

# **Wasserstoffbrücken-gebundene Netzwerke**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Vorgelegt von

Michel André Sieffert,  
geb. in Sorengo (Schweiz)

Mainz 2000

<b>I EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Supramolekulare Chemie</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Molekulare Erkennung und „Crystal Engineering“</b>	<b>6</b>
<b>I.3. Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindung</b>	<b>10</b>
I.3.1. Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung	10
I.3.2. Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall	12
I.3.3. Carbonsäure	13
I.3.4. Amid	15
<b>I.4. Vorarbeiten</b>	<b>19</b>
<b>I.5. Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>25</b>
<b>I.6. Methoden zur Strukturcharakterisierung von 2D-Überstrukturen</b>	<b>27</b>
I.6.1. Rastertunnelmikroskopie (STM): Funktionsweise und Anwendungen	27
<b>II. ÜBERSTRUKTUREN DER 4,6-DI-N-ALKOXYISOPHTHALSÄURE IN 2D UND 3D</b>	<b>36</b>
<b>II.1. Überstrukturen der 4,6-Di-n-alkoxyisophthalsäure im Kristall</b>	<b>39</b>
II.1.1 Kristallstruktur der 4,6-Di-n-heptyloxyisophthalsäure (C <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> IsA	40
II.1.2 Kristallstruktur der 4,6-Di-n-nonyloxyisophthalsäure und 4,6-Di-n-decyloxyisophthalsäure (C <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> IsA und (C <sub>10</sub> O) <sub>2</sub> IsA	44
II.1.3 Kristallstruktur der 4,6-Di-n-dodecyloxyisophthalsäure (C <sub>12</sub> O) <sub>2</sub> IsA	53
II.1.4 Kristallstruktur von Dimethyl-4,6-Di-n-nonanyloxyisophthalat (C <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> IsMe <sub>2</sub>	60
II.1.5 Diskussion	63
II.1.6 Phasenverhalten der 4,6-Di-n-alkoxyisophthalsäuren	73
<b>II.2. 2D-Überstruktur der 4,6-Di-n-alkoxyisophthalsäuren in Adsorbatmonoschichten.</b>	<b>76</b>
<b>III ÜBERSTRUKTUREN SEMIFLUORIERTER 5-N-ALKOXYISOPHTHAL-SÄURE- UND SEMIFLUORIERTER 2,5-DI-N-ALKOXYTEREPHTHALSÄURE-DERIVATE 90</b>	<b>90</b>
<b>III.1. Überstrukturen von semifluorierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten im Kristall</b>	<b>97</b>
III.1.1. Kristallstruktur von CF <sub>6</sub> CH <sub>11</sub> OIsA und CF <sub>8</sub> CH <sub>10</sub> OIsA	98
III.1.2. Kristallstruktur von CF <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> OIsA	102
III.1.3. Kristallstruktur von CF <sub>12</sub> CH <sub>6</sub> OIsA	106
III.1.4. Diskussion	111
III.1.5. Phasenverhalten von semifluorierten 5-n-Alkoxyisophthalsäuren	118

<b>III.2. Überstrukturen von semifluorierten 5-n-Alkoxyisophthalsäuren in 2D</b>	<b>121</b>
III.2.1. Überstrukturen von Mischungen der aus 5-n-Alkoxyisophthalsäure und semifluorierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure in 2D	127
III.2.2 Visualisierung eines Austauschprozesses mittels Video-STM	133
<b>III.3. Überstrukturen einer 2-n-semifluorierte alkoxy-5-n-alkoxy-terephthalsäure in 2D</b>	<b>136</b>
 <b>IV. 2D-ÜBERSTRUKTUREN VON CHIRALEN 5-N-ALKOXYLIERTEN ISOPHTHALSÄUREN UND 2,5-DI-N-ALKOXYLIERTEN TEREPHTHAL-SÄUREN</b>	 <b>143</b>
IV.1 2D-Struktur von 5-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]-isophthalsäure (Chir-C <sub>10</sub> OIsA)(23) <sup>[140]</sup>	150
IV.2 2D-Struktur von 2,5Bis[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]-terephthalsäure (Chir-C <sub>10</sub> -O) <sub>2</sub> TpA (24) <sup>[195]</sup>	154
 <b>V. ISOPHTHALSÄURE- UND TEREPHTHALSÄURE-DERIVATEN FÜR DIE STABILISIERUNG VON SCHICHTSTRUKTUREN</b>	 <b>161</b>
<b>V.1 Terephthalsäure mit polymