sup>38</sup> A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte, A. Götzhäuser *Langmuir* **2009**, *25*, 7342.
- <sup>39</sup> D. Rhinow, N.-E. Weber, A. Turchanin *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12295.
- <sup>40</sup> A. Turchanin, D. Weber, M. Bünenfeld, C. Kisielowski, M. V. Fistul, K. B. Efetov, T. Weimann, R. Stosch, J. Mayer, A. Götzhäuser *ACS Nano* **2011**, *5*, 3896.
- <sup>41</sup> E. N. Wang, R. Karnik *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 552-554.
- <sup>42</sup> P. Angelova, H. Vieker, N.-E. Weber, D. Matei, O. Reimer, I. Meier, S. Kurasch, J. Biskupek, D. Lorbach, K. Wunderlich, L. Chen, A. Terfort, M. Klapper, K. Müllen, U. Kaiser, A. Götzhäuser, A. Turchanin submitted.
- <sup>43</sup> F. - Y. Wang, C. - C. M. Ma, W. - J. Wu *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 943.
- <sup>44</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse 2012, BMBF-Treffen.
- <sup>45</sup> M. Duati, C. Grave, N. Tchegotareva, J. Wu, K. Müllen, A. Shaporenko, M. Zharnikov, J. K. Kriebel, G. M. Whitesides, M. A. Rampi *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 329.
- <sup>46</sup> L. Piot, C. Marie, X. Dou, X. Feng, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1378.
- <sup>47</sup> D. Käfer, A. Bashir, X. Dou, G. Witte, K. Müllen, C. Wöll *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 384.
- <sup>48</sup> X. Dou: Synthesis of Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes – from Building Blocks to Functional Materials Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2011.

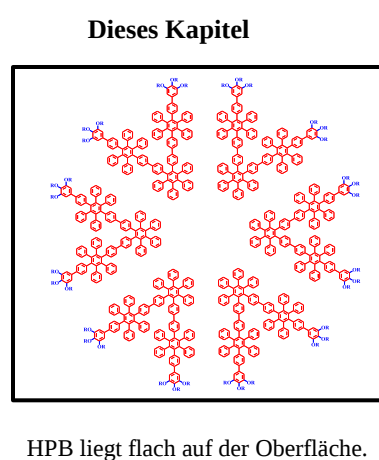
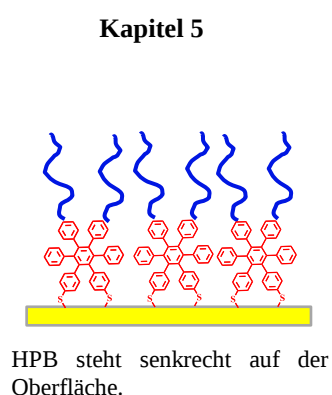
- <sup>49</sup> Y. Ito, A. Miyazaki, K. Takai, V. Sivamurugan, T. Maeno, T. Kadono, M. Kitano, Y. Ogawa, N. Nakamura, M. Hara, S. Valiyaveetil, T. Enoki *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11470.
- <sup>50</sup> B. J. Al-Hourani, J. P. Bravo-Vasquez, L. R. Hermann High, H. Fenniri *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9144.
- <sup>51</sup> U. M. Wiesler: Charakterisierung und Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2000.
- <sup>52</sup> U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988.
- <sup>53</sup> P. Atkins, J. de Paula *Atkins' Physical Chemistry*, **2006**, Oxford University Press, 8. Ausgabe, S. 912ff.
- <sup>54</sup> M. Zharnikov, M. Grunze *J. Phys. Cond. Matter.* **2001**, *13*, 11333.
- <sup>55</sup> B. W. Ward, J. A. Notte, N. P. Economou *J. Vac. Sci. Technol. B* 2006, **24**, 2871.
- <sup>56</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov *Nature* **2005**, *438*, 197.

## 6. Selbstorganisation des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers

### 6.1 Einleitung

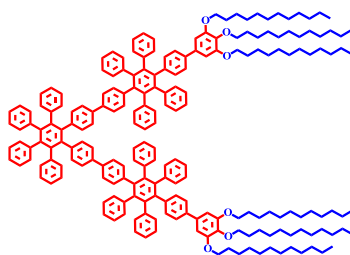
#### 6.1.1 Konzept

In diesem Kapitel werden Moleküle an der Flüssig/Fest-Grenzfläche untersucht. Im Gegensatz zu Kapitel 5 werden die Moleküle keine Ankergruppen tragen und nicht senkrecht auf der Oberfläche stehen, sondern sie werden aufgrund der  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten und dem Substrat (hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG)) flach auf der Oberfläche liegen (Abbildung 6-1). Man spricht hier von einer *face-on- Adsorption*. Von HBCs ist die *face-on- Adsorption* auch bekannt<sup>1</sup>.



**Abbildung 6-1:** Schema für die unterschiedliche Anordnung der HPBs. **Links:** Senkrechte Anordnung der HPBs mit Schwefelatomen auf Gold (Kapitel 5) von der Seite betrachtet. **Rechts:** Planare Anordnung der HPBs an der Flüssig/Fest-Grenzfläche von oben betrachtet (dieses Kapitel).

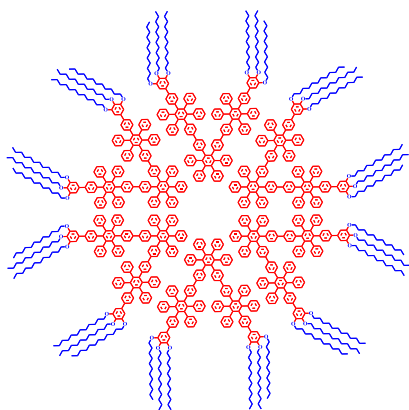
Ein weiterer Unterschied zu Kapitel 5 ist, dass in diesem Kapitel die Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche und nicht an der Luft/Fest-Grenzfläche untersucht wird. Wie aus der Literatur bekannt ist, bilden organische Moleküle an der Flüssig/Fest-Grenzfläche hochgeordnete Strukturen<sup>2</sup>; dieses Verfahren soll auch in dieser Arbeit angewendet werden. Allerdings sollen nicht wie bisher in der Literatur beschrieben kleine Bereiche aus Aromaten aufgebaut werden, sondern es sollen große zweidimensionale Bereiche aus Aromaten erzeugt werden. Dafür müssen zunächst große Moleküle aus Aromaten, durch deren Form und Amphiphilie die Selbstorganisation herrührt, synthetisiert werden. Für diesen Zweck soll nicht nur ein HPB sondern ein gewinkeltes Molekül aus drei HPBs mit sechs Dodecylketten hergestellt werden (Abbildung 6-2). Der Grund dafür, dass ein Molekül aus drei Hexaphenylbenzolen synthetisiert wurde, lag darin, dass auf diese Weise eine sehr große aromatische Kopfgruppe eingeführt werden konnte. Die Dodecylketten dienen als Strukturgeber und Abstandshalter zwischen den Aromaten. Außerdem sollen sie die Adsorption der Aromaten auf HOPG unterstützen.



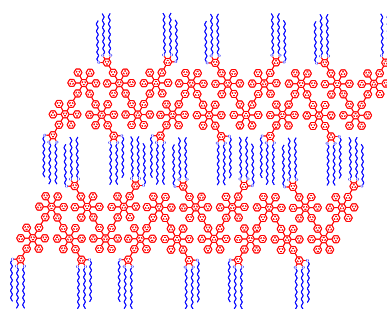
**Abbildung 6-2:** Strukturformel des Moleküls, das synthetisiert werden soll.

Das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer kann sich beispielsweise wie in Abbildung 6-3 dargestellt, anordnen. Zum einen können sich die Moleküle kreisförmig anordnen, zum anderen können Streifen aus den *ortho*-verknüpften HPB-Trimern entstehen. Die Verflechtung der Alkylketten von zwei Molekülen kann zur Stabilisierung der zweidimensionalen Strukturen führen.

**Kreisförmige Anordnung der Trimere**



**Streifenförmige Anordnung der Trimere**



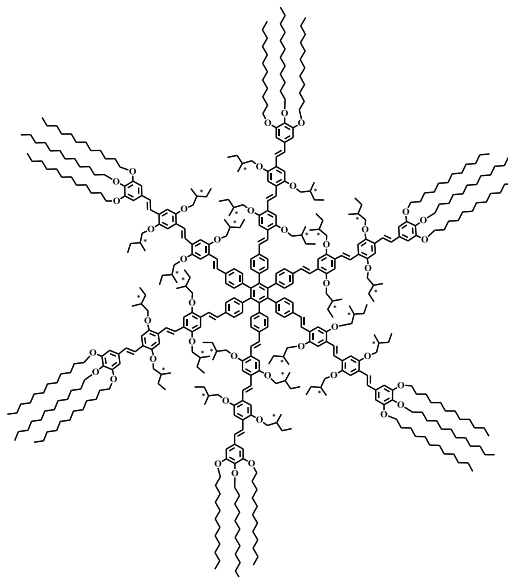
**Abbildung 6-3:** Schema für mögliche Anordnungen der *ortho*-verknüpften HPB-Trimere. **Links:** Kreisförmige Anordnung der *ortho*-verknüpften HPB-Trimere. **Rechts:** Streifenförmige Anordnung der Trimere.

Nach der Untersuchung der Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zwischen HOPG und 1-Phenylloctan mit STM (*scanning tunneling microscopy*, Rastertunnelmikroskopie) sollen Reaktionen auf der Oberfläche erfolgen. Im Zusammenhang mit den Reaktionen stellt sich die Frage, wie Aryl-Aryl-Bindungen gezielt geknüpft werden können. Reaktionen mit Eisen(III)chlorid und Nitromethan, das von der Scholl-Reaktion bekannt ist, kann nur für intramolekulare Reaktionen verwendet werden. Intermolekulare Reaktionen sollen in dieser Arbeit durch Bestrahlung mit Elektronen und darauffolgende Pyrolyse erfolgen.

### 6.1.2 Stand der Literatur

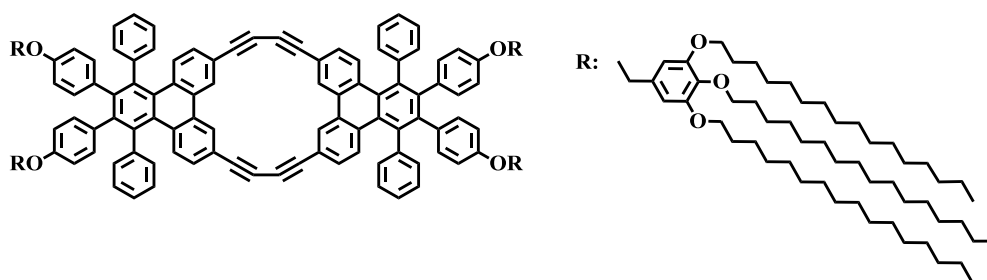
Die Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche bietet die Möglichkeit, hochgeordnete Strukturen aufzubauen. Beispielsweise wurde Oligo(*p*-phenylenvinyl)-substituiertes HPB an der

Flüssig/Fest-Grenzfläche mittels STM charakterisiert. Es bildeten sich sternförmige Punkte (Abbildung 6-4). Aufgrund des höheren Tunnelstroms in den Aromaten im Vergleich zu den Alkylresten wurden die hellen, sternförmigen Bereiche dem HPB zugeordnet<sup>3</sup>. Die Alkylgruppen wurden als graue Linien abgebildet, die parallel zu den Symmetrieachsen des Graphits verliefen. Diese Anordnung der Alkylketten an der Flüssig/Fest-Grenzfläche ist von anderen Molekülen her auch bekannt<sup>4</sup>.



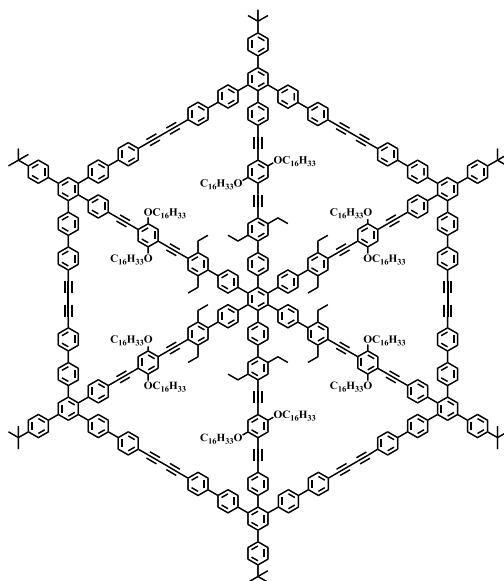
**Abbildung 6-4:** Strukturformel von Oligo(*p*-phenylenvinylene) substituiertem Hexaphenylbenzol mit 24 Stereozentren<sup>3</sup>.

Neben dem mit sechs Oligo(*p*-phenylenvinylene)-Gruppen substituiertem HPB führte ein Makrozyklus aus Butadiin-verbrückten Triphenylenen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zu einer konzentrationsabhängigen zweidimensionalen Struktur (Abbildung 6-5)<sup>5</sup>.



**Abbildung 6-5:** Strukturformel von einem Makrozyklus aus Butadiin-verbrückten Triphenylenen<sup>5</sup>.

Ein weiterer Makrozyklus aus Oligophenyleneethynylene und Hexaphenylbenzol im Inneren wurde an der Flüssig/Fest-Grenzfläche adsorbiert (Abbildung 6-6).



**Abbildung 6-6:** Strukturformel von einem Makrozyklus aus Oligophenylethyne mit Hexaphenylbenzol<sup>6</sup>.

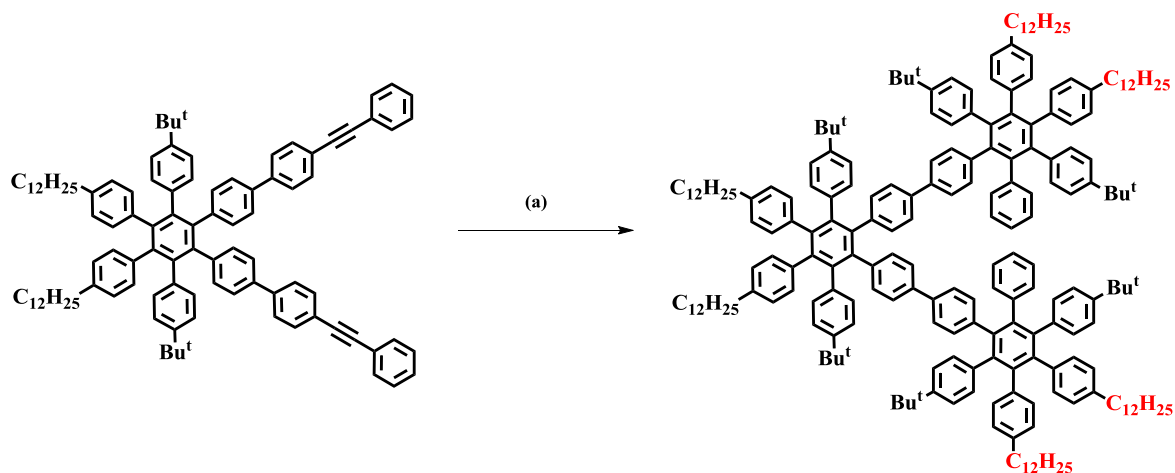
Hier konnten die einzelnen Moleküle mit STM als radförmige Strukturen visualisiert werden<sup>6</sup>.

In dieser Arbeit sollen die Aromaten in den oben dargestellten Punkte oder Streifen aus den *ortho*-verknüpften HPB-Trimeren (Abbildung 6-3), die sich durch Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche angeordnet haben, untersucht werden.

## 6.2 Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers

### 6.2.1 Stand der Literatur zur Synthese eines *ortho*-verknüpften HPB-Trimers

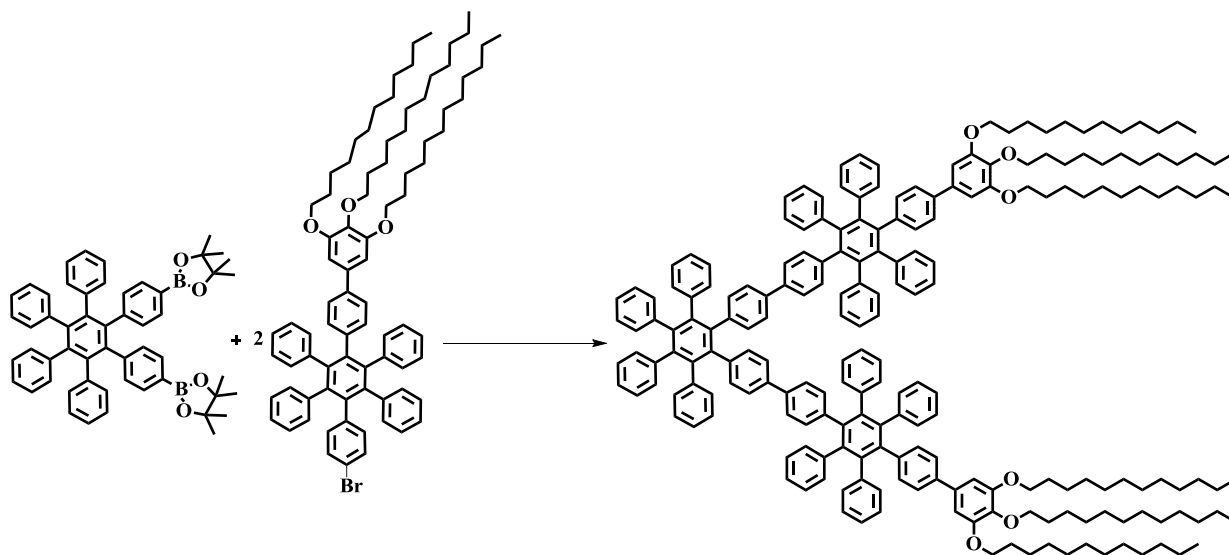
Es soll ein *ortho*-verknüpftes Trimer aus HPBs hergestellt werden. In der Literatur ist die Synthese des *ortho*-verknüpften HPB- bzw. HBC-Trimers beschrieben. Das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer wird über eine Diels-Alder-Reaktion synthetisiert (Abbildung 6-7). Der Nachteil dieser Syntheseroute ist, dass die Alkylketten nicht definiert in der *para*-Position eingeführt werden können<sup>7</sup>. Deshalb soll in dieser Arbeit ein anderes Syntheseverfahren entwickelt werden.



**Abbildung 6-7:** Strukturformel des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers. (a) Diphenylether, Rückfluss, 4h, 72 %<sup>7</sup>.

### 6.2.2 Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers in dieser Arbeit

In dieser Arbeit soll das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer durch Suzuki-Reaktion von einem Äquivalent von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan und zwei Äquivalenten von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl synthetisiert werden (Abbildung 6-8).



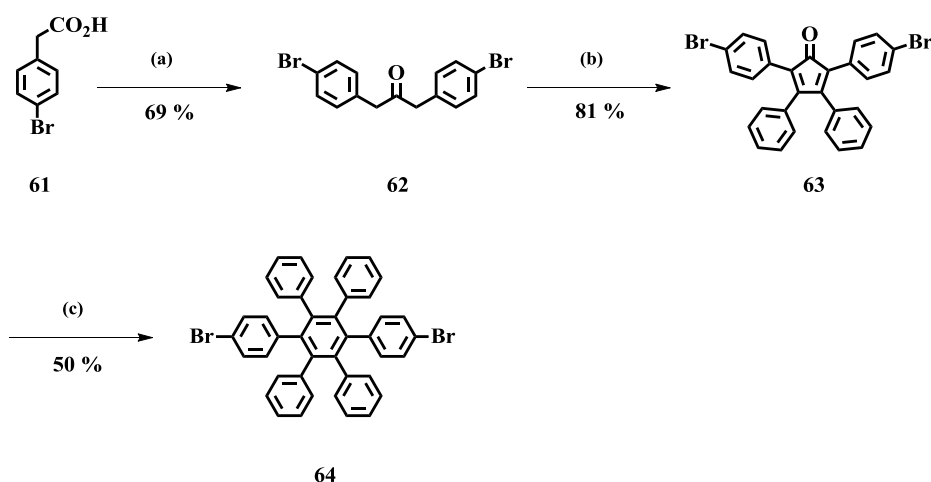
**Abbildung 6-8:** Syntheschema für das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer: Suzuki-Reaktion von einem Äquivalent von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan und zwei Äquivalenten von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl.

In Kapitel 6.2.3 und 6.2.4 wird die Synthese von einem mit drei Dodecylketten und einer Bromidgruppe substituiertem HPB beschrieben. In Kapitel 6.3 wird die Synthese von einem mit zwei Boronsäureestergruppen substituiertem HPB und die Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers vorgestellt.

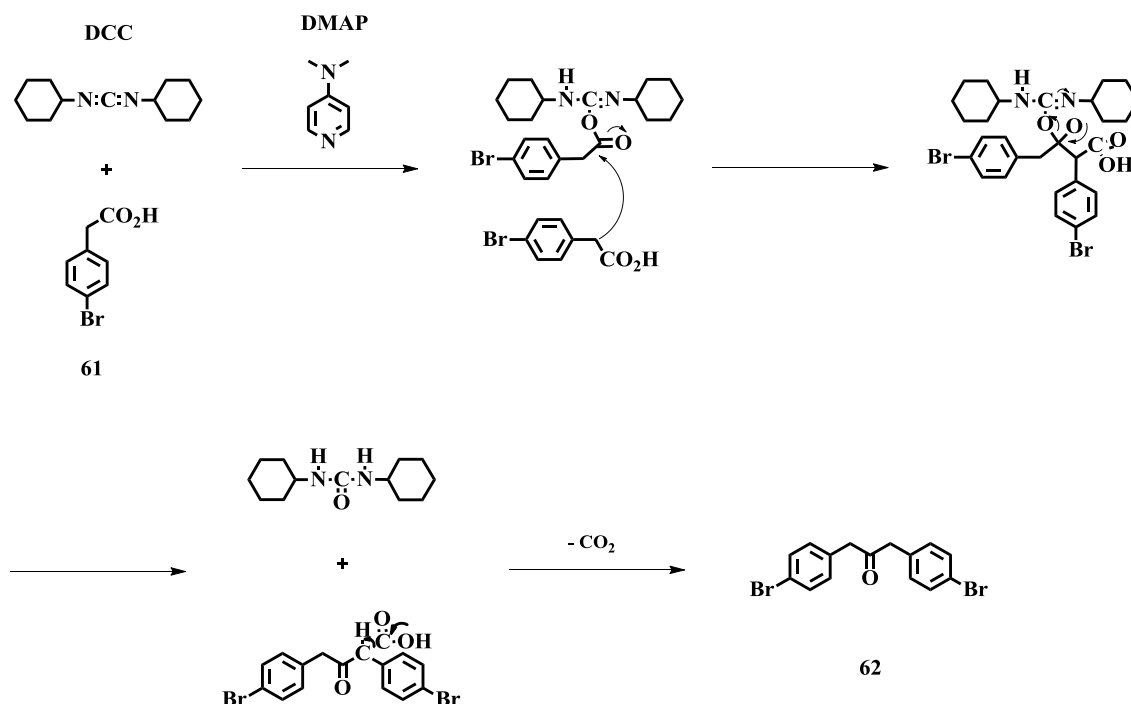
### 6.2.3 Synthese 1 für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (67)

In der Synthese 1 sollen die Alkylketten in 5'-(4-Bromophenyl)-3',4',6'-triphenyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-3''',4''',5'''-triol (**66**) eingeführt werden. Dafür wurde 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**) durch Selbstkondensation von 4-Bromphenylessigsäure (**61**) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) nach der in der Literatur beschriebenen Methode hergestellt (Abbildung 6-9)<sup>8</sup>. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 6-10 dargestellt<sup>9</sup>. Durch DCC und DMAP wird die Carbonsäure in 4-Bromphenylessigsäure (**61**) aktiviert (vgl. Steglich-Veresterung<sup>10</sup>). Dadurch wird der nukleophile Angriff der zweiten 4-Bromphenylessigsäure (**61**)

erleichtert. Die Decarboxylierung führte zu 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**) in einer Ausbeute von 69 %.



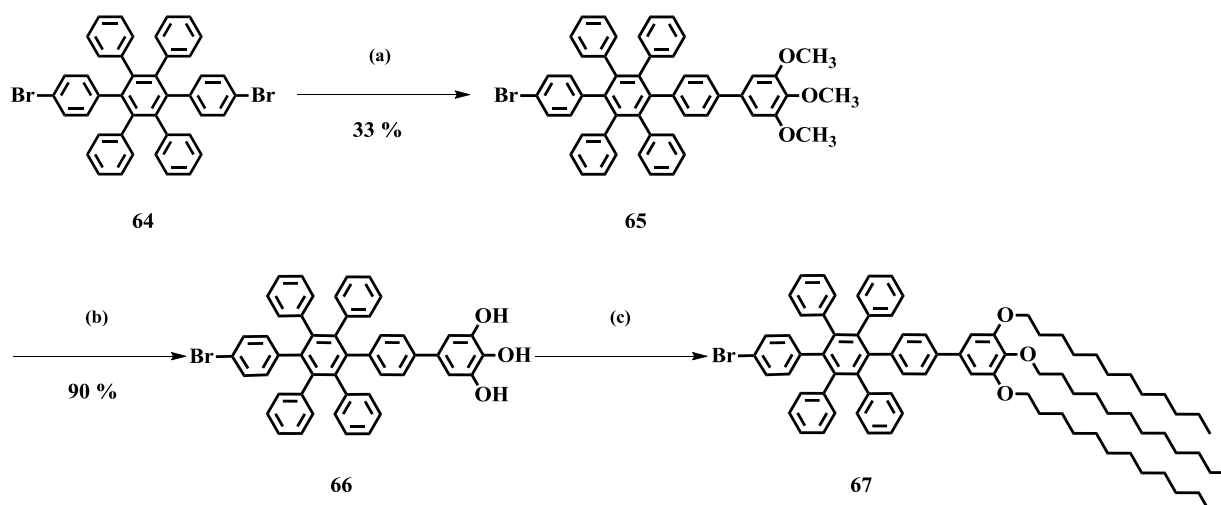
**Abbildung 6-9:** Synthese 4-Bromo-4'-(4-bromophenyl)-3',5,6'-triphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (**64**). (a) Dicyclohexylcarbodiimid, 4-Dimethylaminopyridin, Dichlormethan, RT, 36h, 69 %; (b) Benzil, Kaliumhydroxid, Ethanol, Rückfluss, 1h, 81 %; (c) Diphenylacetylen, Diphenylether, Mikrowelle: 220°C, 300 W, 12h, 50 %.



**Abbildung 6-10:** Reaktionsmechanismus der Synthese von 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**).

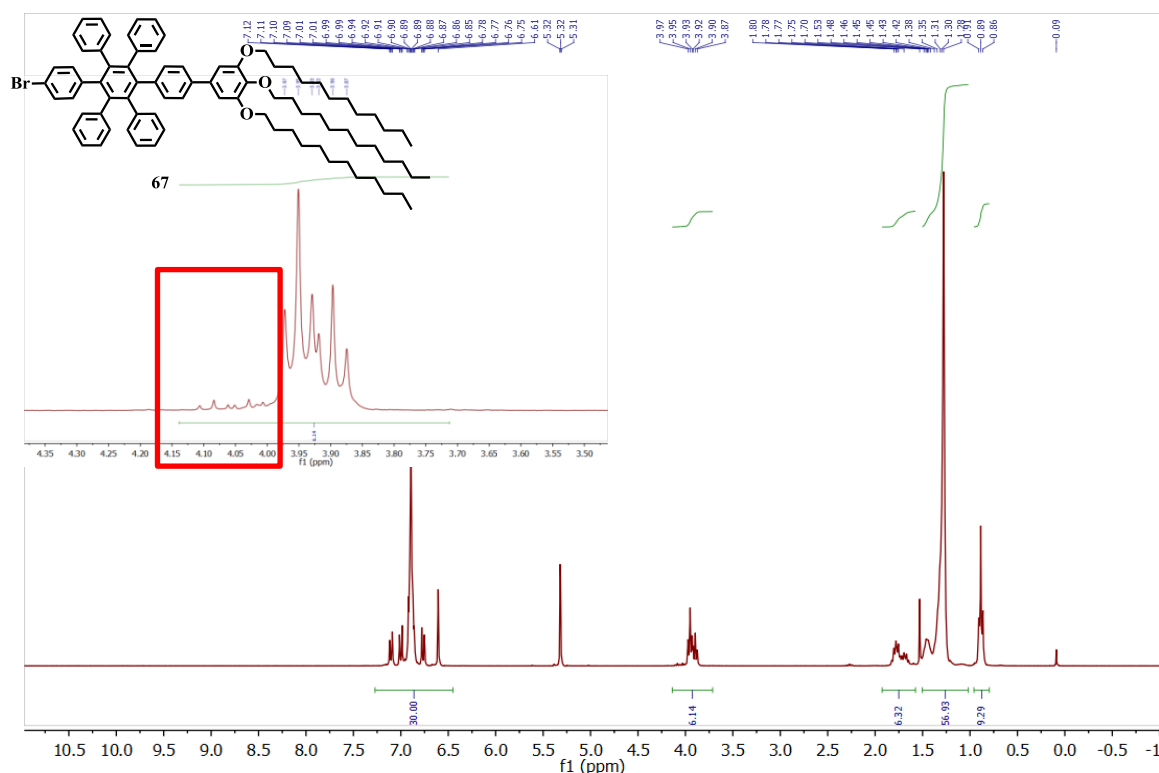
Im zweiten Schritt wurde 2,5-Bis(4-bromophenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**63**) aus Benzil und 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**) nach der aus der Literatur bekannten Syntheseroute in einer Ausbeute von 81 % hergestellt<sup>11</sup>. Darauf folgte die Diels-Alder-Reaktion des 2,5-Bis(4-bromophenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**63**) mit Diphenylacetylen. In einer Ausbeute von

50 % konnte 4-Bromo-4'-(4-bromophenyl)-3',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**64**) hergestellt werden.



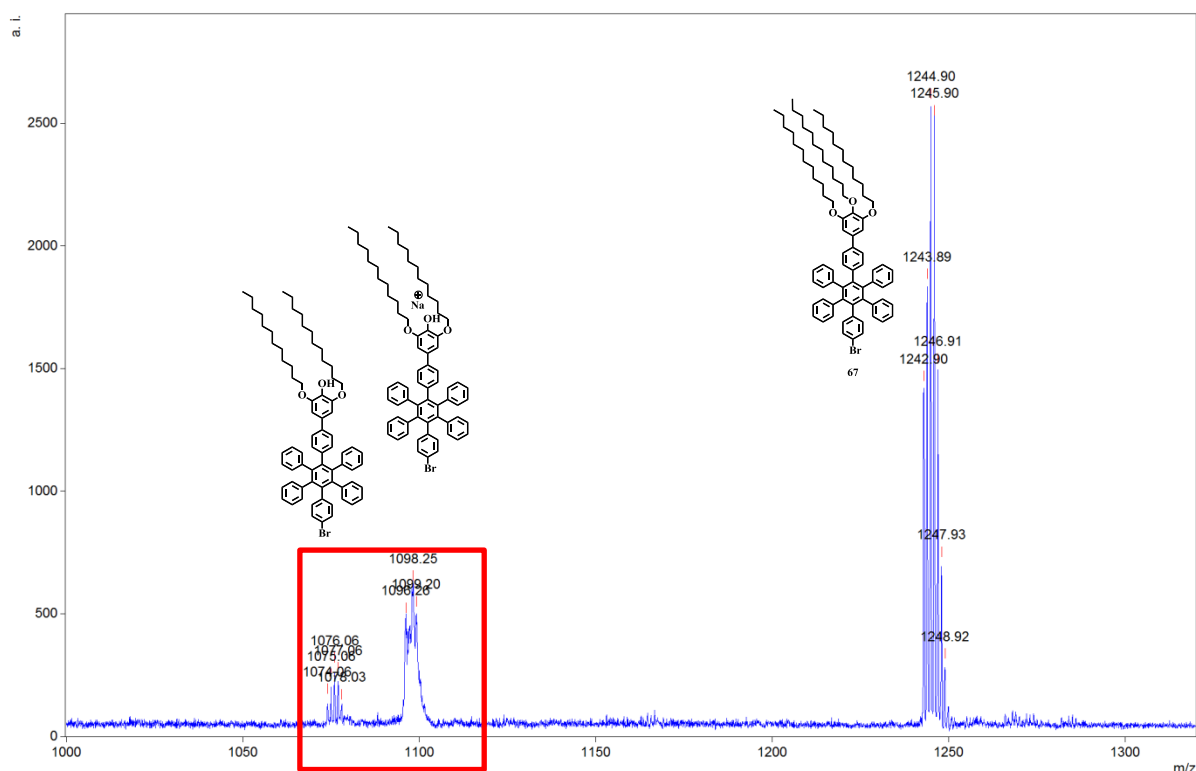
**Abbildung 6-11:** Synthese 1 für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**). (a) 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure, Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aliquat 336, Toluol, 80 °C, 16h, 33 %; (b) BBr<sub>3</sub>, DCM, 0°C auf RT, 90 %; (c) 1-Bromododecan, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 90 °C, 18h.

Anschließend wurde über eine Suzuki-Reaktion eine Trimethoxyphenylgruppe in das HPB (**65**) in einer Ausbeute von 33 % eingeführt. Die niedrige Ausbeute lässt sich damit erklären, dass sowohl Edukt als auch disubstituiertes Produkt in der Reaktionslösung vorlagen. Die vollständige Entschützung der Methoxygruppen erfolgte mit Bortribromid in Dichlormethan. Die Ausbeute betrug 90 %. Anschließend wurde die so erhaltene Verbindung (**66**) dreifach alkyliert (Abbildung 6-11). Allerdings war noch ein geringer Anteil von einem mit zwei Alkylketten substituiertem HPB vorhanden. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Alkylierung erneut angesetzt. Eine chromatographische Auftrennung von einem mit zwei und drei Alkylketten substituiertem HPB war mittels Kieselgelsäule nicht möglich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und im MALDI-TOF-Spektrum waren immer noch geringe Mengen des zweifach substituierten Produkts vorhanden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war das zweifach substituierte Produkt dadurch zu erkennen, dass kleine Peaks neben den Peaks bei 3,97 ppm zu sehen waren. Im roten Kasten sieht man die Peaks von einem zwei Dodecylketten substituiertem HPB in der Vergrößerung (Abbildung 6-12).



**Abbildung 6-12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**). In der Vergrößerung ist der Bereich 3,50 ppm bis 4,40 ppm dargestellt.

In Abbildung 6-13 ist das MALDI-TOF-Spektrum des Produkts (**67**) dargestellt. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) lag bei 1246 ist. Daraus wurde geschlossen, dass das Produkt (**67**) hergestellt wurde. Allerdings sieht man auch ein mit zwei Dodecylketten substituiertes HPB und das Natriumaddukt, was im roten Kasten in Abbildung 6-13 markiert wurde. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von einem mit zwei Dodecylketten substituiertes HPB betrug 1074 und das Natriumaddukt hat ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 1097.



**Abbildung 6-13:** MALDI-TOF-Spektrum (DCM, Dithranol) von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) (Synthesestrategie 1). Roter Kasten: ein mit zwei Dodecyllketten substituiertes HPB und das dazugehörige Natriumaddukt.

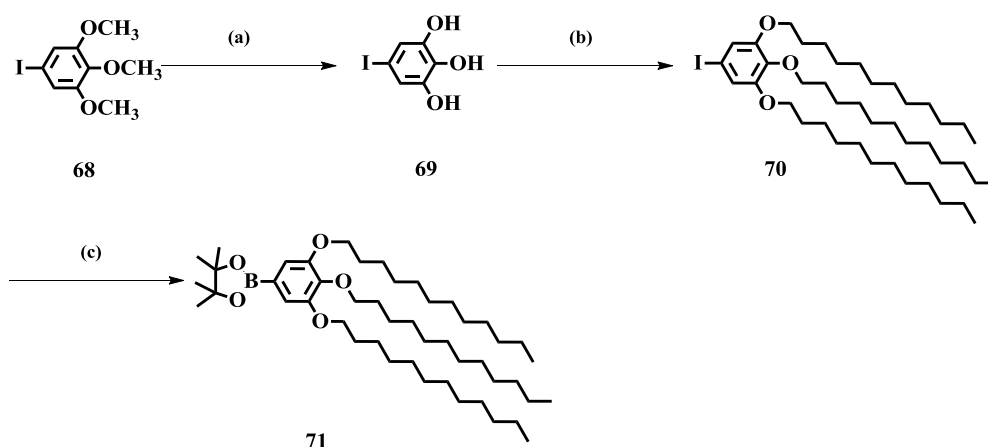
Da die Verunreinigung aus einem mit zwei Dodecyllketten substituiertem HPB trotz sämtlicher Aufreinigungversuche nicht entfernt werden konnte und ausgeschlossen wurde, dass die geringere Masse im MALDI-TOF-Spektrum von Fragmentierungen während der Laserbestrahlung herrührte, wurde Synthese 2 eingeschlagen.

#### 6.2.4 Synthese 2 für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**)

In dieser Synthesestrategie soll die Einführung der Dodecyllketten in 5-Iod-1,2,3-trihydroxybenzol (**69**) erfolgen. Es wird davon ausgegangen, dass in einem kleineren aromatischen System als HPB die Einführung der Dodecyllketten vollständig ablaufen kann. Die Borylierung von 1,2,3-Tris(dodecyloxy)-5-iodbenzol (**70**) und die darauffolgende Suzuki-Reaktion dieser Verbindung (**70**) mit 4-Bromo-4'-(4-bromophenyl)-3',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**64**) sollen zu 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) führen (Abbildung 6-14).

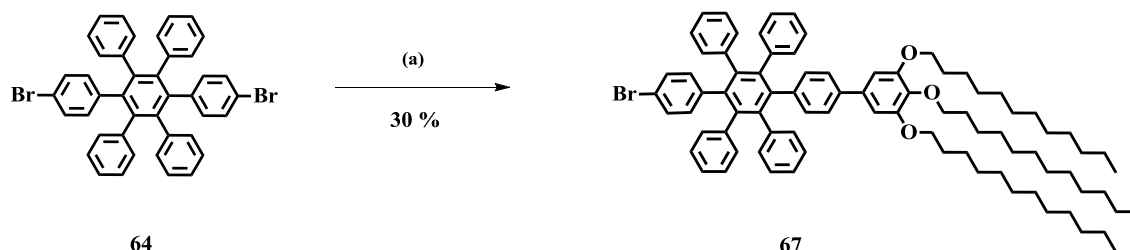
Zuerst wurden die Methoxygruppen in 5-Iod-1,2,3-trimethoxybenzol (**68**) mit Bortribromid in Dichlormethan vollständig entschützt. Es wurde 5-Iodbenzol-1,2,3-triol (**69**) in einer Ausbeute von 68 % hergestellt. Daraufhin folgte die Alkylierung. In diesem Fall waren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine

kleinen Peaks neben den Peaks des Aromaten mit drei Dodecylketten (**70**) zu erkennen (Abbildung 6-15). Im MALDI-TOF-Spektrum war der Produktpeak bei 757 deutlich zu erkennen. Allerdings lag bei 589 dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 2,3-Bis(dodecyloxy)-5-iodophenol die Matrix Dithranol. Deshalb konnten aus dem MALDI-TOF-Spektrum keine Schlüsse gezogen werden, ob die Alkylierung vollständig war oder nicht. Im FD-MS-Spektrum war kein Peak von 2,3-Bis(dodecyloxy)-5-iodophenol, sondern nur der Produktpeak von 1,2,3-Tris(dodecyloxy)-5-iodobenzol (**70**) zu sehen.

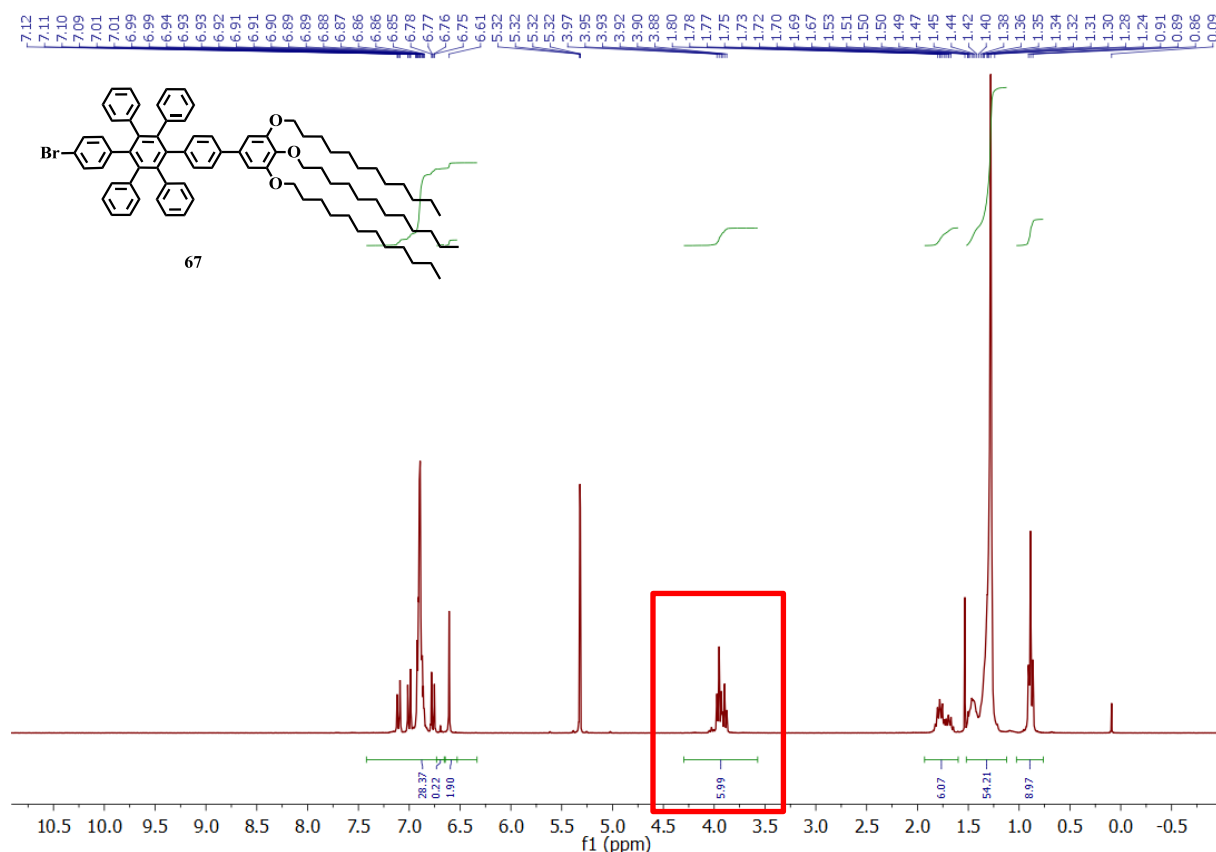


dieser Reaktion betrug 65 %. Mit NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie wurde das Produkt **71** identifiziert.

Danach wurde mit einer Suzuki-Reaktion 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) in einer Ausbeute von 30 % eingeführt. Die Charakterisierung des Produkts **67** erfolgte mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man sehr geringe Mengen von Verunreinigungen, die auf das mit zwei Dodecylketten substituierte HPB zurückzuführen waren (Abbildung 6-17).



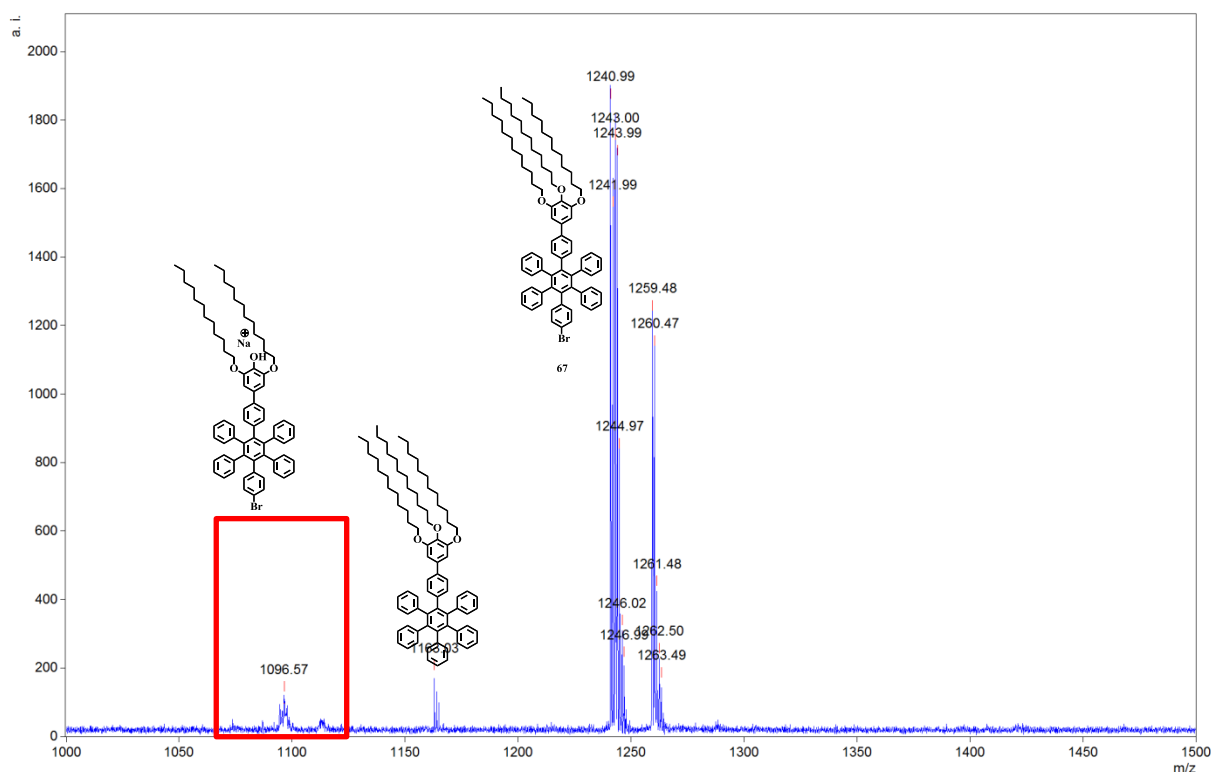
**Abbildung 6-16:** Syntheseroute für 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**). (a) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aliquat 336, Toluol, 100 °C, 16h, 30 %.



**Abbildung 6-17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**).

Auch im MALDI-TOF-Spektrum sieht man die erwartete Masse des HPBs mit zwei Dodecylketten bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 1097 (Abbildung 6-18). Im Gegensatz zu der Synthese 1 trat hier nur das Natriumaddukt auf. Vergleicht man dieses MALDI-TOF-Spektrum mit dem MALDI-TOF-Spektrum der Synthese 1 (6.2.3) kann man erkennen, dass deutlich weniger mit zwei Dodecylketten substituiertes HPB vorlag, vorausgesetzt, dass man das MALDI-TOF-Spektrum als quantitativ betrachten kann. Der Hauptpeak lag bei 1241. Außerdem sah man einen kleinen Peak bei 1163. Dies war auf ein mit drei Dodecylketten minus einer Bromidgruppe substituiertes HPB zurückzuführen. Dehalogenierungen durch palladiumkatalysierte Reaktionen sind aus der Literatur bekannt. Bereits in Kapitel 3 wurden Dehalogenierungen beschrieben<sup>12</sup>. Dieses Nebenprodukt kann nach der Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers leicht abgetrennt werden.

Für die Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (Kapitel 6.2.5) wurde das nach der Synthese 2 synthetisierte 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) verwendet.

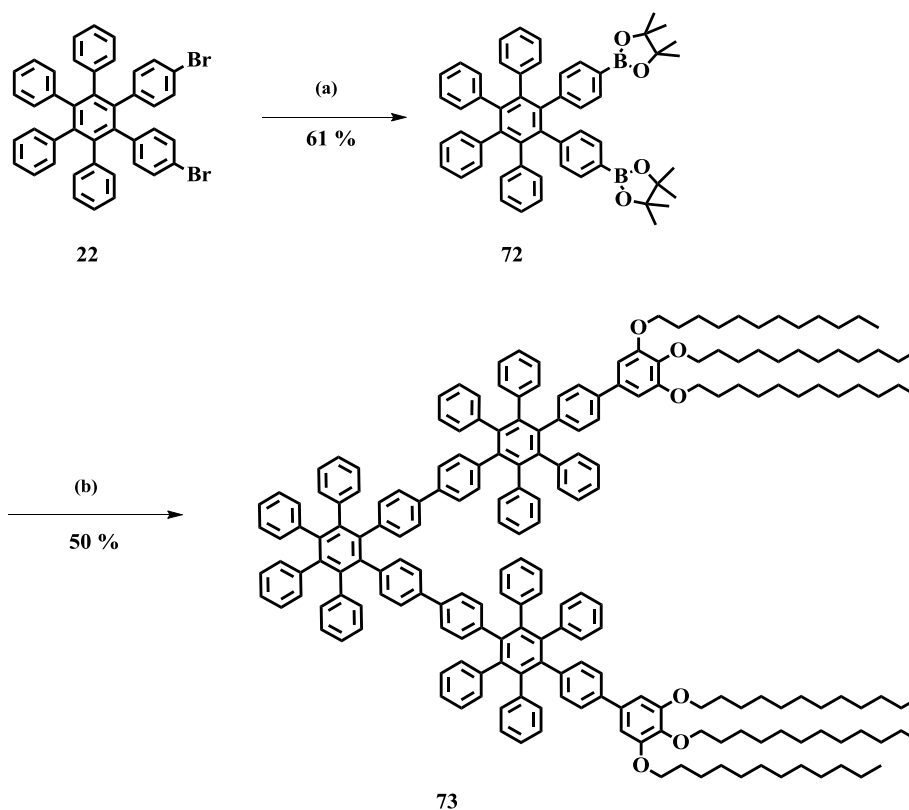


**Abbildung 6-18:** MALDI-TOF-Spektrum (DCM, Dithranol) von 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**) (Synthese 2).

### 6.2.5 Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers

Für die Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) muss noch das 2,2'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**72**) hergestellt werden. Dafür wurde 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) mit Bis(pinacolatodiboron) und [1,1'Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II) in einer Ausbeute von 61 % boryliert (Abbildung 6-19).

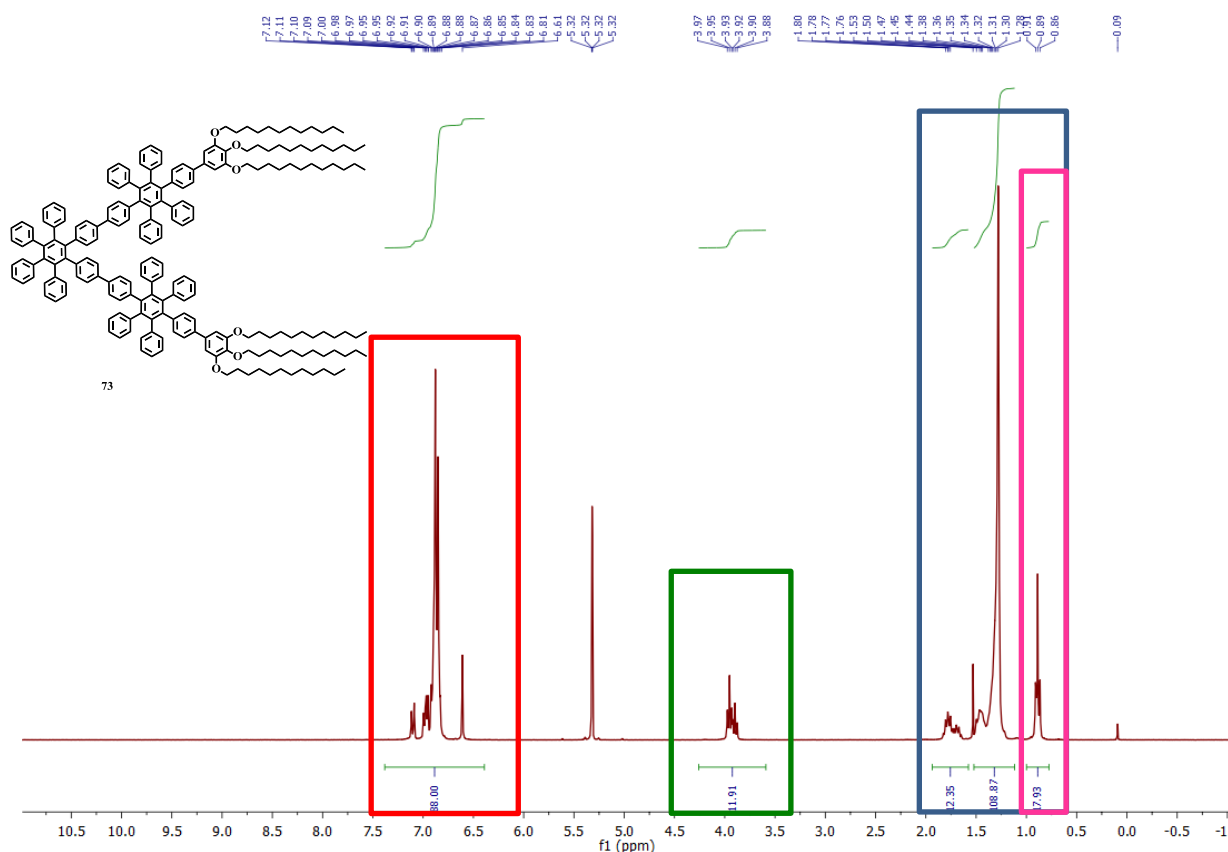
Die Reaktionsvorschrift für die palladiumkatalysierte Borylierung von Aromaten mit Brom-Atomen wurde der Literatur entnommen<sup>13</sup>.



**Abbildung 6-19:** Synthese von 2,2'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**72**) und dem *ortho*-verknüpften HPB-Trimer. (a) Bis(pinacolatodiboron), [1,1'Bis(diphenylphosphino)ferrocen]-dichlorpalladium(II), Kaliumacetat, Dioxan, 90 °C, 24h, 61 %; (b) **67**, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aliquat 336, Toluol, 100 °C, 16h, 50 %.

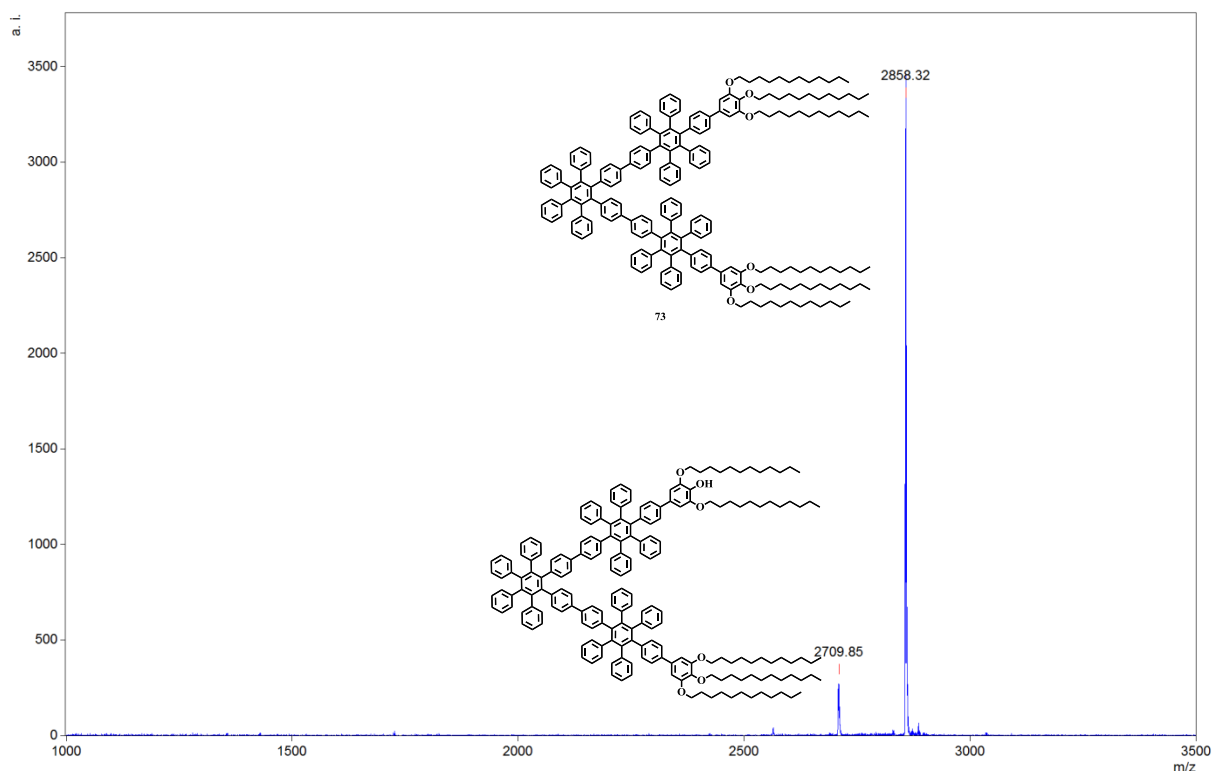
Die Suzuki-Reaktion für die Trimerisierung erfolgte nach Standardbedingungen. Das Produkt **73** ließ sich in einer Ausbeute von 50 % isolieren. Die relativ niedrige Ausbeute lässt sich darauf zurückführen, dass ein geringer Teil des Produkts (**67**) aus 3''',4''',5'''-Tris(dodecyloxy)-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl bestand und somit nicht reagiert hat.

Das Produkt **73** wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 6-20) und MALDI-TOF-Spektrometrie (Abbildung 6-21) charakterisiert.



**Abbildung 6-20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von dem *ortho*-verknüpften HPB-Trimer **73**. Im roten Kasten sind die aromatischen Protonen, im grünen Kasten sind die Protonen, die direkt am Kohlenstoff, der am Sauerstoff gebunden ist, im blauen Kasten sind die aliphatischen Protonen bis auf die direkt am Kohlenstoff neben dem Sauerstoff (der Wasserpeak ist ebenfalls im blauen Kasten) und im pinken Kasten sind die sechs Methylgruppen markiert.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entsprach das Verhältnis der aromatischen Protonen (88) (roter Kasten) zu den direkt am Sauerstoff gebundenen Protonen (12) (grüner Kasten) exakt dem erwarteten Wert von 88/12. Außerdem wurde das Triplet bei 0,89 ppm (pinkfarbener Kasten) der Methylgruppe zugeordnet. Die restlichen aliphatischen Protonen lagen im Bereich von 1,22 ppm bis 1,80 ppm. Die Anzahl der Protonen konnte nicht dem Integral der Protonen gleichgesetzt werden, da der Wasserpeak bei 1,50 ppm hier störend ist. Da das Verhältnis der Protonen aber ansonsten den erwarteten Werten entsprach wurde aus diesem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum geschlossen werden, dass das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer (**73**) hergestellt wurde. Auch das MALDI-TOF-Spektrum bestätigte das (Abbildung 6-21). Man sieht, dass der Hauptpeak bei 2858 exakt dem erwarteten Wert entsprach. Man kann außerdem einen kleinen Peak erkennen, der der Masse des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers minus einer Dodecylkette zugeordnet werden kann. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte aber geschlossen werden, dass nur sehr geringe Mengen des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers minus einer Dodecylkette im Produkt vorhanden waren, da diese auch in der Vergrößerung nicht sichtbar waren.



**Abbildung 6-21:** MALDI-TOF-Spektrum (DCM, Dithranol) des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**).

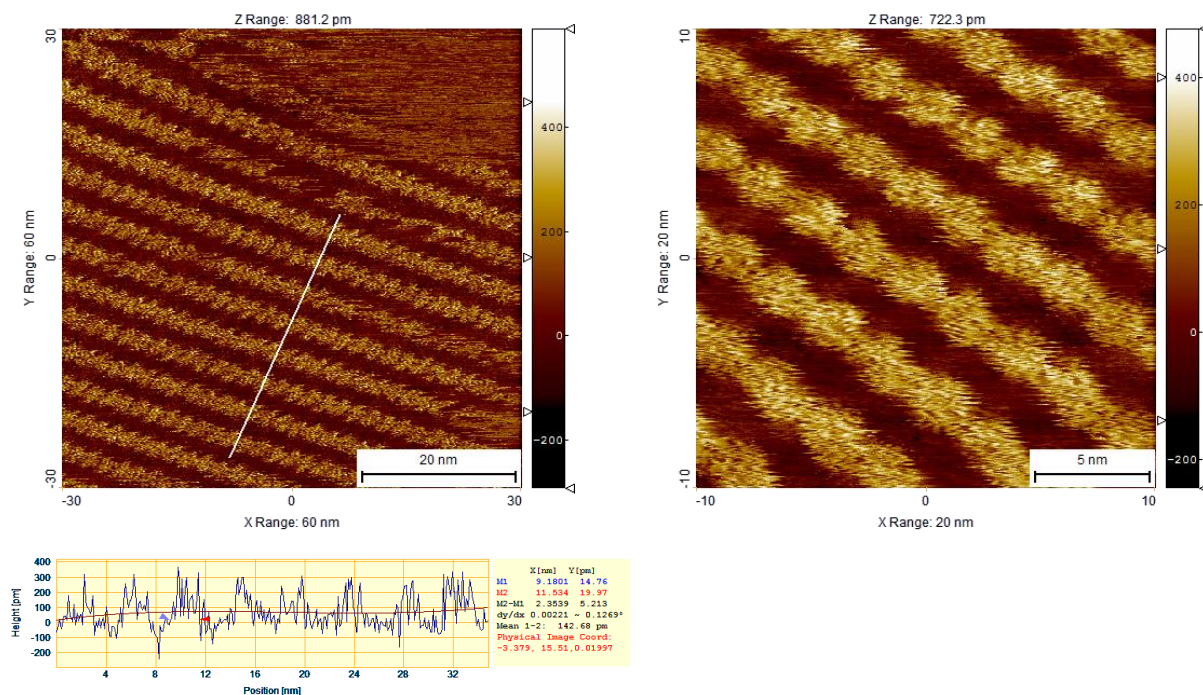
Diese Verbindung (**73**) wurde für Untersuchungen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche verwendet (Kapitel 6.3). Desweiteren wurde versucht, dieses Molekül oxidativ zu cyclodehydrieren. Die oxidative Cyclodehydrierung erfolgte in Lösung und an der Flüssig/Fest-Grenzfläche (Kapitel 6.4).

### 6.3 Charakterisierung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche

Die STM-Aufnahmen wurden in Kooperation mit der Gruppe von Steven DeFeyter an der Katholieke Universiteit Leuven in Belgien durchgeführt. Die Proben wurden in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst (1,2,4-Trichlorbenzol oder 1-Phenylloctan) und auf HOPG bei Raumtemperatur aufgebracht. Die Konzentration betrug 25,2  $\mu\text{M}$ .

Die ersten Versuche der Physisorption des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche wurden mit 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) durchgeführt. Alle Versuche der Abbildung des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) mittels STM mit diesem Lösungsmittel schlugen fehl. Mit STM konnte nicht gezeigt werden, dass Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert wurden.

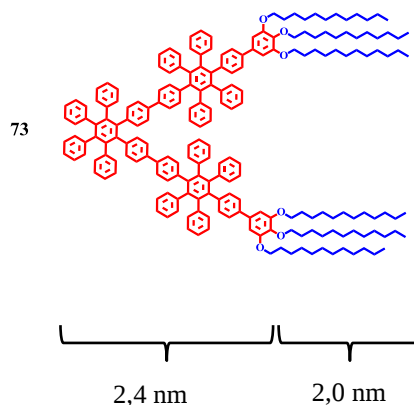
Unter Verwendung von 1-Phenylloctan als Lösungsmittel hingegen konnten Überstrukturen des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) mit STM aufgenommen werden (Abbildung 6-22).



**Abbildung 6-22:** STM-Aufnahmen des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche. Von der weißen Linie in der rechten STM-Aufnahme wurde ein Höhenprofil gemessen, das unter der Abbildung dargestellt ist.

Es wurden hochgeordnete Monolagen aus dem *ortho*-verknüpften HPB-Trimer (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche erhalten. Die STM-Aufnahmen des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zeigten eine Mikrophasenseparation des alkyliischen und aromatischen Molekülrestes.

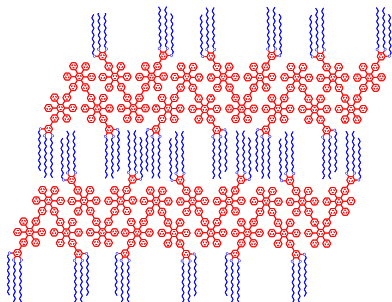
Der aromatische, hellere Bereich in der lamellaren Struktur entsprach 2,4 nm, was genau der Größe der Aromaten im *ortho*-verknüpften HPB-Trimer (**73**) entspricht (Abbildung 6-23). Aromaten weisen einen deutlich höheren Tunnelstrom auf als Alkylgruppen, deshalb sind die Aromaten in den STM-Aufnahmen heller als die Alkylgruppen. Der dunklere Bereich in den STM-Aufnahmen mit einer Größe von 2,0 nm wurde den Alkylketten zugeordnet.



**Abbildung 6-23:** Strukturformel des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) mit Angabe der Größe des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (rot) und der Dodecylketten (blau).

Es wurde erwartet, dass sich die *ortho*-verknüpften HPB-Trimere nebeneinander anordnen und die Alkylketten abwechselnd einmal nach unten und einmal nach oben standen (Abbildung 6-24). Die Anordnung der Moleküle war aber anders.

**Modell**

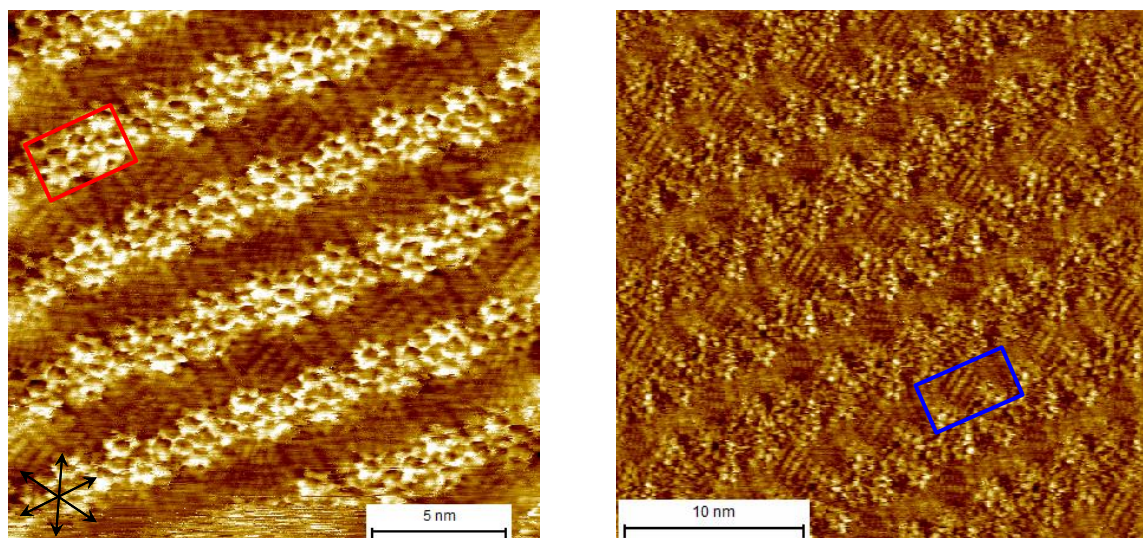


**STM**



**Abbildung 6-24: Links:** Erwartete Anordnung des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche. **Rechts:** Vereinfachte Darstellung der erwarteten STM-Aufnahmen der Aromaten. Das gelbe Sechseck entspricht einem Hexaphenylbenzol.

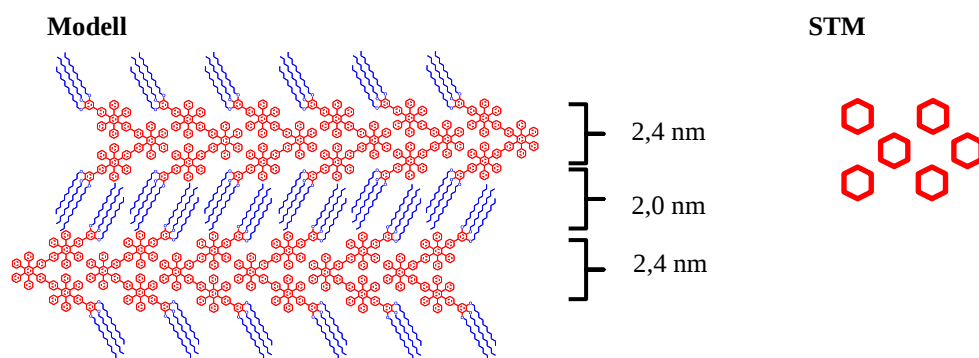
Aus den hochaufgelösten STM-Aufnahmen konnte die Anordnung der Moleküle an der Oberfläche ermittelt werden (Abbildung 6-25).



**Abbildung 6-25:** Hochaufgelöste STM-Aufnahmen des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche. Das Lösungsmittel ist 1-Phenyloctan und die Konzentration betrug 25,2  $\mu\text{M}$ . Die Oberfläche ist HOPG. In der linken STM-Aufnahme ist im roten Kasten das Hexaphenylbenzol des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers markiert. In der rechten STM-Aufnahme sind die Alkylketten in blau hervorgehoben.

Man konnte erkennen, dass sich die HPBs nicht, wie in

Abbildung 6-24 dargestellt, anordneten, sondern dass das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer um 90° gedreht war. Außerdem waren die Alkylketten nicht im rechten Winkel zu den aromatischen Streifen angeordnet, sondern gewinkelt (Abbildung 6-26). Zur Verdeutlichung ist in der linken STM-Aufnahme in Abbildung 6-25 das Hexaphenylbenzol des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers rot markiert (aromatischer Bereich) und in der rechten STM-Aufnahme sind die Alkylketten blau hervorgehoben.



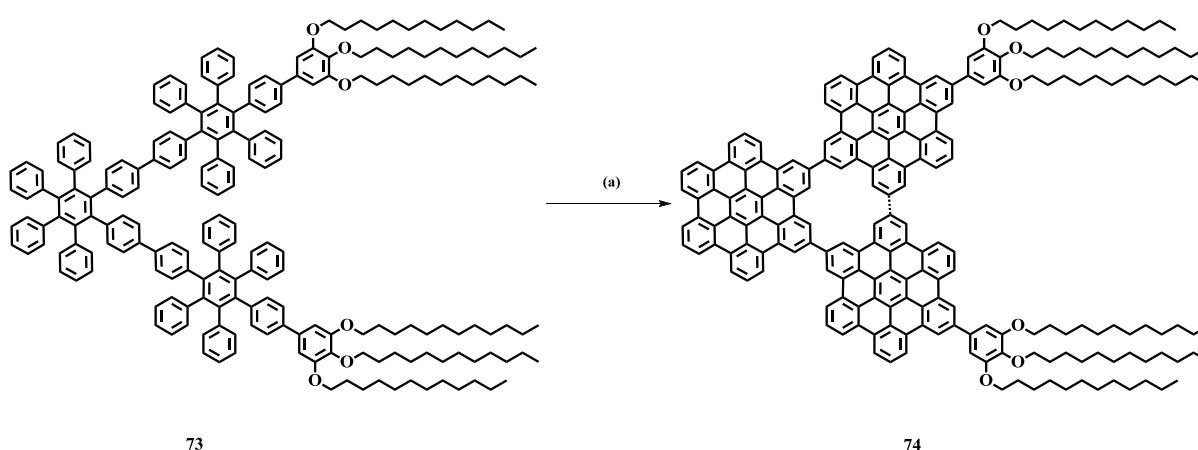
**Abbildung 6-26: Links:** Schema für die tatsächliche Anordnung des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche. **Rechts:** vereinfachte Darstellung der hochaufgelösten STM-Aufnahmen.

Daraus wurde geschlossen, dass sich defektfreie Streifen aus Aromaten und aus Alkylketten bildeten, in denen die HPBs und die Alkylketten flach auf der Oberfläche lagen. Man spricht hier von einer *face-on- Adsorption*. Von HBCs ist die *face-on- Adsorption* auch bekannt. In der Literatur ist

beschrieben, dass sich HBCs aufgrund der  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten und dem Substrat (HOPG) flach auf die Oberflächen legen<sup>1</sup>. Eine weitere Triebkraft für die streifenähnliche Anordnung der Moleküle waren *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* zwischen den Alkylketten untereinander und zwischen den Alkylketten und dem Substrat. Desweiteren war die defektfreie Anordnung der *ortho*-verknüpften HPB-Trimer auf die hohe Mobilität der Moleküle zwischen dem Substrat und der Lösung zurückzuführen. Die Physisorption des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) führte zu den breitesten Streifen aus Aromaten, die bisher durch Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche visualisiert wurden. In der Literatur ist die Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche von 4-(Octyloxy)benzoesäure zu schmalen Streifen mit einer Breite von 2 nm bekannt. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wirkten dort als Strukturgeber neben den  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Molekülen starke *H-Brücken-Bindungen* zwischen den Molekülen<sup>14</sup>. Außerdem wurden Streifen von dem Makrozyklus aus Butadiin-verbrückten Triphenylenen mit einer Breite von 4,3 nm der Aromaten mit den zwei CC-Dreifachbindungen erhalten<sup>5</sup>. Allerdings bestanden hier die Streifen nicht komplett aus Aromaten sondern aus Aromaten und CC-Dreifachbindungen (s. Abbildung 6-5).

## 6.4 Reaktionen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche

In Kooperation mit Professor DeFeyter sollen die Moleküle intramolekular vernetzt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer sich nicht vollkommen in Lösung planarisieren lässt<sup>7</sup>. Es ist allerdings möglich, die einzelnen HPBs im Trimer (**73**) mit Eisen(III)chlorid zu planarisieren. Es ist denkbar, dass sich das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer, wenn es auf der Oberfläche liegt, vollständig cyclodehydrieren lässt (Abbildung 6-27).



**Abbildung 6-27:** Oxidative Cyclodehydrierung des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**). (a) FeCl<sub>3</sub>, Nitromethan, Dichlormethan, RT.

Beim Durchführen von Reaktionen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche stellt sich jedoch immer die Frage, ob die Reaktionen an der Oberfläche stattfinden oder ob das Molekül desorbiert wird, in Lösung reagiert und wieder an der Oberfläche adsorbiert wird.

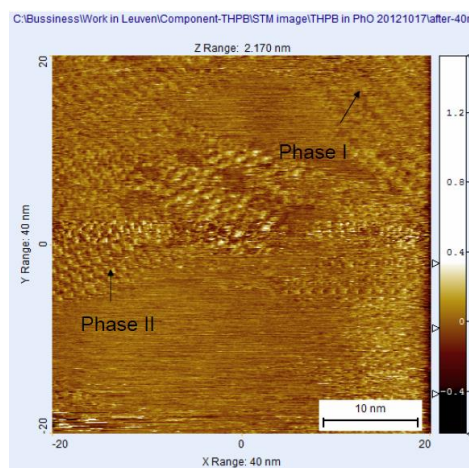
#### 6.4.1 Oxidative Cyclodehydrierung in Lösung

Ein Versuch, das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer (**73**) in Lösung mit  $\text{FeCl}_3$  und Nitromethan in Dichlormethan zu planarisieren, war nicht erfolgreich. Im HBC sind die Protonen aufgrund des Ringstromeffekts stark Tieffeld verschoben (8 – 9 ppm). In dem Produkt waren die Peaks im Bereich 6 – 7 ppm. Desweiteren ist die Masse im MALDI-TOF-Spektrum geringer als die erwartete. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis passte zu dem Produkt minus zwei Dodecylketten.

#### 6.4.2 Oxidative Cyclodehydrierung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche

In der Literatur ist beschrieben, wie HPB auf HOPG mit TCB an der Flüssig/Fest-Grenzfläche mit Eisen(III)chlorid und Nitromethan cyclodehydriert wurde<sup>15</sup>. Diese Experimente wurden wiederholt. Sie waren reproduzierbar. Auf diese Weise soll auch das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer (**73**) oxidativ cyclodehydriert werden.

Beim Versuch der Planarisierung mit  $\text{FeCl}_3$ , Nitromethan und Dichlormethan an der Flüssig/Fest-Grenzfläche wurden zwei Domänen erhalten: schachbrettartige (Phase I) und streifenähnliche (Phase II) Strukturen (Abbildung 6-28). Bei all diesen Versuchen wurden keine zusammenhängenden Streifen sondern einzelne planarisierte HBCs erhalten. Es konnte nicht geklärt werden, ob der Versuch an der Oberfläche ablief oder ob das Molekül desorbiert wurde, reagierte und dann wieder desorbiert wurde.

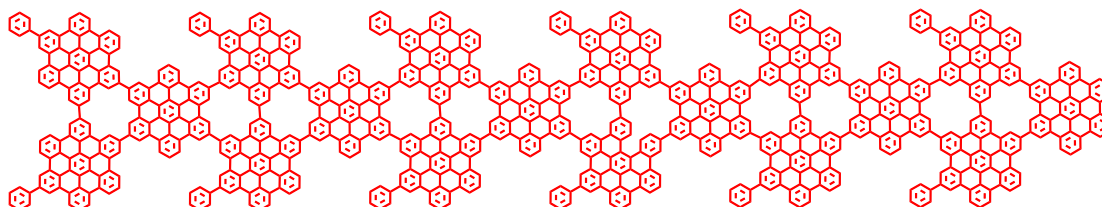


**Abbildung 6-28:** STM-Aufnahmen an der Flüssig/Fest-Grenzfläche von dem *ortho*-verknüpften HPB-Trimer nach der oxidativen Cyclodehydrierung an der Flüssig/Fest-Grenzfläche.

Die Alkylketten waren nach der oxidativen Cyclodehydrierung nicht mehr sichtbar. Hier stellt sich die Frage, ob die Alkylketten abgespalten wurden oder ob die Ketten nicht mehr auf der Oberfläche liegen, sondern nach oben stehen.

## 6.5 Elektronenbestrahlung und Pyrolyse der Überstrukturen

Für die Elektronenbestrahlung muss das Lösungsmittel vorsichtig entfernt werden. Es wird erwartet, dass durch die Elektronenbestrahlung und die Pyrolyse streifenförmige Strukturen aus aromatischem Kohlenstoff mit Poren entstehen (Abbildung 6-29). Die Alkylketten werden bei der Elektronenbestrahlung abgespalten.



**Abbildung 6-29:** Erwartete Struktur der Streifen aus aromatischem Kohlenstoff mit Poren.

## 6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist es gelungen, ein *ortho*-verknüpftes HPB-Trimer durch zwei aufeinanderfolgende Suzuki-Reaktionen herzustellen. Die Physisorption führte zu den breitesten Streifen aus Aromaten, die bisher durch Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche visualisiert wurden. Es wurden Streifen aus Aromaten mit einer Breite von 2,4 nm erhalten. Die Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zeigt, dass es möglich ist, sehr geordnete Strukturen aufzubauen. Eine Vorhersage, welche Strukturen sich bilden ist aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat und zwischen den Molekülen und dem Lösungsmittel bisher nicht möglich.

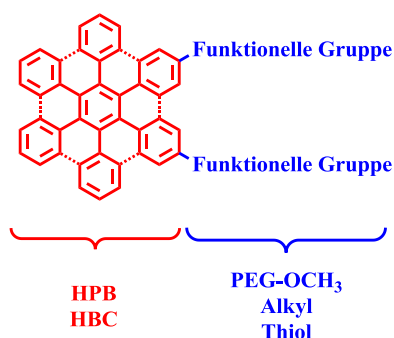
Die intramolekulare Vernetzung der Aromaten durch oxidative Cyclodehydrierung wird derzeit noch an der Flüssig/Fest-Grenzfläche in der Gruppe von Prof. DeFeyter untersucht. Außerdem soll die intramolekulare und intermolekulare Vernetzung der Aromaten auf der Oberfläche mittels Elektronenbestrahlung und Pyrolyse in der Gruppe von Professor Götzhäuser erfolgen. Dabei werden die Alkylketten abgespalten werden. Eine große Herausforderung wird die Charakterisierung der Elektronenbestrahlten und pyrolysierten Streifen sein. Desweiteren stellt sich die Frage, ob die Streifen verschmelzen oder ob sie getrennt auf der Oberfläche bleiben. Auf diese Weise kann ein neues Verfahren zur Herstellung von strukturiertem Kohlenstoff erarbeitet werden.

## 6.7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen *Chemistry* **2000**, *6*, 4327.
- <sup>2</sup> K. S. Mali, J. Adisojoso, E. Ghijsens, I. De Cat, S. De Feyter *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1309.
- <sup>3</sup> H. Xu, M. Wolffs, Z. Tomović, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, S. De Feyter *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 5584 - 5590.
- <sup>4</sup> J. P. Rabe, S. Buchholz *Science* **1991**, *253*, 424.
- <sup>5</sup> H. Wettach, S. Höger, D. Chaudhuri, J. M. Lupton, F. Liu, E. M. Lupton, S. Tretiak, G. Wang, M. Li, S. De Feyter, S. Fischer, S. Förster *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404.
- <sup>6</sup> D. Mossinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Hoyer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802.
- <sup>7</sup> J. Wu, M. D. Watson, N. Tchibotareva, Z. Wang, K. Müllen *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8194.
- <sup>8</sup> H. Sauriat-Dorizon, T. Maris, J. D. Wuest, G. D. Enright *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240.
- <sup>9</sup> S. Bhandari, S. Ray *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 765.
- <sup>10</sup> B. Neises, W. Steglich *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- <sup>11</sup> R. G. Potter, T. S. Hughes *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1187.
- <sup>12</sup> J. Nierle, D. Barth, D. Kuck *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867.
- <sup>13</sup> A. Fruth, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz 2009.
- <sup>14</sup> B. Ilan, G. M. Florio, M.S. Hybertsen, B. J. Berne, G. W. Flynn *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3160.
- <sup>15</sup> P. Samori, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe *Langmuir* **2002**, *18*, 4183.

## 7 Zusammenfassung

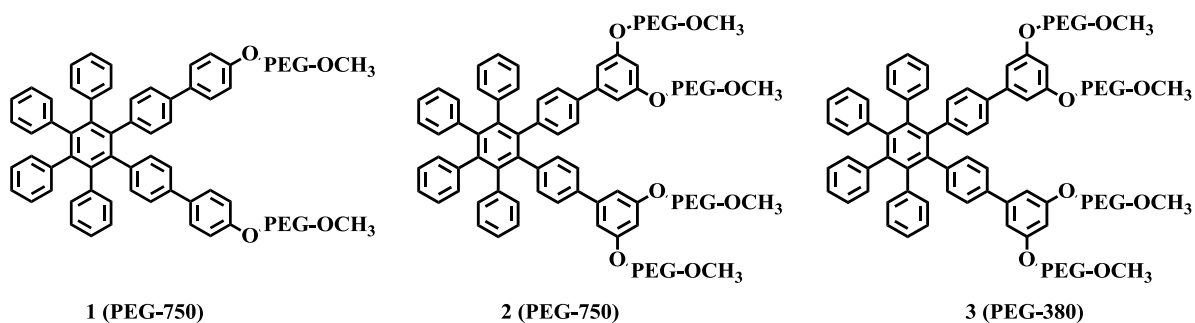
Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese von Amphiphilen aus Hexaphenylbenzol (HPB), Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) mit Polyethylenglykol (PEG) bzw. Alkylketten oder Thiolgruppen (Abbildung 7-1) und der Untersuchung der Selbstorganisation von diesen Molekülen in Lösung, auf der Oberfläche und in der festen Phase.



**Abbildung 7-1:** Schematische Strukturformel der Moleküle, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden.

Die Amphiphile haben ein Molekulargewicht, das zwischen dem Molekulargewicht von niedermolekularen und dem von hochmolekularen Amphiphilen steht. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele beschrieben, in denen die Selbstorganisation als Hilfsmittel eingesetzt wurde, um organische Moleküle zu strukturieren. Die Resultate basieren dabei hauptsächlich auf empirischen Untersuchungen von niedermolekularen oder hochmolekularen Amphiphilen. Diese Art von Amphiphilen wurde gewählt, um die Eigenschaften von niedermolekularen Amphiphilen (thermodynamische Kontrolle) mit einem großen, sperrigen aromatischen Kern (hoher Kohlenstoffanteil) in einem Molekül zu vereinen. Zielsetzung hierbei war, geordnete Überstrukturen aus Molekülen mit unterschiedlicher Form und Amphiphilie aufzubauen.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wurden HPB-PEG-Derivate (**1**, **2** und **3**) mit einer unterschiedlichen Anzahl und Länge der PEG-Ketten synthetisiert (Abbildung 7-2). Molekül **1** besteht aus einem HPB mit zwei PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol. In Molekül **2** hat HPB vier PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol und in Molekül **3** hat HPB vier PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 380 g/mol.



**Abbildung 7-2:** Strukturformeln von HPB mit zwei PEG-Ketten (1) und HPB mit vier langen (2) bzw. vier kurzen (3) PEG-Ketten. Mit diesen Molekülen wurde der Einfluss der Anzahl und der Länge der PEG-Ketten auf die Selbstorganisation untersucht.

Ausgehend von 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (22) wurde mittels einer Palladium-katalysierten *Suzuki-Reaktion* mit 4-Methoxyphenylboronsäure bzw. 3,5-Dimethoxyphenylboronsäure, Demethylierung mit Bortribromid und darauffolgender Pegylierung HPB mit zwei langen (1), vier langen (2) und vier kurzen (3) PEG-Ketten erhalten. Dabei betrug das Molekulargewicht der langen PEG-Ketten 750 g/mol und das der kurzen PEG-Ketten 380 g/mol. Die Polydispersität der PEG-Ketten war mit 1,02 sehr niedrig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC, *critical micelle concentration*) von HPB mit zwei PEG-Ketten (1) viermal größer ist als die CMC von HPB mit vier langen (2) bzw. vier kurzen (3) PEG-Ketten. Im Vergleich zu literaturbekannten niedermolekularen Amphiphilen wie z. B. Natriumdodecylsulfat (SDS, sodium dodecyl sulfate) lag die CMC der HPB-PEG-Derivate deutlich niedriger. Sie war im Größenbereich von hochmolekularen Amphiphilen, was dafür spricht, dass dieses Molekül eine deutlich höhere Emulgatoreffizienz als niedermolekulare Amphiphile aufwies.

In umfassenden Untersuchungen (statische und dynamische Lichtstreuung) bei Variation der Konzentrationen, der Temperatur und des Lösungsmittels wurde festgestellt, dass die Verbindungen 1 – 3 wurmförmliche Strukturen bildeten. Bei Konzentrationen kleiner der CMC wurden immer noch Aggregate festgestellt. Daraus folgte, dass keine klassische CMC vorlag, was äußerst ungewöhnlich für niedermolekulare ungeladene Amphiphile ist.

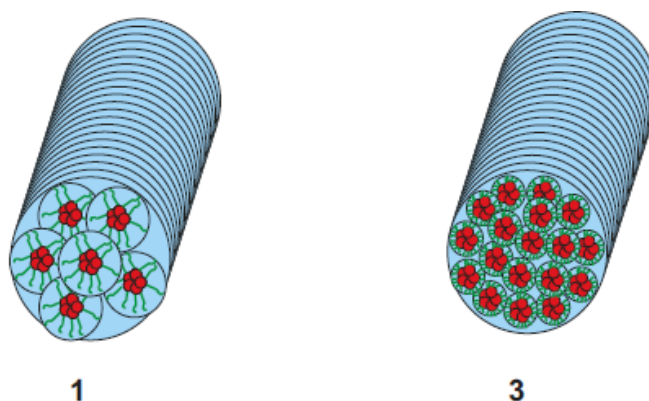
Aus den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung ( $I/c$  gegen  $c$ ,  $D$  gegen  $c$ ) konnte geschlossen werden, dass ein Übergang von der verdünnten zur halbverdünnten Lösung bei einer Überlappungskonzentration  $c^*$  von 0,048 g/l stattfand. Oberhalb dieser Konzentration kommt es zu kooperativer Diffusion und Selbstdiffusion. Die polarisierte und depolarisierte DLS zeigte in Wasser für HPB mit vier PEG-Ketten (2 und 3) Mizellen, die kleiner waren als bei HPB mit zwei PEG-Ketten (1). Bei HPB mit zwei (1) und mit vier PEG-Ketten (2 und 3) lagen große, anisotrope Aggregate vor, die in allen Fällen nahezu die gleiche Größe hatten. HPB mit zwei PEG-Ketten (1) ordnete sich zu Mizellen aus mehreren Molekülen an, wohingegen HPB mit vier PEG-Ketten (2 und 3) vermutlich eine unimolekulare Mizelle ausbildete, in der PEG aufgrund der *meta*-Stellung im Aromaten HPB

oberhalb und unterhalb von Wasser abschirmt. Neben den kleinen Mizellen lagen große Aggregate vor. Die großen Aggregate waren bei den Molekülen **1** bis **3** anisotrop.

Die Lichtstreuerggebnisse wurden mit *cryo*-TEM bestätigt. Es wurden wurmförmliche Strukturen visualisiert. Der Durchmesser der anisotropen Aggregate betrug 3 nm, was zwei HPBs entspricht.

Aus den Lichtstreuerggebnissen und den *cryo*-TEM-Ergebnissen wurde geschlossen, dass die HPBs mit PEG-Ketten sich aufgrund der  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen übereinander stapeln und die PEG-Ketten nach außen zeigen, um die Aromaten vom Wasser abzuschirmen. Aus der Lichtstreugleichung konnte ein Molekulargewicht einer Mizelle von  $1,3 \cdot 10^8$  g/mol berechnet werden, was bei einem Molekulargewicht von **1** von  $M_n = 2100$  g/mol für 61900 Moleküle in einer Mizelle spricht. Nimmt man die Länge der Mizellen von Molekül **1**, die mittels Koyama-Fit ermittelt wurden, kommt man auf 5400 Moleküle. Nimmt man die Länge von 3000 nm aus dem Koyama-Fit und eine Dicke von 0,67 nm, dann sind 5400 Moleküle in einer Mizelle, was zu einem Molekulargewicht von  $1,0 \cdot 10^7$  führt. Die Diskrepanz des Werts aus der Lichtstreugleichung und des Koyama-Fits lässt sich damit erklären, dass die HPBs sich nicht einzeln übereinander stapeln, sondern dass sich mehrere HPBs in einer Schicht mit PEG nach außen übereinander legen oder dass sich Bündel aus mehreren HPB-PEG-Strängen bilden (vgl. Mosaikvirus).

Bei den sehr verdünnten Konzentrationen wurde mittels Lichtstreuung angenommen, dass **1** und **3** Bündel aus Fasern in wässriger Lösung bilden (Abbildung 7-4). Die Überstrukturen konnten durch die Änderung der Dichte und der Länge der PEG-Ketten verändert werden. Die Mizellen von **1** bzw. **3** waren 1,5  $\mu\text{m}$  bzw. 6  $\mu\text{m}$  lang und hatten in beiden Fällen einen Durchmesser von 30 nm. Die Dichte der Mizellen von **3** war größer als die von **1**. Eine Erklärung dafür war, dass die Mizellen von **3** aufgrund der kürzeren PEG-Ketten weniger Wasser enthielten.

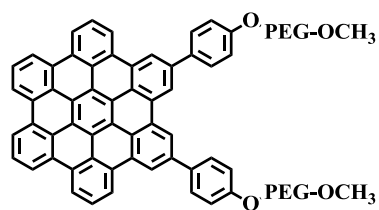


**Abbildung 7-3:** Mögliche Erklärung, warum HPB mit zwei PEG-Ketten eine geringere Anzahl von Molekülen auf der gleichen Fläche hat als HPB mit vier kurzen PEG-Ketten.

Neben der Untersuchung der Selbstorganisation von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten in Lösung und an der Oberfläche wurde die Selbstorganisation dieser Moleküle auch in der festen Phase

analysiert. Die Untersuchungen des Verhaltens von HPB mit zwei und vier PEG-Ketten in der festen Phase wurden in der Gruppe von Prof. Floudas (Ioannina, Griechenland) unternommen. Die Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) zeigten, dass bei HPB mit vier PEG-Ketten sowohl der Schmelzpunkt als auch der Glaspunkt um 5°C niedriger als bei HPB mit zwei PEG-Ketten lag. Mit der Polarisationsmikroskopie (POM, polarized optical microscopy) wurde festgestellt, dass HPB mit zwei und vier PEG-Ketten kristallisierten und Sphärolite bildeten. HPB mit vier PEG-Ketten kristallisierte deutlich langsamer als HPB mit zwei PEG-Ketten. Desweiteren war im Gegensatz zu HPB mit zwei PEG-Ketten bei der Kristallisation kein Einfluss der Temperatur bei HPB mit vier PEG-Ketten erkennbar. Dieses Verhalten konnte damit erklärt werden, dass bei HPB mit vier PEG-Ketten die Kristallisation aufgrund der vier PEG-Ketten und deren *meta*-Stellung im Aromaten gestört war. Auffällig war, dass, wenn sich die Kristalle einmal gebildet hatten, die Kristalle im Gegensatz zu CH<sub>3</sub>O-PEG-Br nicht weiter wuchsen. Mit 2D-WAXS wurde festgestellt, dass HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) eine lamellare Struktur bildete, in der PEG und HPB 3,5 nm breit sind und PEG 1,5 nm breit ist. 25 % von PEG sind kristallin und die restlichen 75 % sind amorph. Aus den WAXS-Messungen, konnte geschlossen werden, dass PEG keine gestreckte helikale Konformation, wie es normalerweise bei PEG-Polyelektrolyten üblich ist, bildete. Die Struktur von PEG ist eher geknäuelt als ausgestreckt helikal.

Im dritten Kapitel wurde die Selbstorganisation von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) mit HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) (Abbildung 7-4) verglichen. Dabei wurde untersucht, inwieweit sich die Selbstorganisation eines planaren, starren aromatischen Kerns (HBC) von einem nicht planaren, flexiblen aromatischen Kern (HPB) unterscheidet.



31

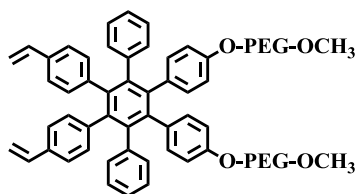
**Abbildung 7-4:** Strukturformel von HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**). Die Selbstorganisation dieses Moleküls (**31**) wurde mit der Selbstorganisation von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) verglichen.

Dafür wurde HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**) durch oxidative Cyclodehydrierung (Scholl-Reaktion) von HPB mit zwei Bromatomen (**22**) und darauffolgende *Suzuki-Reaktion* des HBCs mit zwei Brom-Atomen (**36**) und dem Aromaten mit PEG und dem Boronsäureester (**15**) synthetisiert. Die cryo-TEM-Aufnahmen einer wässrigen Lösung von **31** zeigten, dass sich faserartige Strukturen bildeten. Aus dem Durchmesser der Kolumnen, der aus den cryo-TEM-Aufnahmen bestimmt wurde, konnte geschlossen werden, dass sich die HBCs mit zwei PEG (**31**) aufgrund der  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu Kolumnen stapeln, in denen die PEG-Ketten nach außen zeigen und das HBC gegen Wasser abschirmen. Aus

dem Durchmesser der cryo-TEM-Aufnahmen konnte nicht geschlossen werden, ob es sich um einzelne Stränge, Bündel oder einem Strang aus mehreren Molekülen handelte. Einzelne Fasern zeigten Strukturen wie in einer Perlenkette. Ein Kettenglied hatte die Größe von einem 1,0 nm, was der Größe eines HBCs entspricht. Strukturen, in denen die Kettenglieder der faserartigen Strukturen zu erkennen waren, wurden in der Literatur selten beschrieben. Sie treten auf, wenn das System kinetisch gehemmt ist und keine thermodynamische Kontrolle vorhanden ist.

Mittels WAXS wurde in der festen Phase von **31** festgestellt, dass sowohl bei 10 °C als auch bei 30 °C eine lamellare Struktur vorlag. Beim Abkühlen auf 10 °C kristallisierte PEG und die HBCs orientierten sich.

Gerade für Anwendungen ist es notwendig, dass die Mizellen stabil sind und es zu keinem Austausch zwischen den Unimeren und den Mizellen kommt. Deshalb wendete sich das vierte Kapitel der Stabilisierung der Mizellen aus HPB und PEG zu. Dabei wurde die Stabilisierung im Inneren der Mizelle durch Polymerisation von CC-Doppelbindungen erreicht. Zuerst wurden die CC-Doppelbindungen in HPB mit PEG-Ketten (Abbildung 7-5) eingeführt. Hierfür wurde ein mit zwei PEG-Ketten und zwei Bromidgruppen substituiertes HPB (**40**) über eine Diels-Alder-Reaktion von 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**39**) und 4,4'-Dibromdiphenylacetylen hergestellt. Darauf folgte die Entschützung mit Bortribromid und Pegylierung. Mit einer Palladium-katalysierten Stille-Reaktion wurde die CC-Doppelbindung schließlich eingeführt und ein mit zwei PEG-Ketten zwei CC-Doppelbindungen substituiertes HPB (**43**) wurde erhalten.



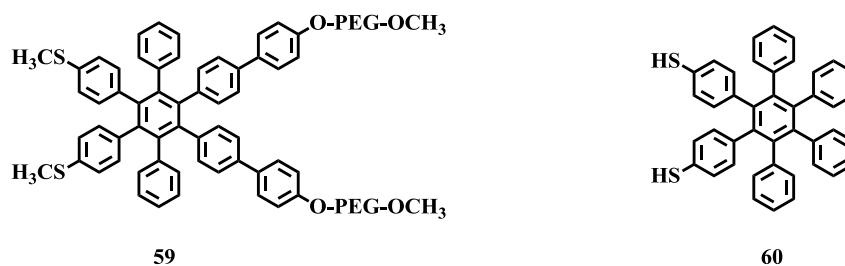
43

**Abbildung 7-5:** Strukturformel von einem mit zwei PEG-Ketten zwei CC-Doppelbindungen substituiertem HPB (**43**). Dieses Molekül wurde eingesetzt, um die Mizellen im Inneren zu stabilisieren.

Durch die Zugabe von AIBN zu der wässrigen Lösung wurden die CC-Doppelbindungen durch freie radikalische Polymerisation im Inneren der Mizelle vernetzt.

Um das Konzept der Selbstorganisation von HPB-PEG-Derivaten zu erweitern, wurden die Aromaten intra- und intermolekular auf der Oberfläche vernetzt. Im fünften Kapitel wurden dazu zwei Methoden präsentiert: Elektronenbestrahlung und Pyrolyse von einem mit zwei Thiolen und/oder zwei PEG-Ketten substituiertem HPB und Elektronenbestrahlung und Pyrolyse von HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**). Die Elektronenbestrahlung und die Pyrolyse wurden in der Gruppe von Prof. Götzhäuser (Bielefeld) durchgeführt. Dieses Verfahren wurde in dessen Gruppe mit [1,1'-Biphenyl]-4-thiole auf Goldoberflächen zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen etabliert. Das mit zwei

Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituierte HPB (**59**) (Abbildung 7-6) wurde durch Diels-Alder-Reaktion und darauffolgende Suzuki-Reaktion hergestellt.



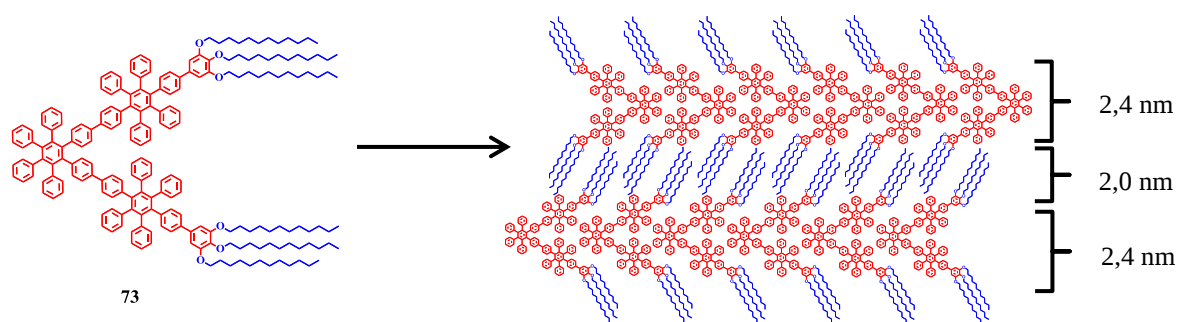
**Abbildung 7-6:** Strukturformel von mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertem HPB (**59**) und 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**).

In diesem Molekül dienten die Thiole als Ankergruppen, um auf Gold chemisorbiert zu werden. Thiole bilden dabei irreversible kovalente Bindungen zu Gold aus. Neben den Thiolen wurde PEG in HPB eingeführt, damit sich die HPBs senkrecht auf der Oberfläche aufstellten und damit sie die dichteste Packung bildeten, was für die defektfreie Herstellung von Kohlenstoffmembranen notwendig ist.

Von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (**60**) wurden sehr homogene Kohlenstoffnanomembranen erhalten. Nach der Pyrolyse wurden poröse pyrolysierte Kohlenstoffmembranen erhalten. Die Porengröße betrug 3nm.

Im zweiten Teil des 5. Kapitels soll HPB mit zwei PEG-Ketten (**1**) durch Auftropfen bzw. Tauchbeschichtung auf die Goldoberfläche aufgebracht werden, um nach der Elektronenbestrahlung und der Pyrolyse strukturierten Kohlenstoff zu erhalten.

Nach den Untersuchungen der Selbstorganisation von HPB-PEG-Derivaten wurde im sechsten Kapitel der vorliegenden Arbeit ein *ortho*-verknüpftes HPB-Trimer (**73**) synthetisiert und an der Flüssig/Fest-Grenzfläche untersucht (Abbildung 7-7). Zur Synthese des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (**73**) wurde zuerst 2,2'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**72**) hergestellt. Ein zweites HPB wurde über eine Suzuki-Reaktion mit einer Tridodecoxyphenylgruppe (**67**) funktionalisiert. Danach ergab die Suzuki-Reaktion der beiden zuvor hergestellten Verbindungen das *ortho*-verknüpfte HPB-Trimer (**73**). Mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM, *scanning tunneling microscopy*), die in der Gruppe von Prof. DeFeyter (Leuven, Belgien) durchgeführt wurde, konnte die Selbstorganisation der *ortho*-verknüpften HPB-Trimere (**73**) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche visualisiert werden.



**Abbildung 7-7:** Strukturformel des *ortho*-verknüpften HPB-Trimers (73). Schema für die Anordnung des Trimers (73) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche auf HOPG. Das Lösungsmittel ist 1-Phenyloctan.

Es wurden definierte Streifen aus Aromaten mit einer Breite von 2,4 nm und Alkylresten mit einer Breite von 2,0 nm visualisiert. In den Streifen lagen die HPBs parallel auf der Oberfläche (*face-on*-Adsorption). Die Triebkraft für die streifenähnliche Anordnung der Moleküle sind *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* zwischen den Alkylketten untereinander und zwischen den Alkylketten und dem Substrat. Diese Streifen aus Aromaten sind die breitesten Streifen, die bisher durch Selbstorganisation an der Flüssig/Fest-Grenzfläche adsorbiert wurden. Die intramolekulare Vernetzung der Aromaten durch oxidative Cyclodehydrierung wird derzeit an der Flüssig/Fest-Grenzfläche in der Gruppe von Prof. De Feyter untersucht.

In dieser Arbeit ist es zum ersten Mal gelungen, die Eigenschaften von niedermolekularen Amphiphilen (thermodynamische Kontrolle) mit einem großen zweidimensionalen aromatischen Kern (hoher Kohlenstoffanteil) in einem Molekül zu kombinieren. Die Selbstorganisation wurde als Hilfsmittel genutzt, um die Amphiphile in Lösung, auf der Oberfläche, in der festen Phase und an der Flüssig/Fest-Grenzfläche zu strukturieren. Eine Besonderheit bei den Untersuchungen lag darin, dass sich die HPB-PEG-Derivate in vielen Eigenschaften (z. B. sehr niedrige CMC, bimodale Verteilung, Gelbildung) nicht wie niedermolekulare Amphiphile sondern wie hochmolekulare Polymere (vgl. J. P. Lehn: supramolekulare Polymere) verhielten. Es wurden drei Konzepte zur Strukturierung von Kohlenstoff durch Selbstorganisation vorgestellt. Im ersten Konzept wurden aus HPB-PEG und HBC-PEG-Derivaten wurmförmige bzw. faserförmige Strukturen in wässriger Lösung erhalten. Im zweiten Konzept wurden durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse von 3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dithiol (60) sehr homogene Kohlenstoffmembranen mit Poren erzeugt, die Anwendung in der Filtration finden können und im dritten Konzept wurde die Selbstorganisation von einem *ortho*-verknüpften HPB-Trimer (73) an der Flüssig/Fest-Grenzfläche untersucht. Auf diese Weise wurden hochgeordnete lamellare Strukturen erhalten. Die Aromaten in den Streifen sollen mittels Elektronenbestrahlung und Pyrolyse vernetzt werden. So soll ein neues Verfahren zur Herstellung von Streifen aus Kohlenstoff etabliert werden.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Bio-Rad Laboratories Inc., Acros Organics, Fluka, Merck, Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich, Rapp-Polymere und TCI Europe bezogen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Chemikalien nicht weiter aufgereinigt. Die Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben unter Schutzgas (Argon) unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden in HPLC-Grade wie bezogen. Die Diels-Alder Reaktionen wurden in einem CEM Discover-S-Mikrowellenreaktor mit einer maximalen Leistung von 300 W unter Luftkühlung durchgeführt. Für die säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindungen wurde als stationäre Phase Kieselgel (Korngröße 0,063-0,200 mm von Merck) und für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator 60 F254 der Firma Macherey-Nagel. Für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Gel Bio-Beads S-X1Beads, 200 -400 Mesh, der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, das vor der Verwendung mehrfach mit Laufmittel eluiert wurde. Die Substanzen wurden anhand der Eigenfarbe, durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm detektiert.

### 8.2 Instrumentelle Analytik

#### 8.2.1 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit den NMR-Spektroskopen Bruker Avance 250, Bruker AC 300, Bruker AMX 500 und Bruker DRX 700 aufgenommen. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm unter Gebrauch der Protonen oder Kohlenstoffsignale des Lösungsmittels angegeben.

#### 8.2.2 Massenspektrometrie

**FD:** VG Instruments ZAB 2-SE-FPD mit 8 kV (Messbereich: 110 – 3300 amu)

**MALDI-TOF:** Bruker Daltonic Reflex Gerät. Zur Kalibrierung wurde jeweils eine Fulleren-Mischung (Sigma–Aldrich, CAS 131159-39-2) verwendet.

#### 8.2.3 Elementaranalysen

**C, H, N, S:** Foss Heraeus Vario EL im analytischen Labor der organischen Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz ermittelt. Alle Proben wurden am Hochvakuum über Nacht getrocknet, um Lösungsmittel und Wasser zu entfernen.<sup>1</sup> Bei Proben mit einer öligen Konsistenz ist es kaum möglich ist, Reste an Gasen oder Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Da es bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen oft zu einer unvollständigen Verbrennung kommt, ist hier eine

korrekte Ermittlung der Zusammensetzung nur schwermöglich. So haben hier wiederholte Messungen der gleichen Substanz zu stark schwankenden Ergebnissen geführt<sup>2</sup>.

#### 8.2.4 Bestimmung der Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Gerätes Büchi Melting Point B-545 in offenen Kapillaren bestimmt.

#### 8.2.5 UV-vis-Spektroskopie

Perkin-Elmer Lambda 9

Alle Messungen wurden in Küvetten aus Quarzglas mit einer Dicke von 1cm der Firma Hellma durchgeführt.

#### 8.2.6 Analytische Gelpermeationschromatographie

DMF als Laufmittel (1 mL/min) bei 30 ° C, PSS-SDV 300 x 8 mm, Partikelgröße 10 µm, Porengröße 500 Å, 10<sup>5</sup> Å, 10<sup>6</sup> Å, einer Flussrate von 1 ml/min und einer Säulentemperatur von 30°C. Probenauftragung erfolge mittels „Waters 717plus“ und das System arbeitete mit einer „Waters 515“ Pumpe und einer Kombination aus einem Brechungsindex-Detektor (ERC RI-101) und einem UV-Detektor (UV S-3702, SOMA). Als Referenz wurde ein Polyethylenoxid-Standard verwendet.

#### 8.2.7 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurden an einem Mettler TG 50 durchgeführt.

#### 8.2.8 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

##### 1. MPIP Mainz

DSC wurde an einem Mettler DSC 30 Gerät gemessen. Der zweite Heiz- / Kühlzyklus wurde ausgewertet.

##### 2. Professor G. Floudas, Ioannina, Griechenland

DSC wurde in einem Temperaturbereich von 173 K bis zu 393 K an einem Mettler Toledo DSC822 Gerät mit einer Heizrate bzw. Kühlrate von 10 K pro Minute unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Es wurde der zweite Heiz- /Kühlzyklus ausgewertet.

#### 8.2.9 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Quarternäre Gradientenpumpe von der Agilent Serie 1100. Detektor: Photodiodenarray-Detektor von Agilent 1200.

### 8.2.10 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mit einem Präzisionstensiometer *DCAT 11*, *Data Physics*, Filderstadt gemessen.

### 8.2.11 Eindimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (1D-WAXS)

1D-WAXS-Messungen wurde mit einem Pulverdiffraktometer von Philips PW 1820 (Cu 1.5418) durchgeführt.

### 8.2.12 Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS)

WAXS-Messungen wurden an extrudierten Fasern, die mit einem Mini-Extruder hergestellt wurden, gemessen. Die Fasern wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 15 °C vorbereitet. WAXS-Messungen wurden unter Verwendung von Cu  $K\alpha$ -Strahlung von einem Rigaku Micro Max 007 Röntgenstrahlung-Generator erzeugt. Die Faser lag in der vertikalen Richtung, und der einfallende Röntgenstrahl wurde senkrecht zu der Achse der Faser gemessen. Temperatur-abhängige WAXS-Messungen wurden in dem Bereich zwischen -40°C und 70°C durchgeführt. Eine Wartezeit zur Äquilibration von 1800 s und eine Messzeit von 1800 s wurden in dem Temperaturprogramm festgelegt. Zur Detektion wurde ein 2D-Detektor (Mar 345 Image Plate) eingesetzt.

### 8.2.13 Polarisationsmikroskopie (POM)

Ein Zeiss Mikroskop (Zeiss Axioskop 40) mit verstellbaren Polarisationsfiltern und einer Hitachi KPD50 digital CCD Farbkamera wurde verwendet, um die optische Textur der Materialien zu untersuchen. Die Proben wurden dazu zwischen zwei Objektträgern aus Glas eingebettet und mit einem digitalen Linkham Heizelement (THMS600) unter Schutzgas temperiert. Die Bilder wurden während des langsamen Abkühlens (1 K/min) der Schmelze aufgenommen. Die Wachstumsrate der Sphäroliten bei Molekül **1** wurde bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen bestimmt.

### 8.2.14 Rastertunnelmikroskopie (STM)

1. Professor A. Götzhäuser, Universität Bielefeld

STM-Aufnahmen wurden mit einem Multiscan-VT-Mikroskop (Omicron) unter Verwendung von elektrochemisch geätzten Wolfram-Spitzen mit Tunnelströmen von 40-50 pA und einer Vorspannung von 300 MV durchgeführt.

2. Professor S. De Feyter, Leuven, Belgien

Die STM-Experimente wurden bei Raumtemperatur an einem PicoSPM (Agilent) mit mechanisch hergestellten Spitzen durchgeführt. Das Gerät wurde im Modus mit konstanter Stromstärke betrieben, wobei die Spitze in das Lösungsmittel eingetaucht war. Die zu untersuchenden Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol oder 1-Phenylloctan mit einer Konzentration von 25,2  $\mu\text{M}$  gelöst. Ein Tropfen der Lösung (0,05 ml) wurde auf die frisch abgepolte Basalebene einer HOPG-Oberfläche (grade ZTB,

Advanced Ceramics Inc., Cleveland, OH) gegeben. Alle Experimente wurden mehrmals mit verschiedenen Messspitzen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und um Artefakte zu vermeiden. Nach Eintauchen der STM-Spitze in die Lösung wurde die Oberfläche abgerastert: ein heller (dunkler) Kontrast stellte eine große (niedrige) Höhe dar. Die Vorspannung wurde so angelegt, dass bei negativer Spannung Elektronen aus der Probe in die Spitze tunnelten. Die Bilder wurden mittels der *Scanning Probe Image Processor* (SPIP) Software (Image Metrology ApS) unter Verwendung des Graphitgitters korrigiert.

### 8.2.15 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Tecnai F20 Transmissionselektronenmikroskop von FEI Co. gemessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Für die cryo-TEM-Aufnahmen wurde die wässrige Lösung auf ein Kupfergitter getropft. Die überstehende Lösung wurde entfernt. Anschließend wurde die Probe in flüssigem Ethan bei -178 °C eingefroren und in das TEM eingeführt.

### 8.2.16 Lichtstreuung

1. Professor G. Fytas, IESL-FORTH, Heraklion, Griechenland

Die Lichtstreuexperimente wurden mit einer Lichtstreuanlage mit Goniometer und Korrelator ALV-5000 bei einer Wellenlänge von 532 nm (grüner Laser) in Kooperation mit Professor G. Fytas und Antje Larsen am IESL-FORTH in Heraklion durchgeführt. Die Lichtstreuanlage wird mit einem Thermostatbad temperiert. Die Messungen können bei Temperaturen zwischen 15 und 55 °C vorgenommen werden. Die Lichtstreuanlage kann DLS, SLS und DDLS bei den Winkeln 20 und 150 messen.

2. Polymeranalytik, MPIP

Die Lichtstreuexperimente wurden mit dem ALV 5000 Korrelator ( $\lambda = 632,8$  nm) durchgeführt.

### 8.2.17 Aberration corrected (AC) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

Die AC-HRTEM wurde mit einem FEI 80-300 TEM bei einer Spannung von 80 kV durchgeführt<sup>8</sup>.

Die AC-HRTEM war mit einem Gatan Quantum 965 Energiefilter für die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) ausgestattet; die Energieauflösung (FWHM) des Systems war besser als 0.5eV (0.1eV/Kanal). Ein homogenes Gebiet der pyrolysierten Kohlenstoffmembran von ungefähr 1  $\mu$ m Durchmesser wurde von einem Elektronenstrahl bestrahlt und das EELS-Signal wurde im Brechungsmodus aufgenommen. Von jedem Film wurden mindestens fünf unabhängige Messungen von verschiedenen Stellen entlang des 3 mm TEM-Gitters gemessen. Die quantitative EELS-Analyse wurde zur Bestimmung der Dicke des Films verwendet.

### 8.2.18 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Alle AFM-Aufnahmen wurde mit einem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100, Veeco Instruments, United States, im Tapping-Mode durchgeführt. Hierbei wurden die Höhen- und Phasenbilder erhalten. Der Cantilever war ein Olympus Micro Cantliever AC 420 (Atomic Force F & E GmbH), deren Rückseite mit Aluminium beschichtet ist. Alle Cantilever wurden vor den entsprechenden Messungen für 30s im Argon-Plasma gereinigt. Alle AFM-Aufnahmen wurden mit der Software Gwyddion ([www. Gwyddion.net](http://www.Gwyddion.net)) ausgewertet.

### 8.2.19 Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)

1. Dr. J. Hunger, MPIP Mainz

DRS wurde mit einem Anritsu Vektorstar-Spektroskop bei verschiedenen Konzentrationen gemessen.

2. Professor G. Floudas, Ioannina, Griechenland

Dielektrische Messungen wurden mit einem Novocontrol Alpha Frequency Analysator unter „isobaren“ Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 213,15 und 453,15 K in Schritten von 5 K, bei Atmosphärendruck, und für Frequenzen in einem Bereich von  $10^{-2}$  bis zu  $10^7$  Hz durchgeführt. Die komplexe dielektrische Permittivität  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , wobei  $\epsilon'$  der reale und  $\epsilon''$  der imaginäre Teil ist, wurde als Funktion der Frequenz  $\omega$ , und der Temperatur T, das heißt  $\epsilon^*(T, \omega)$ , erhalten.

### 8.2.20 Helium-Ionen-Mikroskop (HIM)

HIM wurde mit einem Carl Zeiss Orion Plus durchgeführt. Der Heliumionen-Strahl wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 33 - 37 kV und Stromstärken von 0.2 - 0.4 pA betrieben. Es wurde eine 10  $\mu$ m-Apertur at Spot Control 5 verwendet. Sekundärelektronen wurden mit einem Everhart-Thornley-Detektor bei einer Gitterspannung von 500 V aufgenommen. Der Arbeitsabstand lag zwischen 8 und 22 mm. Bilder mit geringer Vergrößerung wurde im Gerüst-Integrations-Modus und Bilder mit hoher Auflösung (Porositätsanalysen) wurden im Linien-Durchschnittsmodus mit 8 – 32 gemittelten Linien.

### 8.2.21 Low-energy electron diffraction (LEED)

LEED-Muster wurden mit einem BDL600IR-MCP (OCI Vacuum Microengineering)-System mit einem Multi-Kanal-Scheiben-Detektor aufgenommen.

### 8.2.22 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS-Spektren wurden mit einem Omicron Multiprobe Spektrometer unter Verwendung von monochromatischer Al  $K_{\alpha}$  Strahlung (1486.7 eV, 250W) im UHV ( $\sim 10^{-10}$  mbar) gemessen.

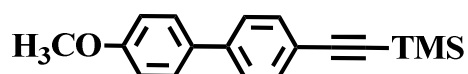
### 8.2.23 Bestimmung des Brechungsinkrements

Die Messung wurde mit einem Michelson Interferometer (Eigenbau) bei 633 nm in der Polymeranalytik am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt<sup>3</sup>.

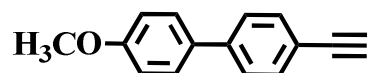
## 8.3 Synthesen

### 8.3.1 HPB mit PEG-Ketten

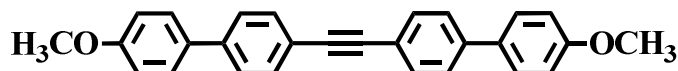
#### 8.3.1.1 ((4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethinyl)trimethylsilan (**19**)



In einen ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben wurden 5,00 g (19,00 mmol) 4-Brom-4'-Methoxybiphenyl (**9**), 0,39 g (0,56 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 0,22 g (1,15 mmol) Kupfer(I)iodid, 0,29 g (1,11 mmol) Triphenylphosphin eingewogen. In einem zweiten 250 ml Schlenkkolben wurden 48,4 ml Piperidin mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast. Die entgasten 48,4 ml Piperidin wurden in den ersten Schlenkkolben überführt und bei 50°C gerührt bis alles gelöst war. Nach 15 Minuten wurden 3,4 ml (2,36 g, 24,03 mmol) Trimethylsilylacetylen langsam zugetropft. Danach wurde für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 1:1). Es konnten 3,19 g (11,37 mmol) des gewünschten Produktes (**19**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303 K): δ = 7,57 – 7,47 (m, 6H, CH), 7,01 - 6,97 (m, 2H, CH), 3,83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0,26 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303 K): δ = 160,20, 141,33, 133,05, 132,80, 128,53, 126,91, 121,87, 114,84, 105,48, 95,11, 55,88, 0,21. MS (FD, 8 kV): m/z (%): 279,6 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>OSi: 280,44). Elementanalyse: C 77,14 %, H 7,38 % (berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>OSi: C 77,09 %, H 7,19 %, O 5,71 %, Si 10,01 %). Smp.: 156 °C.

8.3.1.2 4-Ethynyl-4'-methoxy-1,1'-biphenyl (**20**)

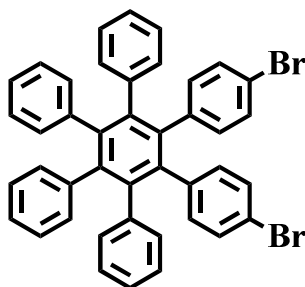
1,36 g (4,86 mmol) ((4'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)trimethylsilan (**19**) und 0,57 g (9,73 mmol) Kaliumfluorid wurden in 85,0 ml trockenem Methanol und 85,0 ml trockenem THF unter Argon gelöst. Der Kolben wurde im Dunkeln über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert, und die organische Phase wurde mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 1:1). Es konnten 0,90 g (4,32 mmol) des gewünschten Produktes (**20**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 89 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303 K):  $\delta$  = 7,57 – 7,51 (m, 6H, CH), 6,01 – 6,95 (m, 2H, CH), 3,84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,17 (s, 1H, C-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DCM- $d_2$ , 303 K):  $\delta$  = 160,26, 141,73, 133,06, 133,01, 128,58, 127,01, 120,78, 114,87, 84,04, 77,99, 55,89. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 208,9 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O: 208,26). Elementaranalyse: C 85,54 %, H 6,09 % (berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O: C 86,51 %, H 5,81 %, O 7,68 %). Smp.: 158 °C.

8.3.1.3 1,2-Bis(4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethin (**10**)

In einen 50 ml Schlenkrohr wurden 0,47 g (2,25 mmol) 4-Ethynyl-4'-methoxy-1,1'-biphenyl (**20**), 0,59 g (2,23 mmol) 4-Brom-4'-methoxybiphenyl, 0,16 g (0,22 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 0,025 g (0,13 mmol) Kupfer(I)iodid gegeben. Der Kolben wurde dreimal entgast und mit Argon geflutet. Es wurden 12,0 ml Triethylamin und 10,0 ml trockenes Toluol zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wurde mit 1N wässriger Salzsäure und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Produkt wurde in Toluol umkristallisiert. Es konnten 0,50 g (1,28 mmol) des gewünschten Produktes (**10**) in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 57 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF- $d_8$ , 303K):  $\delta$  = 7,64 – 7,54 (m, 12H, CH), 6,99 (d,  $J$  = 8,80 Hz, 4H, CH), 3,82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ): Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit wurde kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 389,4 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für

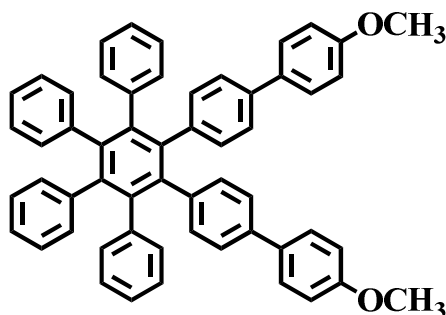
$C_{28}H_{22}O_2$ : 390,16). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 390,01 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{28}H_{22}O_2$ : 390,47). Elementaranalyse: C 85,03 %, H 6,08 % (berechnet für  $C_{28}H_{22}O_2$  C 86,13 %, H 5,68 %, O 8,19 %). Smp.: > 300 °C.

#### 8.3.1.4 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**)

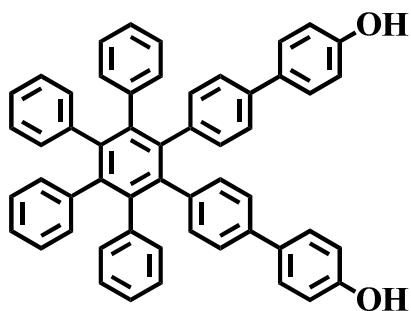


In einem 35 ml Mikrowellenröhrchen wurden 1,50 g (4,46 mmol) 4,4'-Dibromdiphenylacetylen und 2,08 g (5,41 mmol) 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon (**21**) eingewogen. 12,0 ml Diphenylether und 2,0 ml Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon entgast. Im Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 12 Stunden bei 220°C mit 300 Watt durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktionszeit in der Mikrowelle wurde ein leicht rot gefärbter Feststoff abfiltriert. Durch zweimaliges Umfällen aus DCM mit Methanol konnten 1,40 g (2,02 mmol) eines farblosen Feststoffs (**22**) in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden.  $^1H$ -NMR (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,04 (d,  $J$  = 8,41 Hz, 4H, CH), 6,93 – 6,84 (m, 20H, CH), 6,75 (d,  $J$  = 8,41 Hz, 4 H, CH);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 141,38, 141,00, 140,95, 140,82, 140,15, 139,42, 133,57, 131,81, 130,45, 127,32, 127,13, 126,07, 125,89, 120,14. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 692,7 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{42}H_{28}Br_2$ : 692,48). Elementaranalyse: C 72,96 %, H 4,12 % (berechnet für  $C_{42}H_{28}Br_2$ , C 72,85 %, H 4,08 %, Br 23,08 %). Smp.: > 300 °C.

8.3.1.5 4,4'''-Dimethoxy-3'',4'',5'',6''-tetraphenyl-1,1':4',1'':2'',1''':4''',1'''-quinquephenyl  
(17)

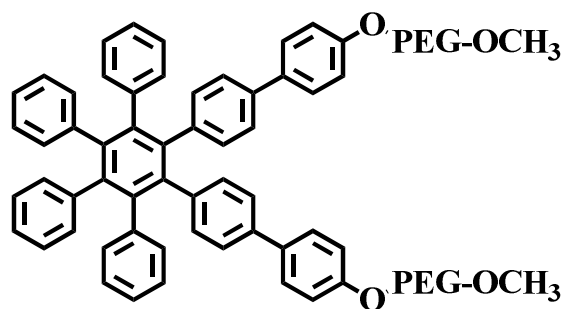


Zu 1,00 g (1,44 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2'',1''-terphenyl (22), 0,44 g (2,88 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure, 0,011 g (0,05 mmol) Palladium(II)acetat, 0,010 g (0,09 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1,41 g (4,32 mmol) Cäsiumcarbonat wurden 20,0 ml wasserfreies DMF gegeben. Die Suspension wurde drei Tage unter Argonatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Diethylether und 50 ml Wasser geschüttet. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 1:1) konnten 0,70 g (0,94 mmol) des gewünschten Produktes (17) in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 7,37 – 7,34 (m, 4H, CH), 7,12 – 7,10 (m, 4H, CH), 6,95 – 6,83 (m, 28H, CH), 3,77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 159,64, 141,38, 141,36, 141,06, 140,99, 140,64, 139,80, 137,67, 133,38, 132,44, 131,99, 131,97, 128,08, 127,15, 127,09, 125,82, 125,76, 125,05, 114,55, 55,78. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 745,3 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{O}_2$ : 746,93). Elementaranalyse: C 89,93 %, H 5,96 % (berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , C 90,05 %, H 5,67 %, O 4,28 %). Smp.: 272 °C.

8.3.1.6 3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-[1,1':4',1'':2'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diol (**18**)

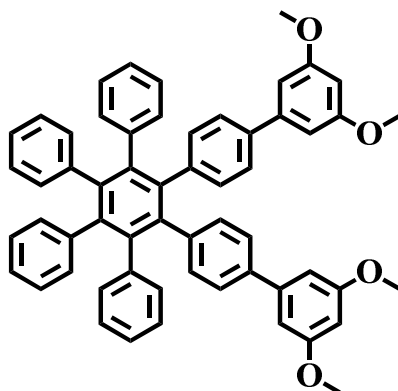
0,57 g (0,76 mmol) 4,4''''-Dimethoxy-3'',4'',5'',6''-tetraphenyl-1,1':4',1'':2'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**17**) wurden in 5,4 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad gekühlt. 7,6 ml einer 1 molaren Bromtribromid-Lösung in Dichlormethan (7,60 mmol) wurden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf Eis geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Ethylacetat 1:1). Es konnten 0,46 g (0,64 mmol) des gewünschten Produktes (**18**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 303 K):  $\delta$  = 8,12 (s, 2H, CH), 7,24 (d,  $J$  = 8,53 Hz, 4H, CH), 7,08 (d,  $J$  = 8,13 Hz, 4H, CH), 6,87 – 6,78 (m, 24H, CH) 6,66 (d,  $J$  = 8,49 Hz, 4H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 303 K):  $\delta$  = 158,22, 142,00, 141,97, 141,73, 141,62, 141,39, 139,90, 138,66, 132,94, 132,67, 132,57, 132,51, 128,36, 127,55, 127,51, 126,09, 126,05, 125,28, 116,30. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 718,3 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_2$ : 718,88). Elementaranalyse: C 89,67 %, H 5,65 % (berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_2$ : C 90,22 %, H 5,33 %, O 4,45 %). Smp.: > 300 °C.

## 8.3.1.7 HPB mit zwei PEG-Ketten (1)

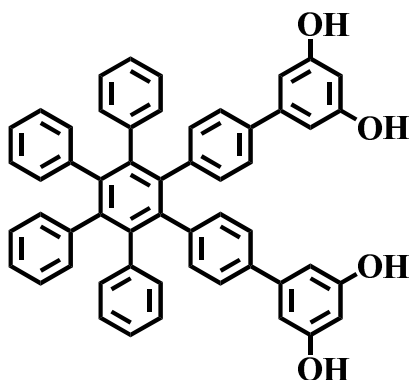


In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,30 g (0,42 mmol) 3",4",5",6"-Tetraphenyl-[1,1':4',1":2",1"'':4"',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diol (**18**) und 0,79 g (0,91 mmol)  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  ( $M_n(\text{PEG}) \sim 750$  g/mol) in 6,0 ml trockenem THF gelöst. 0,06 g (1,07 mmol) Kaliumhydroxid wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 18 Stunden bei 90°C gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wurde das Öl mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat/Methanol 10:1). Mittels *Recycling-GPC* konnten 605 mg des Produktes **1** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 7,36 (d,  $J$  = 8,79 Hz, 4H, CH), 7,12 (d,  $J$  = 8,30 Hz, 4H, CH), 6,95 – 6,85 (m, 28H, CH), 4,09 (t,  $J$  = 4,49 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,80 (t,  $J$  = 4,49 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,67 – 3,48 (m, 132H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,33 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 158,80, 141,37, 141,34, 141,06, 140,96, 140,59, 139,80, 137,62, 133,55, 132,43, 131,97, 128,09, 127,13, 127,06, 125,80, 125,73, 125,04, 115,19, 72,49, 71,31, 71,08, 70,96, 70,21, 68,07, 59,19. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $M_n$  = 2300 g/mol,  $M_w$  = 2310 g/mol, PDI = 1,006 (Berechnet für  $\text{C}_{128}\text{H}_{186}\text{O}_{38}$ : 2332,82). Elementaranalyse: C 63,94 %, H 8,32 % (berechnet für  $\text{C}_{128}\text{H}_{186}\text{O}_{38}$ : C 65,90 %, H 8,04 %, O 26,06 %). (Elementaranalysen bei PEG-Ketten sind nur bedingt aussagekräftig, da die PEG-Ketten eine Verteilung aufweisen und Wasser einschließen können). DSC: 28 °C.

#### 8.3.1.8 Mit zwei 3,5-Dimethoxyphenylgruppen substituiertes HPB (27)

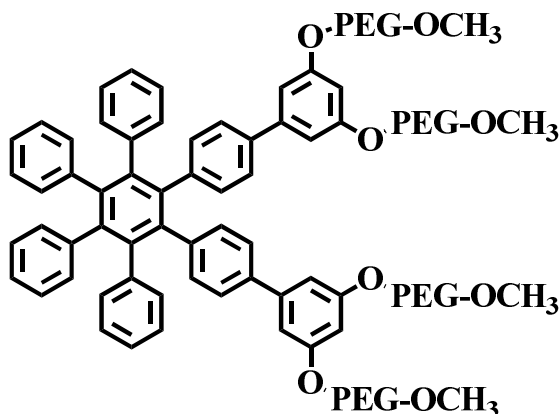


Zu 1,00 g (1,44 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2,1''-terphenyl (**22**), 0,74 g (4,06 mmol) 3,5-Dimethoxyphenylboronsäure, 0,027 g (0,12 mmol) Palladium(II)acetat, 0,027 g (0,24 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 2,84 g (8,70 mmol) Cäsiumcarbonat wurden 19,8 ml wasserfreies DMF gegeben. Die Suspension wurde drei Tage unter Argonatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Diethylether und 50 ml Wasser geschüttet. Die organische Phase wurde mit 40 ml Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 1:1) konnten 0,80 g (0,99 mol) des gewünschten Produktes (**27**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 7,14 (d, J = 8,44 Hz, 4H, CH), 6,97 – 6,86 (m, 24H, CH), 6,54 (d, J = 2,27 Hz, 4H, CH), 6,35 (t, J = 2,27 Hz, 4H, CH), 3,74 (s, 12H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 161,63, 143,18, 141,31, 141,25, 141,09, 140,99, 140,80, 140,50, 138,14, 132,37, 131,96, 127,19, 127,10, 125,90, 125,79, 125,70, 105,33, 99,66, 55,87. MS (FD, 8 kV): m/z (%): 805,8 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>: 806,98). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethanlösung): m/z (%): 808,42 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>: 806,98). Elementaranalyse: C 85,96 %, H 5,68 % (berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>: C 86,32 %, H 5,75 %, O 7,93 %). Smp.: 280 °C.

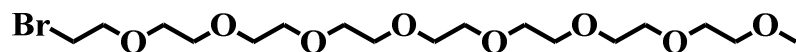
8.3.1.9 Mit zwei 3,5-Dihydroxyphenylgruppen substituiertes HPB (**28**)

0,50 g (0,62 mmol) HPB mit zwei 3,5-Dimethoxyphenylgruppen (**27**) wurden in 10,0 ml trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst und im Eisbad gekühlt. 7,2 ml einer 1 molaren Bromtribromid-Lösung in Dichlormethan (7,20 mmol) wurden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf Eis geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Ethylacetat 1:1). Es konnten 0,44 g (0,59 mmol) des gewünschten Produktes (**28**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 303 K):  $\delta$  = 8,00 (s, 4H, OH), 7,06 (d,  $J$  = 8,22 Hz, 4H, CH), 6,82 (m, H, CH), 6,28 (d,  $J$  = 2,22 Hz, 4H, CH) 6,06 (t,  $J$  = 2,11 Hz, 2H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 303 K):  $\delta$  = 160,03, 143,47, 141,92, 141,70, 141,68, 141,29, 140,74, 139,23, 132,86, 132,58, 132,51, 127,58, 127,52, 126,11, 126,07, 125,84, 105,95, 102,36. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 749,7 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_4$ : 750,88). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethanlösung):  $m/z$  (%): 751,29 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_4$ : 750,88). Elementaranalyse: C 86,04 %, H 5,58 % (berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_4$ : C 86,38 %, H 5,10 %, O 8,52).

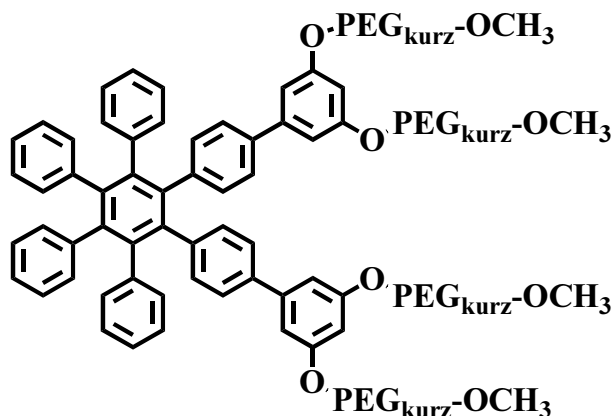
## 8.3.1.10 HPB mit vier langen PEG-Ketten (2)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,15 g (0,20 mmol) 3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-[1,1':4',1'':2'',1''':4''',1'''-quinquephenyl]-4,4'''-diol (2-25) und 0,75 g (0,87 mmol)  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  ( $M_n(\text{PEG}) = 750 \text{ g/mol}$ ) in 5,7 ml trockenem THF gelöst. 0,06 g (1,03 mmol) Kaliumhydroxid wurde im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat/Methanol 10:1). Mittels *Recycling-GPC* konnten 490 mg des Produktes (2) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta = 7,15$  (d,  $J = 8,32 \text{ Hz}$ , 4H, CH), 6,96 (t,  $J = 8,30 \text{ Hz}$ , 4H, CH), 6,88 – 6,86 (m, 20H, CH), 6,58 (d,  $J = 2,15 \text{ Hz}$ , 4H, CH), 6,39 (d,  $J = 2,11 \text{ Hz}$ , 4H, CH), 4,07 (t,  $J = 3,44 \text{ Hz}$ , 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,77 (t,  $J = 3,16 \text{ Hz}$ , 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,67 – 3,56 (m, 260H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,33 (s, 12H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta = 160,71$ , 151,83, 143,14, 141,31, 141,20, 141,08, 141,04, 140,78, 140,39, 132,38, 131,94, 127,16, 127,08, 125,68, 106,15, 72,47, 71,27, 71,06, 70,94, 70,18, 68,13, 59,19. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $M_n = 3910 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 3930 \text{ g/mol}$ ,  $\text{PDI} = 1,005$  (Berechnet für  $\text{C}_{202}\text{H}_{334}\text{O}_{76}$ : 3978,77). Elementaranalyse: C 72,21 %, H 11,70 % (berechnet für  $\text{C}_{202}\text{H}_{334}\text{O}_{76}$ : C 60,98 %, H 8,46 %, O 30,56 %). (s. Bemerkungen zu den Elementaranalysen). (Elementaranalysen bei PEG-Ketten sind nur bedingt aussagekräftig, da die PEG-Ketten eine Verteilung aufweisen und Wasser einschließen können). DSC:  $23^\circ\text{C}$ .

8.3.1.11 25-Bromo-2,5,8,11,14,17,20,23-octaoxapentacosan (**30**)

Zu 2,8 ml trockenem Acetonitril und 0,969 g (3,10 mmol) Polymer-gebundenes Triphenylphosphin (100 mesh, 3,2 mmol/kg) wurden 0,47 g (2,96 mmol) Brom innerhalb von 40 Minuten unter Eiskühlung zugetropft. Eine Lösung aus 0,6 ml trockenem Acetonitril und 0,95 g (2,47 mmol) 2,5,8,11,14,17,20,23-Octaoxapentacosan-25-ol (**29**) wurden langsam unter Eiskühlung zu der zuerst hergestellten Suspension getropft. Die Suspension wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugieren (3000 rpm, 10min) abgetrennt. Der Feststoff wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und zentrifugiert (3000 rpm, 10 min). Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan und einer 0,1 M wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung aufgenommen und zweimal extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat/Methanol 5:1). Es konnten 600 mg (1,35 mmol) des Produktes (**30**) in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $\text{d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 3,79 (t,  $J$  = 6,11 Hz, 2H, CH), 3,65 – 3,47 (m, 30 H, CH), 3,34 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DCM- $\text{d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 72,48, 71,70, 71,15, 71,09, 71,05, 70,96, 59,19, 31,41. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 447,2 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BrO}_8$ : 447,36). Elementaranalyse: C 41,87 %, H 7,53 % (berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BrO}_8$ : C 45,64 %, H 7,89 %, Br 17,86 %, O 28,61 %). (Bei Proben mit einer öligen Konsistenz ist es kaum möglich ist, Reste an Gasen oder Lösungsmittel vollständig zu entfernen.).

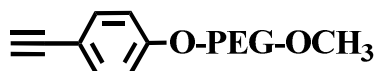
8.3.1.12 HPB mit vier kurzen PEG-Ketten (**3**)

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,08 g (0,11 mmol) **28** und 0,25 g (0,56 mmol) **30** in 3,0 ml trockenem THF gelöst. 0,03 g (0,58 mmol) Kaliumhydroxid wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 90°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat/Methanol 10:1). Mittels *Recycling-GPC* konnten 200 mg des Produktes **3** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,14 (d,  $J$  = 8,21 Hz, 4H, CH), 6,96 (d,  $J$  = 8,17 Hz, 4H, CH), 6,90 – 6,85 (m, 20H, CH), 6,58 (d,  $J$  = 2,24 Hz, 4H, CH), 6,39 (d,  $J$  = 2,11 Hz, 8H, CH) 4,07 (t,  $J$  = 4,23 Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,77 (t,  $J$  = 4,75 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,66 – 3,48 (m, 138H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,33 (s, 12H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 160,70, 143,13, 143,13, 141,32, 141,24, 141,21, 141,04, 140,79, 140,78, 140,39, 140,04, 138,38, 137,97, 132,37, 131,94, 127,08, 125,67, 106,14, 72,47, 71,69, 71,15, 71,09, 71,05, 70,95, 59,18, 31,40. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 2215,8 (100)  $[\text{M}^+]$  (Berechnet für  $\text{C}_{122}\text{H}_{174}\text{O}_{36}$ : 2216,67).

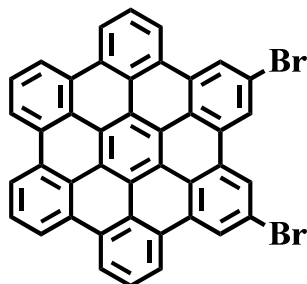


0,8 ml (0,56 g, 5,66 mmol) Trimethylsilylacetylen langsam zugetropft. Danach wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Es konnten 1,21 g (1,30 mmol) des gewünschten Produktes (**34**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 89 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 7,37 (d,  $J$  = 8,82 Hz, 2H, CH), 6,85 (d,  $J$  = 8,85 Hz, 2H, CH), 4,11 (t,  $J$  = 4,63 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,81 (t,  $J$  = 4,81 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,69 – 3,48 (m, 68 H), 3,33 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 159,65, 133,86, 115,93, 115,04, 72,47, 71,34, 71,13, 71,08, 70,95, 70,08, 68,14, 59,18, 0,25. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n$  = 1060 g/mol,  $M_w$  = 1080 g/mol, PDI = 1.02 (Berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{O}_{19}\text{Si}$ : 997,29).

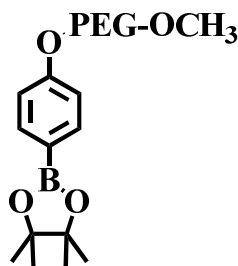
### 8.3.2.3 55-(4-Ethynylphenoxy)-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50,53-octadeca-oxapentapentacontan (**35**)



1,30g (1,30 mmol) (**34**) wurden in 1,1 ml trockenem THF gelöst. 2,6 ml einer 1 molaren wässrigen Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (2,6 mmol) wurden langsam zu der Lösung aus THF und **34** getropft. Der Kolben wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase wurde mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel 1. Dichlormethan, 2. Ethylacetat, 3. Ethylacetat/Methanol 10/1, 4. Ethylacetat/Methanol 3/1). Es konnten 1,14 g (1,24 mmol) des gewünschten Produktes (**35**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 7,41 (d,  $J$  = 8,84 Hz, 2H, CH), 6,87 (d,  $J$  = 8,86 Hz, 2H, CH), 4,12 (t,  $J$  = 4,61 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,82 (t,  $J$  = 4,92 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,69 – 3,48 (m, 68 H), 3,33 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 159,86, 134,08, 115,13, 114,78, 84,02, 76,27, 72,47, 71,35, 71,08, 70,95, 70,07, 68,17, 59,18. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n$  = 900 g/mol,  $M_w$  = 910 g/mol, PDI = 1.01 (Berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{19}$ : 925,11).

8.3.2.4 2,5-Dibromhexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**36**)

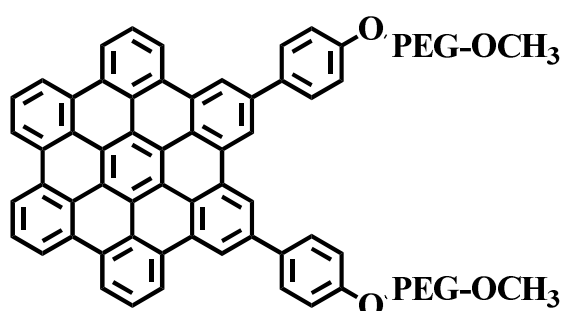
0,250 g (0,36 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) und 0,49 g (2,16 mmol) 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon wurden in 30 ml trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. 0,19 ml (0,32 g, 2,16 mmol) Trifluormethansulfonsäure wurden zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in eine gesättigte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung geschüttet. Nach destillativer Entfernung von Dichlormethan wurde der rot orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Wasser, Methanol und Chloroform solange gewaschen bis das Filtrat farblos war. Es konnten 233 mg (0,34 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs (**36**) in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden. NMR-Spektroskopie war aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes auch bei erhöhter Temperatur nicht möglich. MS (MALDI-TOF, TCNQ-Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung):  $m/z$  (%): 680,02 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $C_{42}H_{16}Br_2$ : 680,38). Smp.: > 300 °C.

8.3.2.5 2-(4-(2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-Heptadeca-oxadopentacantan-52-yloxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**15**)

In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,20 g (0,91 mmol) 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**14**) und 0,97 g (1,04 mmol)  $CH_3O$ -PEG-Br ( $M_n(\text{PEG}) = 750$  g/mol) in 3,3 ml trockenem Aceton unter Argonatmosphäre gelöst. 0,19 g (1,35 mmol) Kaliumcarbonat wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Nach säulenchromatographischer

Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel 1. Ethylacetat, 2. Methanol) konnten 0,80 g (0,81 mmol) des Produktes (**15**) in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,68 (d,  $J$  = 8,65 Hz, 2H, CH), 6,90 (d,  $J$  = 8,68 Hz, 2H, CH), 4,13 (t,  $J$  = 4,60 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,82 (t,  $J$  = 4,87 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,69 -3,48 (m, 70H,  $\text{CH}_2$ ), 3,33 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 161,93, 136,90, 114,37, 84,08, 72,46, 71,33, 71,06, 70,94, 70,14, 67,84, 59,18, 25,23. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n$  = 1020 g/mol,  $M_w$  = 1040 g/mol, PDI = 1,02 (Berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{87}\text{BO}_{20}$ : 982,99).

#### 8.3.2.6 HBC mit zwei PEG-Ketten (**31**)

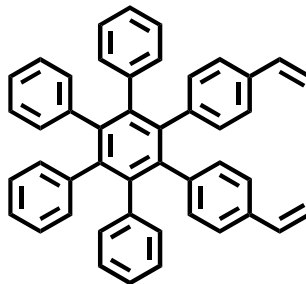


In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,10 g (0,15 mmol) 2,5-Dibromhexabenzocoronene (**36**) und 0,305 g (0,31 mmol) 2-(4-(2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-Heptadeca-oxadopentacontan-52-yloxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**15**) in 2,2 ml Toluol für 30 Minuten entgast. 0,44 ml (0,44 mmol) einer 1 molaren Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung wurden in einem zweiten Schlenkrohr entgast. Tetraethylammoniumhydroxid wurde zu der Reaktionsmischung gegeben. Im Argon-Gegenstrom wurden 18,3 mg (15,8  $\mu\text{g}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 90 °C für 16 Stunden gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Gelpermeations-Chromatographie auf Bio-Rad BioBeads S-X1 mit Tetrahydrofuran als Laufmittel eluiert. Die erste Fraktion wurde gesammelt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Mittels *Recycling-GPC* konnten 102 mg des Produktes (**31**) in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 8,51 – 8,36 (m, 8H, CH), 7,84 – 7,27 (m, 16H, CH), 4,39 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4,05 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,87 – 3,47 (m, 130H,  $\text{CH}_2$ ), 3,32 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 159,08, 136,70, 134,57, 129,33, 129,19, 129,12, 129,05, 125,72, 125,55, 123,71, 122,61, 120,94, 120,85, 119,14, 118,98, 118,72, 115,39, 72,42, 71,53, 71,27, 71,20, 71,17, 71,10, 71,09,

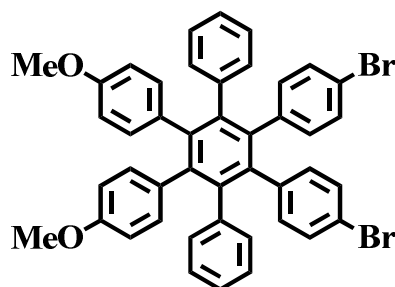
71,01, 70,89, 70,52, 68,36, 59,16. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 2000 - 2400 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $C_{124}H_{166}O_{36}$ : 2232,62). UV-vis (THF, 293 K):  $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 363$  nm.

### 8.3.3 Mit zwei Doppelbindungen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB

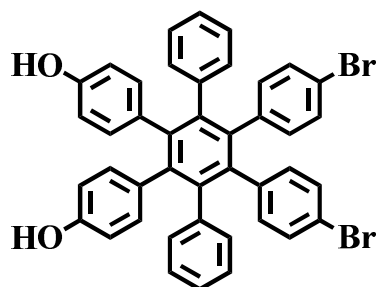
#### 8.3.3.1 3',4',5',6'-Tetraphenyl-4,4''-divinyl-1,1':2',1''-terphenyl (**38**)



In einem ausgeheizten Kolben unter Argonatmosphäre wurden 0,20 g (0,29 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**), 13,7 mg (11,9  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,9 mg (13,2  $\mu\text{g}$ ) 2,6-Ditertbutyl-4-methylphenol eingewogen. 13,0 ml trockenes Toluol und 0,18 g (0,17 ml, 0,58 mmol) Tributylvinylstannan wurden zugegeben. Nach fünfstündiger Reaktion bei 125 °C wurden 13,0 ml Pyridin und 13,0 ml einer 20% wässrigen Kaliumfluorid-Lösung zugegeben. Es wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, 2 molarer Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels erfolgte die säulenchromatographische Auftrennung (Silicagel, Laufmittel Dichlormethan:Hexan, 1:1). Es konnten 136 mg (0,23 mmol) des Produktes (**38**) in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,91 (m, 28H, CH), 6,49 (dd,  $^3J_{\text{trans}}=17,66$  Hz,  $^3J_{\text{cis}}=10,96$  Hz, 2H, CH), 5,57 (dd,  $^3J_{\text{trans}}=17,56$  Hz,  $^2J_{\text{gem}}=0,99$  Hz, 2H, CH), 5,09 (dd,  $^3J_{\text{cis}}=10,81$  Hz,  $^2J_{\text{gem}}=0,98$  Hz, 2H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 141,26, 141,22, 141,02, 140,94, 140,45, 137,06, 134,90, 132,12, 131,91, 127,14, 127,08, 125,84, 125,76, 125,05, 113,41. MS (FD-MS, 8 kV):  $m/z$  (%): 587,3 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $C_{46}H_{34}$ : 586,27). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 586,20 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $C_{46}H_{34}$ : 586,76). Smp.: > 300 °C.

8.3.3.2 4,4''-Dibrom-4',5'-bis(4-methoxyphenyl)-3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**40**)

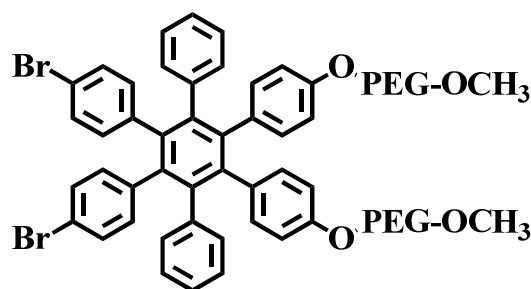
In einem 35 ml Mikrowellenröhrchen wurden 1,51 g (4,52 mmol) 4,4'-Dibromdiphenylacetylen und 2,41 g (5,23 mmol) 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**39**)<sup>4</sup> eingewogen. 12,0 ml Diphenylether und 2,0 ml Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit Argon entgast. Im Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 12 Stunden bei 220°C mit 300 Watt durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktionszeit in der Mikrowelle wurde ein leicht rot gefärbter Feststoff abfiltriert. 2,48 g (3,31 mmol) eines farblosen Feststoffs (**40**) wurde durch einmaliges Umfällen aus DCM mit Methanol in einer Ausbeute von 73 % erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 7,02 (d, J = 8,42Hz, 4H, CH), 6,94 – 6,90 (m, 6H, CH), 6,86 – 6,82 (m, 4H, CH), 6,76 – 6,70 (m, 8H, CH), 6,43 (d, J = 8,77 Hz, 4H, CH), 3,60 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 157,74, 141,35, 141,25, 141,09, 140,30, 139,24, 133,59, 133,43, 132,82, 131,83, 130,41, 127,34, 125,98, 120,05, 112,60, 55,39. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung): m/z (%): 751,92 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 752,53). Elementaranalyse: C 69,99 %, H 4,07 % (berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C 70,23 %, H 4,29 %, Br 21,24 %, O 4,25 %). Smp.: > 300 °C.

8.3.3.3 4',5'-Bis(4-bromophenyl)-3',6'-diphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diol (**41**)

1,50 g (2,00 mmol) 4,4''-Dibrom-4',5'-bis(4-methoxyphenyl)-3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**40**) wurden in 45,0 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad gekühlt. 16,5 ml einer 1 molaren Bromtribromid-Lösung in Dichlormethan (16,50 mmol) wurden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf Eis geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan

extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Ethylacetat 1:1). Es konnten 1,34 g (1,86 mmol) des gewünschten Produktes (**41**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 93 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF- $d_8$ , 303K):  $\delta$  = 7,76 (s, 2H, OH), 7,00 (d,  $J$  = 8,46 Hz, 4H, CH), 6,89 – 6,76 (m, 10H, CH), 6,72 (d,  $J$  = 8,46 Hz, 4H, CH) 6,56 (d,  $J$  = 8,54 Hz, 4H, CH), 6,24 (d,  $J$  = 8,60 Hz, 4H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF- $d_8$ , 303K):  $\delta$  = 156,24, 142,49, 141,91, 141,13, 139,64, 134,33, 133,29, 132,45, 130,84, 127,70, 126,21, 120,35, 114,75. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 723,80 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$ : 724,48). Elementaranalyse: C 68,13 %, H 3,80 % (berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$ : C 69,63 %, 3,90 %, Br 22,06 %, O 4,42 %). Smp.: > 300 °C.

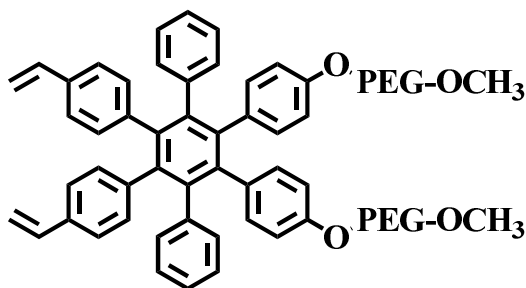
8.3.3.4 52,52'-((4',5'-bis(4-Bromphenyl)-3',6'-diphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis-(oxy))bis(2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-heptadeca-oxadopentacontan) (**42**)



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 0,61 g (0,87 mmol) 4',5'-Bis(4-bromophenyl)-3',6'-diphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diol (**41**) und 1,49 g (1,73 mmol)  $\text{CH}_3\text{O-PEG-Br}$  ( $M_n(\text{PEG}) = 750$  g/mol) in 6,0 ml trockenem THF gelöst. 0,97 g (1,74 mmol) Kaliumhydroxid wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 90°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, und die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat/Methanol 1:1). Mittels *Recycling-GPC* konnten 205 mg des Produktes (**42**) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,02 (d,  $J$  = 8,36 Hz, 4H, CH), 6,94 – 6,90 (m, 6H, CH), 6,84 – 6,80 (m, 4H, CH), 6,73 (d,  $J$  = 8,48 Hz, 8H, CH), 6,43 (d,  $J$  = 8,67 Hz, 4H, CH), 3,90 (t,  $J$  = 4,07 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,69 (t,  $J$  = 4,17 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,60 – 3,57 (m, 118H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,53 – 3,49 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,34 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 156,85, 141,29, 141,24, 141,02, 140,29, 139,20, 133,59, 132,83, 131,81, 130,39, 127,33, 125,99, 120,02, 113,20, 72,48, 71,08, 70,14, 67,57, 59,19. MS (MALDI-TOF,

Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n = 2360$  g/mol,  $M_w = 2380$  g/mol, PDI = 1.01 (Berechnet für  $C_{112}H_{168}Br_2O_{36}$ : 2250,32).

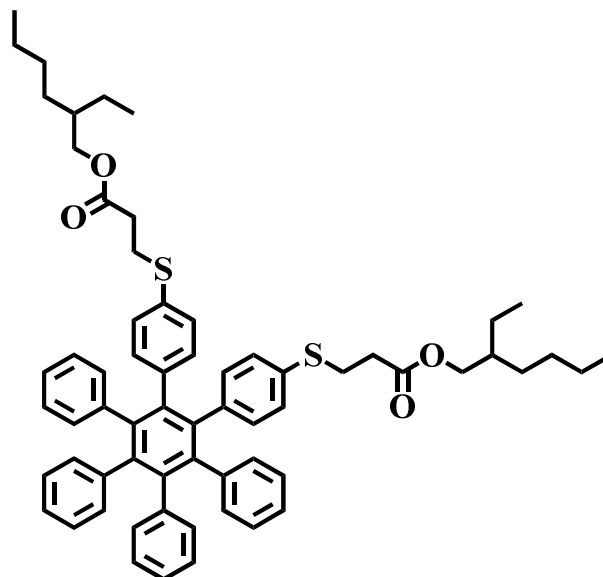
8.3.3.5 52,52'-((3',6'-Diphenyl-4',5'-bis(4-vinylphenyl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis-(oxy))-bis(2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-heptadeca-oxadopentacontan) (**43**)



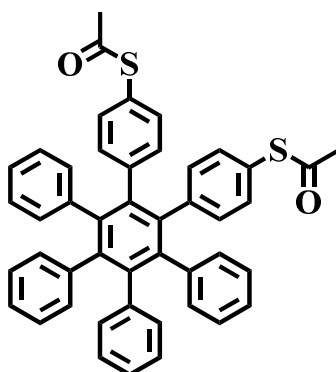
In einem ausgeheizten Kolben unter Argonatmosphäre wurden 0,23 g (0,10 mmol) HPB mit zwei PEG-Ketten und zwei Brom-Atomen (**42**), 4,8 mg (4,2  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,9 mg (13,2  $\mu$ g) 2,6-Ditertbutyl-4-methylphenol eingewogen. 4,6 ml trockenes Toluol und 71,35 mg (65,  $\mu$ l, 0,22 mmol) Tributylvinylstannan wurden zugegeben. Nach fünfstündiger Reaktion bei 125 °C wurden 3,5 ml Pyridin und 3,5 ml einer 20% wässrigen Kaliumfluorid-Lösung zugegeben. Es wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, 2 molarer Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels erfolgte die säulenchromatographische Auftrennung (Silicagel, Laufmittel 1. Ethylacetat, 2. Methanol). Es konnten 180 mg (0,08 mmol) des Produktes (**43**) in Form eines leicht bräunlichen Feststoffs in einer Ausbeute von 82 % isoliert werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,83 (m, 18H, CH), 6,66 (d,  $J=8,65$  Hz, 4H, CH), 6,45 (m, 6H, CH), 5,52 (dd,  $^3J_{\text{trans}}=17,58$  Hz,  $^2J_{\text{gem}}=1,09$  Hz, 2H, CH), 5,05 (dd,  $^3J_{\text{cis}}=10,74$  Hz,  $^2J_{\text{gem}}=1,01$  Hz, 2H, CH), 3,92 (t,  $J=4,33$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3,64 (m, 130, OCH<sub>2</sub>), 3,38 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 2000-2400 (100) [ $M^+$ ] (Berechnet für  $C_{116}H_{174}O_{36}$ : 2143,18).

### 8.3.4 Mit zwei Thiolen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB

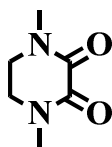
#### 8.3.4.1 Bis(2-ethylhexyl) 3,3'-((3',4',5',6'-tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis-(sulfandiyl))dipropanoat (**44**)



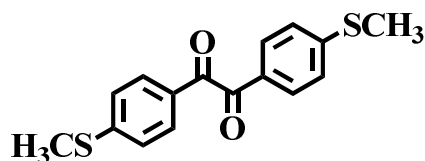
In einem ausgeheizten 250 ml Schlenkcolben wurden 2,00 (2,89 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**), 1,96 ml Diisopropylethylamin und 30 ml Dioxan mit zwei *Freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast. 0,150 g (0,16 mmol) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), 0,17 g (0,29 mmol) Xantphos und 0,832 ml (0,90 g, 7,5 mmol) 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropanoat wurden zu der entgasten Lösung gegeben. Die Lösung wurde für 2 Tage bei 115 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen, und die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel 1. Dichlormethan/Hexan 1:1, 2. Ethylacetat). Es konnten 180 mg (0,19 mmol) des gewünschten Produktes (**44**) in Form eines beigen Pulvers in einer Ausbeute von 7 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = . MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung): m/z (%): 967,2 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>64</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 967,37).

8.3.4.2 S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl) diethanethioat (**48**)

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben wurden 0,70 g (1,00 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) in 30,5 ml trockenem Tetrahydrofuran 45 Minuten in einer Aceton-Trockeneis-Kältemischung bei -78 °C gekühlt. 1,31 ml (2,10 mmol) einer 1,6 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan wurden langsam zugetropft. Es wurde für 40 Minuten unter Kühlung gerührt. 66,50 mg (2,07 mmol) Schwefel wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Anschließend wurde für zwei Minuten die Kältemischung entfernt. Danach wurden unter Kühlung 0,21 g (0,19 ml, 2,06 mmol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Es wurde für drei Minuten unter Kühlung und danach für sechs Minuten ohne Kältemischung gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Dichlormethan/Hexan 3:1). Es konnten 471 mg (0,69 mmol) des gewünschten Produktes (**48**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 68 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,99 – 6,88 (m, 28H, CH), 2,19 (s, 6H,  $\text{SCoCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 195,18, 142,53, 141,39, 141,01, 140,87, 140,79, 139,75, 133,42, 132,69, 131,86, 127,30, 127,14, 126,26, 126,03, 125,89, 30,37. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 681,6 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_2$ : 682,20). Elementaranalyse: C 80,60 %, H 5,27 %, S 9,45 % (berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_2$ : C 80,90 %, H 5,02 %, O 4,69 %, S 9,39 %). Smp.: > 245 °C.

8.3.4.3 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (**51**)<sup>5</sup>

In einen ausgeheizten Kolben unter Argon wurden 2,50 g (3,10 ml, 28,40 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin in 40 ml trockenem Diethylether gelöst. 4,15 g (3,80 ml, 28,40 mmol) Diethyloxalat wurden zugetropft. Nach wenigen Minuten wird die Lösung trübe. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Ein weißes, kristallines Produkt wurde abfiltriert und mit trockenem Diethylether gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol wurden 3,71 g (26,10 mmol) eines farblosen Feststoffs (**51**) in einer Ausbeute von 92 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 3,50 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,02 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 158,00, 46,62, 35,10. Elementaranalyse: C 51,03 %, H 6,73 %, N 19,48 % (berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> C 50,69 %, H 7,09 %, N 19,71 %, O 22,51%).

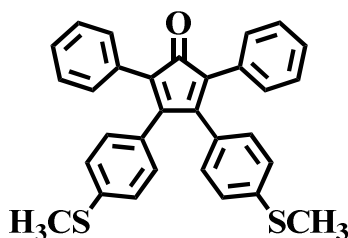
8.3.4.4 1,2-Bis(4-(methylthio)phenyl)ethan-1,2-dion (**53**)<sup>6</sup>

In einen ausgeheizten Kolben unter Argon wurden 6,80 g (33,50 mmol) 4-Bromthioanisol in 20 ml THF gelöst. Die Lösung wurde für 30 Minuten in einer Aceton/Trockeneis-Mischung gekühlt. 20,0 ml einer 1,6 molaren n-Butyllithium-Lösung (32,00 mmol) in Hexan wurden innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt bis alles gelöst war.

Die so vorbereitete Lösung wurde in eine Lösung aus 2,13 g 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (**51**) in 66,0 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit 66 ml einer halbkonzentrierten Salzsäure-Lösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit 66 ml Dichlormethan extrahiert, und die organische Phase wurde mit 66 ml Wasser und mit 66 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels wurde 1,2-Bis(4-(methylthio)phenyl)ethan-1,2-dion (**53**) aus Methyl-tert-butylether umkristallisiert. Es konnten 3,62 g (12,0 mmol) des Produkts (**53**) in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 7,84 (d, J = 8,62 Hz, 4H, CH), 7,32 (d, J = 8,61 Hz, 4H, CH), 2,53 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 194,14, 149,56, 130,60, 129,80, 125,57, 15,03. MS (FD-MS, 8 kV): m/z

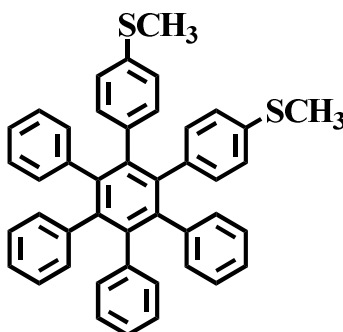
(%): 301,9 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{16}H_{14}O_2S_2$ : 302,41). Elementaranalyse: C 63,13 %, H 4,29 %, S 21,15 % (berechnet für  $C_{16}H_{14}O_2S_2$ : C 63,55 %, H 4,67 %, O 10,58 %, S 21,21%). Smp.: 164 °C.

#### 8.3.4.5 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**)<sup>7</sup>



In einem 50 ml Kolben wurden 0,35 g (1,15 mmol) 1,2-Bis(4-(methylthio)phenyl)ethan-1,2-dion (**53**) und 0,24 g (1,14 mmol) 1,3-Diphenylaceton in 1,5 ml Ethanol gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 65,9 mg (1,17 mmol) Kaliumhydroxid in 0,3 ml Ethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss eine Stunde gerührt. Ein Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Silicagel, Laufmittel: Dichlormethan:Petrolether 1:1) wurden 506 mg (1,06 mmol) eines violetten Feststoffs (**54**) in einer Ausbeute von 92 % erhalten.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , 303K):  $\delta$  = 7,31 – 7,18 (m, 10H, CH), 7,04 (d,  $J$  = 8,46 Hz, 4H, CH), 6,86 (d,  $J$  = 8,46 Hz, 4H, CH), 2,45 (s, 6H,  $SCH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , 303K):  $\delta$  = 200,7, 154,7, 140,8, 131,9, 130,9, 130,7, 130,1, 128,8, 128,2, 125,8, 126,3, 15,6 (C8). MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 476,0 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{31}H_{24}OS_2$ : 476,65). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 476,95 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{31}H_{24}OS_2$ : 476,65). Elementaranalyse: C 77,74 %, H 3,57 %, S 14,25 % (berechnet für  $C_{31}H_{24}OS_2$ : C 78,11 %, H 5,08 %, O 3,36 %, S 13,45 %). Smp.: 206 °C.

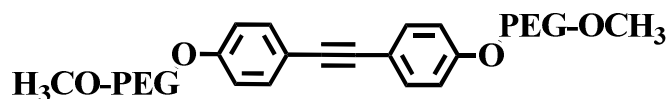
#### 8.3.4.6 (3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfan) (**55**)



In einem 5 ml Mikrowellenröhrchen wurden 176 mg (0,37 mmol) 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**) und 66,0 mg (0,37 mmol) Diphenylacetylen eingewogen. 1,3 ml Diphenylether und 0,2 ml Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit

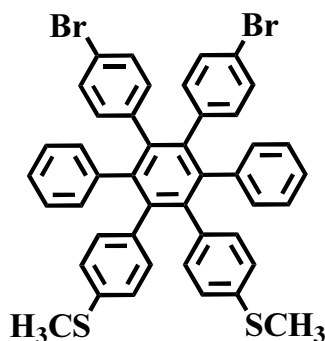
Argon entgast. Im Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 12 Stunden bei 220°C mit 300 Watt durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktionszeit in der Mikrowelle wurde ein leicht rot gefärbter Feststoff abfiltriert. 150 mg (0,24 mmol) eines farblosen Feststoffs (**55**) wurden durch zweimaliges Umfällen aus DCM mit Methanol in einer Ausbeute von 65 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,93 – 6,77 (m, 28H, CH), 2,31 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 141,25, 141,22, 141,03, 140,99, 140,27, 137,97, 135,89, 132,34, 131,89, 127,16, 127,06, 125,84, 125,75, 125,01, 15,77. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 628,4 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>: 626,87). Elementaranalyse: C 83,35 %, H 3,09 %, S 11,06 (berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>, C 84,30 %, 5,47 %, S 10,23 %).

#### 8.3.4.7 1,2-Bis(4-(2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-heptadeca-oxadopentacantan-52-yloxy)phenyl)ethin (**56**)

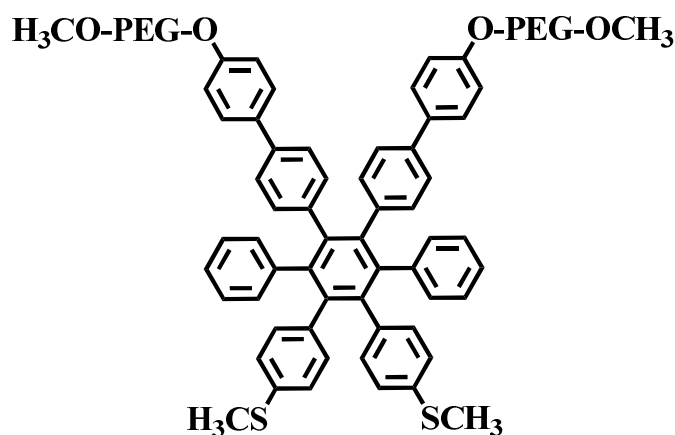


In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1,56 g (1,58 mmol) 52-(4-Iodophenoxy)-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50-heptadeca-oxadopentacantan (**33**), 63,1 mg (89,90  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 28,5 mg (149,6  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid eingewogen. In einem zweiten 25 ml Schlenkrohr wurden 1,4 ml 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 3,0 ml Benzol mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und Benzol wurden in das erste Schlenkrohr überführt. 0,11 ml (0,73 g, 0,74 mmol) Trimethylsilylacetylen und 10,0 mg (10  $\mu\text{l}$ , 55,5  $\mu\text{mol}$ ) zugetropft. Danach wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel 1. Dichlormethan, 2. Ethylacetat). Es konnten 1,16 g des gewünschten Produktes **56** in Form eines leicht gelblichen, kristallinen Feststoffs erhalten werden (90 %, 0,67 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,46 (d,  $J$  = 8,66 Hz, 4H, CH), 6,89 (d,  $J$  = 8,74 Hz, 4H, CH), 4,14 (t,  $J$  = 4,42 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3,83 (t,  $J$  = 5,15 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3,69 – 3,56 (m, 128H, OCH<sub>2</sub>), 3,33 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DCM- $d_2$ , 303K):  $\delta$  = 159,32, 133,33, 115,17, 88,40, 72,45, 71,33, 71,10, 71,01, 70,91, 70,11, 68,16, 59,17. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n$  = 1710 g/mol,  $M_w$  = 1720 g/mol, PDI = 1,01. (Berechnet für C<sub>84</sub>H<sub>150</sub>O<sub>36</sub>: 1736,07).

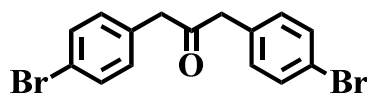
8.3.4.8 (4',5'-Bis(4-bromophenyl)-3',6'-diphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis-(methyl-sulfan) (57)



In einem 5 ml Mikrowellenröhrchen wurden 0,14 g (0,42 mmol) 4,4'-Dibromdiphenylacetylen und 0,20 g (0,42 mmol) 3,4-Bis(4-(methylthio)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**54**) eingewogen. 1,1 ml Diphenylether und 0,2 ml Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon entgast. Im Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 12 Stunden bei 220°C mit 300 Watt durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktionszeit in der Mikrowelle wurde Feststoff abfiltriert. Durch zweimaliges Umfällen aus DCM mit Methanol und eine säulenchromatographische Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel: Hexan/Dichlormethan: 1/1) konnten 0,20 g (0,25 mmol) eines farblosen Feststoffs (**57**) in einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 7,03 (d, J = 8,45 Hz, 4H, CH), 6,95 – 6,89 (m, 6H, CH), 6,86 – 6,80 (m, 4H, CH), 6,77 – 6,69 (m, 12H, CH), 2,30 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung): m/z (%): 783,84 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 784,66). Elementaranalyse: C 64,40 %, H 3,61 %, S 8,35 % (berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>, C 67,35 %, H 4,11 %, Br 20,37 %, S 8,17 %).

8.3.4.9 Mit zwei Thiomethylgruppen und zwei PEG-Ketten substituiertes HPB (**59**)

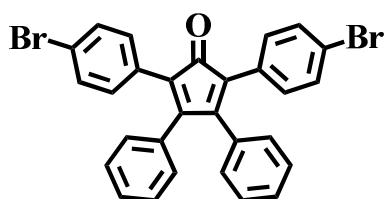
In einem 50 ml Schlenkrohr wurden 0,14 g (0,14 mmol) **15**, 0,05 g (0,06 mmol) **58** und 2,9 mg (2,5  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in einen Kolben unter Argon gegeben. 3,6 ml einer 2 molaren wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung, 1 mg Aliquat 336 und 9,0 ml Toluol wurden mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast und zu dem ersten Kolben gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 100°C für 16 Stunden gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Silicagel, 1. Säule: Laufmittel: 1. Ethylacetat, 2. Methanol) wurden 85 mg eines farblosen Öls (**59**) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,28 (d,  $J$  = 8,84 Hz, 4H, CH), 7,03 (d,  $J$  = 8,32 Hz, 4H, CH), 6,85 – 6,69 (m, 26 H, CH), 4,02 – 3,99 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,76 – 3,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,59 – 3,42 (m, 152H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,25 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,23 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = . MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%):  $M_n$  = 2380 g/mol,  $M_w$  = 2390 g/mol, PDI = 1.00 (Berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{S}_2$ : 784,66).

8.3.5 *Ortho-verknüpftes* HPB-Trimer8.3.5.1 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**)<sup>8</sup>

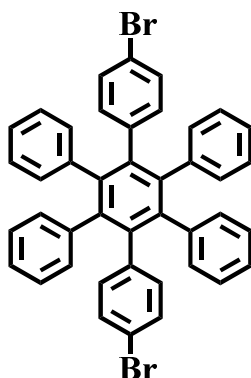
In einem ausgeheizten Kolben wurden 5,13 g (24,86 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,76 g (6,22 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 50,0 ml trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. 5,37 g (24,97 mmol) 4-Bromphenylelessigsäure in 50,0 ml Dichlormethan wurden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein weißer Feststoff

wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat: 7/3) konnten 6,34 g (17,2 mmol) eines farblosen Feststoffs (**62**) in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 7,45 (d,  $J$  = 8,36 Hz, 4H, CH), 7,02 (d,  $J$  = 8,32 Hz, 4H, CH), 3,68 (s, 4H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 204,20, 132,60, 131,80, 131,20, 121,20, 48,40. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 367,2 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ : 368,86). Elementaranalyse: C 48,45 %, H 3,04 % (berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ : C 48,95 %, H 3,29 %, Br 43,42 %, O 4,35 %). Smp.: 118 °C.

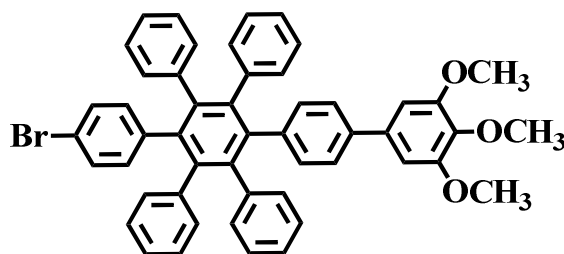
#### 8.3.5.2 2,5-Bis(4-bromophenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**63**)<sup>9</sup>



In einem 50 ml Kolben wurden 1,52 g (4,14 mmol) 1,3-Bis(4-bromophenyl)propan-2-on (**62**) und 0,88 g (4,19 mmol) Benzil in 8,4 ml Ethanol gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 0,13 g (2,30 mmol) Kaliumhydroxid in 2,1 ml Ethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss eine Stunde gerührt. Ein Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum konnten 1,83 g (3,37 mmol) eines dunkelvioletten Feststoffs (**63**) in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 7,39 (d,  $J$  = 8,60 Hz, 4H, CH), 7,32 – 7,16 (m, 6H, CH), 7,10 (d,  $J$  = 8,60, 4H, CH), 6,95 – 6,90 (m, 4H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 200,02, 155,89, 133,30, 132,26, 131,79, 130,38, 129,69, 129,36, 128,72, 125,03, 122,35. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 541,6 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ : 542,26). Elementaranalyse: C 63,91 %, H 3,47 % (berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ : C 64,23 %, H 3,35 %, Br 29,47 %, O 2,95 %). Smp.: 247 °C.

8.3.5.3 4-Bromo-4'-(4-bromophenyl)-3',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**64**)

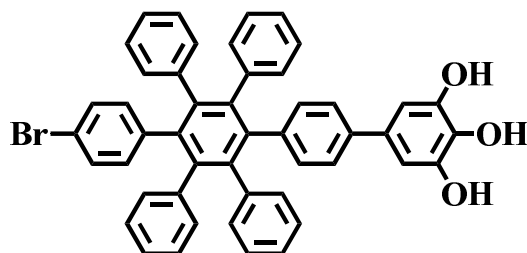
In einem 35 ml Mikrowellenröhrchen wurden 0,36 g (2,02 mmol) Diphenylacetylen und 1,08 g (2,00 mmol) 2,5-Bis(4-bromophenyl)-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (**63**) eingewogen. 7,0 ml Diphenylether und 0,9 ml Propylencarbonat wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit Argon entgast. Im Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 12 Stunden bei 220°C mit 300 Watt durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktionszeit in der Mikrowelle wurde ein leicht rot gefärbter Feststoff abfiltriert. 0,69 g (1,00 mmol) eines farblosen Feststoffs (**64**) wurden durch einmaliges Umfällen aus DCM mit Methanol in einer Ausbeute von 50 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,99 (d,  $J$ =8,50 Hz, 4H, CH), 6,92 – 6,83 (m, 20H, CH), 6,75 (d,  $J$ =8,52 Hz, 4 H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 140,92, 140,82, 140,36, 139,93, 133,60, 131,82, 130,25, 127,33, 126,09, 119,92. MS (FD, 8 kV):  $m/z$  (%): 691,5 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ : 692,48). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 692,03 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ : 692,48). Elementaranalyse: C 72,28 %, H 3,76 % (berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ , C 72,85 %, H 4,08 %, Br 23,08 %).

8.3.5.4 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-trimethoxy-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1''':4'',1'''-quaterphenyl (**65**)

0,003 g Aliquat 336 und 13,2 ml Toluol, das mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast wurde, wurden zu 0,30 g (0,43 mmol) 4-Bromo-4'-(4-bromophenyl)-3',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**64**), 0,09 g (0,43 mmol) 3,4,5-Trimethoxyphenylboronsäure, 0,020 g (17,3  $\mu\text{mol}$ ) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1,19 g (8,62 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Die

Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 16 Stunden gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Silicagel, Laufmittel: Dichlormethan) wurden 113 mg (0,1 mmol) eines farblosen Feststoffs (**65**) in einer Ausbeute von 33 % erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 7,13 (d, J = 8,26 Hz, 2H, CH), 7,00 (d, J = 8,35 Hz, 2H, CH), 6,94 – 6,86 (m, 22H, CH), 6,63 (d, J = 8,42 Hz, 2H, CH), 6,76 (s, 2H, CH), 3,83 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3,75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DCM-d<sub>2</sub>, 303K): δ = 154,06, 141,10, 141,06, 140,97, 140,88, 140,76, 140,48, 140,37, 138,27, 138,07, 136,57, 133,65, 132,32, 131,90, 131,86, 130,23, 127,30, 127,21, 126,02, 125,94, 125,35, 119,85, 104,40, 61,04, 56,65. MS (FD-MS, 8 kV): m/z (%): 777,0 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>51</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>3</sub>: 779,76). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung): m/z (%): 780,19 (100) [M<sup>+</sup>] (Berechnet für C<sub>51</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>3</sub>: 779,76). Elementaranalyse: C 78,18 %, H 4,82 % (berechnet für C<sub>51</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>3</sub>: C 78,56 %, H 5,04 %, Br 10,25, O 6,16 %). Smp.: > 300 °C.

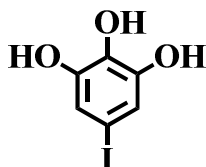
#### 8.3.5.5 5'-(4-Bromophenyl)-3',4',6'-triphenyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-3''',4''',5'''-triol (**66**)



0,26 g (0,33 mmol) 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-trimethoxy-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**65**) wurden in 9,3 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad gekühlt. 5,0 ml einer 1 molaren Bromtribromid-Lösung in Dichlormethan (5,00 mmol) wurden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf Eis geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Ethylacetat 1:1). Es konnten 225 mg (0,31 mmol) des gewünschten Produktes (**66**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 303K): δ = 7,04 – 6,98 (m, 4H, CH), 6,93 – 6,85 (m, 22H, CH), 6,77 (d, J=8,41 Hz, 2H, CH), 6,56 (s, 2H, CH), 5,31 (s, 1H, OH), 5,29 (s, 2H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 303K): δ = 144,74, 141,09, 141,06, 140,99, 140,82, 140,49, 140,06, 139,61, 137,34, 133,65, 132,28, 131,89, 131,87, 131,71, 130,21, 127,28, 127,18, 126,00,

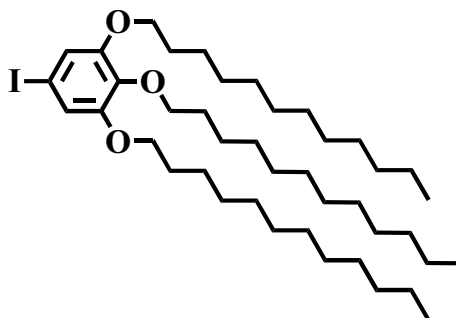
125,90, 125,04, 119,83, 106,91. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 736,19 (100)  $[M^+]$  (Berechnet für  $C_{48}H_{33}BrO_3$ : 737,68). Elementaranalyse: C 75,82 %, H 4,17 % (berechnet für  $C_{48}H_{33}BrO_3$ : C 78,15 %, H 4,51 %, Br 10,83 %, O 6,51 %).

#### 8.3.5.6 5-Iod-1,2,3-trihydroxybenzol (**69**)<sup>10</sup>



1,96 g (6,66 mmol) 5-Iod-1,2,3-trimethoxybenzol wurden in 13,0 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad gekühlt. 20,0 ml einer 1 molaren Bromtribromid-Lösung in Dichlormethan (20,00 mmol) wurden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung auf Eis geschüttet und mit Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Ethylacetat). Es konnten 1,15 g (4,56 mmol) des gewünschten Produktes (**69**) in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 68% erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_6$ , 303K):  $\delta$  = 8,16 (s, 2H, OH), 7,54 (s, 1H, OH), 6,74 (s, 2H, CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Aceton- $d_6$ , 303K):  $\delta$  = 147,93, 134,31, 117,32, 80,31. Elementaranalyse: C 26,81 %, H 1,96 % (berechnet für  $C_6H_5IO_3$ : C 28,60 %, H 2,00 %, I 50,36 %, O 19,05 %). Smp.: 134 °C.

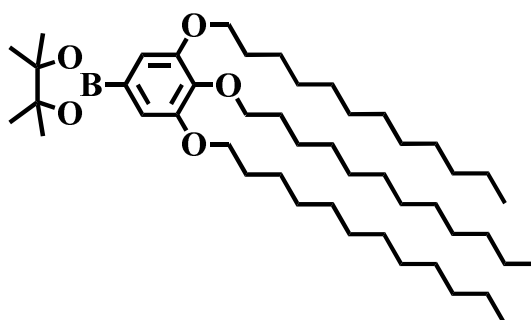
#### 8.3.5.7 1,2,3-Tris(dodecyloxy)-5-iodbenzol (**70**)<sup>11</sup>



In einem 25 ml Schlenkrohr wurden 1,10 g (4,38 mmol) 5-Iod-1,2,3-trihydroxybenzol (**69**) und 4,88 g (4,70 ml, 19,61 mmol) 1-Bromdodecan in 22,0 ml trockenem DMF gelöst. 4,82 g (34,88 mmol) Kaliumcarbonat wurde im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden bei 90°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Öl wurde mit Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen.

Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 4:1). Es konnten 2,92 g (3,86 mmol) des Produktes (**70**) in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 6,84 (s, 2H, CH), 3,94 – 3,88 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,80 – 1,69 (m, 6H, CH), 1,47 – 1,40 (m, 6H, CH), 1,26 (s, 48H, CH), 0,88 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303K):  $\delta$  = 153,95, 138,41, 116,24, 85,60, 73,43, 69,32, 31,92, 30,26, 29,73, 29,69, 29,65, 29,62, 29,57, 29,38, 29,36, 29,28, 26,08, 26,02, 22,69, 14,10. MS (FD, 8kV):  $m/z$  (%): 757,4 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{IO}_3$ : 756,96). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 756,88 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{IO}_3$ : 756,96). Elementaranalyse: C 66,58 %, H 10,35 % (berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{IO}_3$ : C 66,64 %, H 10,25 %, I 16,76 %, O 6,34 %).

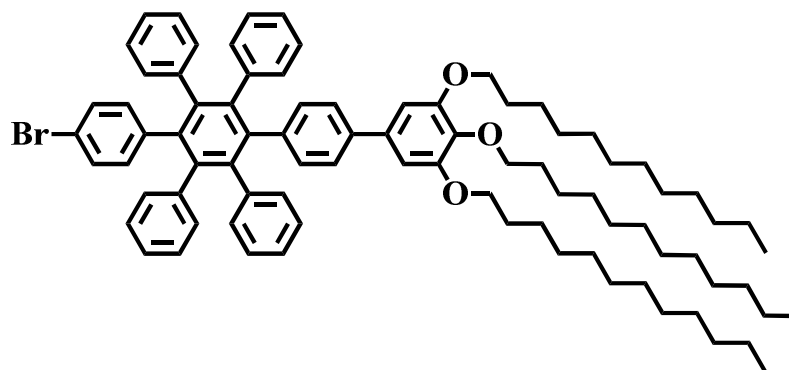
#### 8.3.5.8 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**71**)



1,21 g (1,59 mmol) 1,2,3-Tris(dodecyloxy)-5-iodobenzol (**70**) und 49,7 mg (55,6  $\mu\text{mol}$ ) [1,1'Bis(diphenylphosphino)ferrocen]-dichlorpalladium(II) wurden in 5,8 ml trockenem Dioxan gelöst. 0,7 ml Triethylamin und 0,46 ml (0,41 g, 3,2 mmol) Pinakolboran wurden mit zwei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast und tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Diethylether und Wasser geschüttet. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel 1. Hexan/Dichlormethan 1:1, 2. Dichlormethan) konnten 0,783 g des gewünschten Produktes (**71**) in Form eines farblosen Pulvers erhalten werden (65%, 1,03 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 6,94 (s, 2H, CH), 3,96 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,54 (m, 60H, CH), 0,88 (t,  $J=6,4$  Hz, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 153,45, 141,50, 112,97, 84,32, 73,84, 69,56, 32,54, 30,95, 30,35, 30,31, 30,26, 30,20, 30,12, 30,04, 30,00, 29,97, 26,74, 25,23, 23,30, 14,47. MS (FD-MS, 8 kV):  $m/z$  (%): 757,6 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{89}\text{BO}_5$ : 757,03).

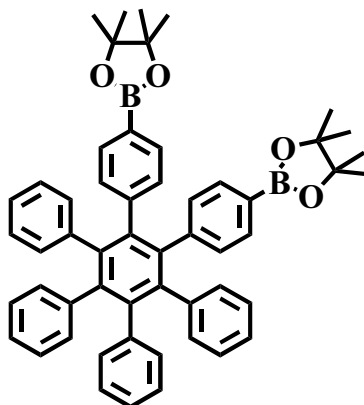
Elementaranalyse: C 80,86 %, H 9,62 % (berechnet für  $C_{48}H_{89}BO_5$ : C 76,15 %, H 11,85 %, B 1,43, O 10,57 %). (Elementaranalysen bei langen Alkyl-Ketten sind nur bedingt aussagekräftig, da die PEG-Ketten eine Verteilung aufweisen und Wasser einschließen können).

#### 8.3.5.9 5'-(4-Bromophenyl)-3''',4''',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**)

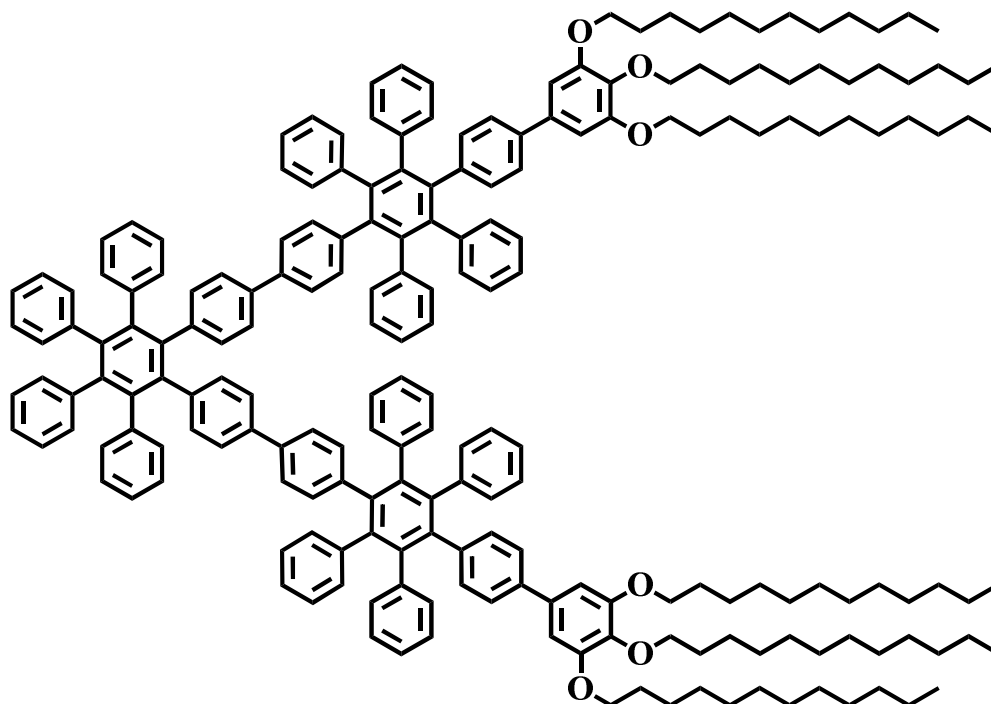


0,39 g (0,57 mmol) **64**, 0,43 g (0,57 mmol) **71**, 32 ml einer 2 molaren wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung, 0,009 g Aliquat 336 und 79,0 ml Toluol wurden mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast. 24,9 mg (21,5  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 100 °C für 16 Stunden gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Silicagel, 1. Säule: Laufmittel: Dichlormethan:Hexan 1:1, 2. Säule: Dichlormethan:Hexan 1:2) wurden 211,2 mg (0,2 mmol) eines farblosen Feststoffs (**67**) in einer Ausbeute von 30 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,11 (d,  $J$  = 8,31 Hz, 2H, CH), 7,00 (d,  $J$  = 8,36 Hz, 2H, CH), 6,94 – 6,85 (m, 22H, CH), 6,77 (d,  $J$ =8,45 Hz, 2H, CH), 6,61 (s, 2H, CH), 3,97 – 3,88 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,82 – 1,67 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1,53 – 1,28 (m, 54H,  $\text{CH}_2$ ), 0,89 (t,  $J$  = 6,20 Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 153,91, 141,15, 141,12, 141,03, 140,90, 140,88, 140,53, 140,19, 139,69, 138,32, 138,23, 136,06, 133,69, 132,31, 131,94, 131,91, 130,26, 127,33, 127,23, 126,05, 125,96, 125,32, 119,89, 105,70, 73,95, 69,75, 32,55, 30,93, 30,36, 30,31, 30,26, 30,22, 30,09, 30,03, 30,00, 29,98, 26,75, 26,72, 23,30, 14,48. MS (FD-MS, 8 kV):  $m/z$  (%): 1239,9 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{84}\text{H}_{105}\text{BrO}_3$ : 1242,63). MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 1240,99 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{84}\text{H}_{105}\text{BrO}_3$ : 1242,63). Elementaranalyse: C 74,85 %, H 13,39 % (berechnet für  $\text{C}_{84}\text{H}_{105}\text{BrO}_3$ : C 81,19 %, H 8,52 %, Br 6,43, O 3,86 %) (Elementaranalysen bei langen Alkyl-Ketten sind nur bedingt aussagekräftig, da die PEG-Ketten eine Verteilung aufweisen und Wasser einschließen können). Smp.: 142 °C.

8.3.5.10 2,2'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**72**)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 0,80 g (1,16 mmol) 4,4''-Dibromo-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**22**) in 30,0 ml trockenem Dioxan gelöst. Im Argon-Gegenstrom wurden 0,89 g (3,50 mmol) Bis(pinacolatodiboron), 1,65 g (16,81 mmol) Kaliumacetat und 0,074 g (0,09 mmol) [1,1'Bis(diphenylphosphino)ferrocen]-dichlorpalladium(II) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Mit einer kurzen Filtersäule wurde der Katalysator entfernt (Silicagel, Laufmittel Dichlormethan). Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Laufmittel Dichlormethan/Hexan: 3/1). Es konnten 0,61 g (0,78 mmol) eines farblosen Feststoffs (**72**) in einer Ausbeute von 61 % erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,23 (d,  $J$  = 8,11 Hz, 4H, CH), 6,91 – 6,86 (m, 24H, CH), 1,24 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 144,19, 141,26, 141,13, 141,02, 140,80, 140,46, 133,48, 131,90, 131,31, 127,11, 127,05, 125,82, 125,73, 84,19, 25,30. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 786,39 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{O}_4$ : 786,61). Elementaranalyse: C 79,26 %, H 6,52 % (berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{O}_4$ : C 82,45 %; H 6,66 %; B 2,75; O 8,14 %). Smp.: > 300 °C.

8.3.5.11 *Ortho*-verknüpftes HPB-Trimer (73)

0,16 g (0,13 mmol) 5'-(4-Bromophenyl)-3'',4'',5'''-tris(dodecyloxy)-3',4',6'-triphenyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**67**), 0,051 g (0,07 mmol) 2,2'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**72**), 3,6 ml einer 2 molaren wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (7,20 mmol), 0,001 g Aliquat 336 und 9,0 ml Toluol wurde mit drei *freeze-Pump-Thaw-Cycles* entgast. 2,9 mg (2,5 µmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 100 °C für 16 Stunden gerührt. Nachdem die Emulsion abgekühlt war, wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Silicagel, Laufmittel: Dichlormethan:Hexan 1:1) wurden 92,9 mg (0,03 mmol) eines farblosen Feststoffs (**73**) in einer Ausbeute von 50 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 7,11 (d,  $J$  = 8,31 Hz, 4H, CH), 7,00 – 6,81 (m, 80H, CH), 6,61 (s, 4H, CH), 3,97 – 3,88 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,80 – 1,67 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1,50 – 1,22 (m, 108 H,  $\text{CH}_2$ ), 0,91 (t,  $J$  = 6,93 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ , 303K):  $\delta$  = 153,89, 141,33, 141,26, 141,11, 141,07, 141,03, 140,54, 140,51, 140,33, 140,30, 140,30, 140,27, 138,28, 138,14, 137,31, 137,20, 136,07, 132,35, 132,29, 131,99, 131,94, 127,18, 127,06, 125,90, 125,86, 125,27, 125,09, 105,66, 73,94, 69,72, 32,54, 30,92, 30,35, 30,30, 30,26, 30,21, 30,08, 30,02, 29,99, 29,97, 26,74, 26,71, 23,30, 14,47. MS (MALDI-TOF, Dithranol aus Dichlormethan-Lösung):  $m/z$  (%): 2858,58 (100) [ $\text{M}^+$ ] (Berechnet für  $\text{C}_{210}\text{H}_{238}\text{O}_6$ : 2858,13). Elementaranalyse: C 87,87 %, H 9,73 % (berechnet für  $\text{C}_{210}\text{H}_{238}\text{O}_6$ : C 88,25 %, H 8,39 %, O 3,36 %).

## 8.4 Probenvorbereitung für die Lichtstreuung und AFM

### 8.4.1 Lichtstreuung

Alle Lösungen von **1**, **2** und **3** wurden filtriert (Filter mit einer Porengröße von 0,8  $\mu\text{m}$ ), auf 50 °C für mindestens zwei Stunden erwärmt und auf 20 °C langsam abkühlen gelassen. Danach wurden die Proben gemessen.

### 8.4.2 AFM

Monomolekulare Filme an der Luft/Wasser Grenzfläche wurden mittels unterschiedlicher Transfer-Methoden auf Silicium-Wafer übertragen und anschließend anhand von Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Als Substrat wurden Silicium-Wafer (epitaktisch und poliert, Siltronic AG) verwendet, die vor dem Gebrauch mit Milli-Q-Wasser gespült und mit Druckluft trocken gepustet wurden und weiterhin im Argon-Plasma (Plasma Cleaner/Sterilizer PDC-002, 200 W, 10 min Harrick Scientific Corp.) gereinigt wurden.

Die so hydrophilisierten Wafer wurden bis zur Benutzung in Milli-Q-Wasser aufbewahrt. Um hydrophobe Oberflächeneigenschaften zu erzeugen wurden die gereinigten Wafer in eine Petrischale gelegt. Einige Tropfen Octadecyltrichlorsilan wurden in dieselbe Petrischale getropft, ohne die Si-Wafer damit in Kontakt zu bringen. Anschließend wurde die Petrischale verschlossen, und das Verdampfen von Octadecyltrichlorsilan über Nacht führte zur Hydrophobisierung der Silicium-Wafer. An der Luft/Wasser-Grenzfläche wurden mit Hilfe einer Langmuir-Filmwaage (Langmuir-Filmwaage RK1, Riegler und Kirstein GmbH) Filme erzeugt.

Die Filmwaage ist mit zwei beweglichen Barrieren zur Kompression des Films an der Luft/Wasser-Grenzfläche und mit einem Wilhelmy-System (Filter-Papier) zur Aufzeichnung des Oberflächendrucks ausgestattet, das mit Hilfe von Arachidinsäure als Referenz kalibriert wurde. Die Temperatur der Subphase wird mittels eines Thermostats, dessen Schläuche unterhalb des Wasser-Trogs verlaufen, konstant gehalten. Das Thermostat war für alle Messungen auf 20°C eingestellt. Vor und nach jeder Messung wurde die Langmuir-Filmwaage mit Chloroform, Ethanol und schließlich mit Milli-Q-Wasser gespült. Langmuir-Monolagen wurden durch Spreiten von 20  $\mu\text{l}$  einer Lösung von **1** bzw. **2** in Chloroform ( $c=0,1 \text{ mmol/L}$ ) bzw. Toluol ( $c = 0,1 \text{ mmol/L}$ ) auf die Wasseroberfläche in der Langmuir-Filmwaage hergestellt, hierbei betrug der Oberflächendruck 0 mN/m. Um das Verdampfen des jeweiligen Lösungsmittels zu gewährleisten, wurde nach dem Spreiten 15 min gewartet, bevor mit der Messung begonnen wurde. Der Film an der Luft/Wasser-Grenzfläche wurde durch Zusammenschieben der beweglichen Barrieren komprimiert, wobei Oberflächendruck-versus-Fläche-Diagramme, sogenannte Isothermen, mit Hilfe des Wilhelmy-Systems bei einer Kompressionsgeschwindigkeit von 6,7 cm/min aufgenommen wurden.

Da es bei der Messung der Isothermen nicht möglich war, die Nulllinie und den Kollaps des Films an der Luft/Wasser Grenzfläche in einer einzigen Messung aufzunehmen, wurden sukzessive mehrere Isothermen bei unterschiedlicher Spreitmenge ( $V=15\ \mu\text{l}$ ,  $23\ \mu\text{l}$ ,  $45\ \mu\text{l}$  and  $78\ \mu\text{l}$ ) aufgenommen und dann zusammengesetzt.

Für die Langmuir-Blodgett-Transfermethode wurde vor der Spreiten der beidseitig polierte Silicium-Wafer senkrecht zur Wasseroberfläche in die Subphase eingebracht und dort während des Spreitens auf konstanter Höhe gehalten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Film bis zu einem voreingestellten Oberflächendruck komprimiert. Der Film wurde dann bei konstantem Oberflächendruck durch Herausziehen des Silicium-Wafers bei konstanter Geschwindigkeit mit Hilfe eines sog. Dippers übertragen und an der Luft getrocknet. Langmuir-Blodgett-Transfers wurden bei  $5\text{mN/m}$  bzw.  $20\ \text{mN/m}$  durchgeführt. Alle Filmüberträge wurden bei  $5$  und  $20\ \text{mN/m}$  durchgeführt und mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Alle AFM-Aufnahmen wurden von dem Wafer an der oberen Seite des Substrats durchgeführt.

## **8.5 Herstellung der Kohlenstoffmembranen aus HPB mit zwei Thiolen durch Elektronenbestrahlung und Pyrolyse**

### **8.5.1 Herstellung der SAMs**

Zur Herstellung der SAMs wurde als Substrat  $300\ \text{nm}$  thermisch verdampftes Gold auf Glimmer- (Georg Albert PVD-Coatings) verwendet. Die Substrate wurden vor dem Gebrauch mit einem UV-Ozon-Reiniger für  $3\ \text{min}$  gereinigt, in absolutisiertes Ethanol eingetaucht und mit einem Stickstoffstrom trocken geblasen. Alle Glasgeräte, die für die Herstellung der SAMs verwendet wurden, wurden mit frisch hergestellter „Piranha-Lösung“ ( $((30\%) \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 (95\%) = 3 : 1)$ ) gereinigt.

Das gereinigte Gold-Substrat wurde in eine  $1\ \text{mM}$  Lösung ( $10\ \text{ml}$ ) von HPB mit zwei Thiogruppen in DMF eingetaucht.  $20\ \mu\text{l}$   $\text{NH}_4\text{OH}$  wurden zugegeben, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur unter inerter Atmosphäre für  $72\ \text{Stunden}$  stehen gelassen. Danach wurde die Probe herausgenommen mit DMF und Dichlormethan gewaschen und mit einem Stickstoffstrom trocken geblasen

### **8.5.2 Elektronenbestrahlung**

Vernetzen der SAMs in Kohlenstoffmembranen wurde unter Verwendung einer Elektronenflusspistole entweder im Ultrahochvakuum ( $\text{UHV} < 10^{-9}\ \text{mbar}$ , SL1000, Omicron) oder im Hochvakuum ( $\text{HV} < 5 \times 10^{-7}\ \text{mbar}$ , Specs) bei  $50\ \text{eV}$  bzw.  $100\ \text{eV}$  Elektronen und einer Dosis von  $\sim 60\ \text{mC/cm}^2$  erreicht. Alle Untersuchungen der Oberfläche (XPS, LEED STM) wurden an den Proben, die *in situ* in der UHV-Kammer des XPS vernetzt wurden, vorgenommen. Für HIM- und TEM-Aufnahmen wurden sowohl die Proben, die in der UHV-Kammer als auch in der HV-Kammer hergestellt wurden, verwendet. In den Experimenten wurden keine Unterschiede der Kohlenstoffmembranen bzw. von Graphen hinsichtlich des Vakuums beobachtet.

### 8.5.3 Transfer der Kohlenstoffmembranen auf die TEM-Gitter

Die Kohlenstoffmembranen wurden auf TEM-Gitter transferiert, indem eine Schutzschicht aus PMMA (AR-P 671.04) auf die Kohlenstoffmembranen aufgebracht wurde. Diese Schicht wurde zur mechanischen Stabilisierung der Nanoschichten während des Transfers verwendet<sup>2</sup>. Dafür wurden zwei Schichten des Polymers mit einer Gesamtdicke von ~410 nm auf die Kohlenstoffmembranen schleuderbeschichtet. Zuerst wurde eine Schicht von niedermolekularem PMMA (50 K) und dann eine Schicht von hochmolekularem PMMA (950 K) über Schleuderbeschichtung für 30 s bei 4000 rpm aufgebracht und auf einer Heizplatte bei 90 °C für 5 min gehärtet. Die Glimmerschicht wurde von der Gold/Kohlenstoffmembran/PMMA-Struktur durch Eintauchen in Wasser entfernt. Anschließend wurde der Gold-Film durch ein I<sub>2</sub>/KI/H<sub>2</sub>O-Ätzbad (1:4:10) innerhalb von 15 min aufgelöst. Um die Membran von Iod aus dem Ätzbad zu reinigen, wurde die Kohlenstoffmembran in eine KI-Lösung (1:10) für 2 min getaucht und anschließend mit Wasser gewaschen. Dann wurde die CNM/PMMA-Struktur auf ein TEM-Gitter gelegt, indem die Kohlenstoffmembran in Wasser gelegt wurde, und mit dem TEM-Gitter auf dem dann die Kohlenstoffmembran lag, herausgeholt wurde. Schließlich wurde PMMA von der TEM-Gitter/Kohlenstoffmembran/PMMA-Probe durch Eintauchen in Aceton in einem kritischen-Punkt-Trockner für 1 h gelöst. Dann wurde Aceton durch flüssiges CO<sub>2</sub> ersetzt, und die Temperatur und der Druck in der Kammer wurden über den kritischen Punkt von CO<sub>2</sub> gesetzt. Auf diese Weise können die Oberflächenspannung und die Kapillarkräfte, die beim Verdampfen von Aceton auftreten, verhindert werden, und die ultradünnen Kohlenstoffmembranen bleiben intakt. Es wurden verschiedene TEM-Gitter verwendet: Kupfer-TEM-Gitter 400 mesh, Quantifoil Multi A, gold TEM grid 1500 mesh, Quantifoil R1/4. Die Übertragung der Nanoschichten wurde mit XPS kontrolliert<sup>3</sup>.

### 8.5.4 Pyrolyse

Da das Glimmer-Substrat bei Temperaturen oberhalb von ~700 °C beschädigt wird, wurden die Goldfilme mit den Kohlenstoffmembranen von dem Glimmer durch Eintauchen in Flusssäure (48%) aufgelöst und auf gereinigtes Quartz-Substrat vor der Pyrolyse transferiert. Die Pyrolyse wurde unter UHV (10<sup>-10</sup> mbar) in einem Mo-Probenhalter mit einem Elektronenstrahlheizer mit einer typischen Heizrate/Kühlrate von ~400 °C/h und einer Pyrolysedauer von 0.5 h durchgeführt. Die Heiztemperatur wurde mit einem Ni/Ni-Cr-Thermoelement und einem Zweifarben-Pyrometer (SensorTherm) kontrolliert. Nach der Pyrolyse wurden die Proben entweder auf TEM-Gittern für HR-TEM/HIM oder auf oxidierten Siliumdioxid-Wafern für die Messungen der Leitfähigkeit durch den PMMA-Transfer gebracht. Die Trennung der Gold/pyrolysierte Kohlenstoffmembran/PMMA-Schicht von der Quartz-Schicht wurde durch Eintauchen in Flusssäure (38%) erreicht.

## 8.6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> T. Weil *Biologisch Inspirierte Polyphenylen-Dendrimere*; PhD Thesis: Mainz, **2001**.
- <sup>2</sup> L. Dössel: Nanographene als Funktionale Materialien und synthetische Herausforderung, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2011.
- <sup>3</sup> A. Becker, W. Köhler, B. Müller *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 600.
- <sup>4</sup> J. R. Johnson, O. Grummitt *Org. Synth. Collect.* **1955**, 3, 805.
- <sup>5</sup> U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4988.
- <sup>6</sup> J. G. Lombardino, E. H. Wiseman *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 1182.
- <sup>7</sup> U. M. Wiesler: Charakterisierung und Funktionalisierung von Polyphenylen-Dendrimeren, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz 2010.
- <sup>8</sup> H. Sauriat-Dorizon, T. Maris, J. D. Wuest, G. D. Enright *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 240-246.
- <sup>9</sup> R. G. Potter, T. S. Hughes *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1187-1190.
- <sup>10</sup> T. Cardolaccia, Y. Li, K. S. Schanze *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2535–2545.
- <sup>11</sup> Vgl. auch T. Cardolaccia *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2535–2545.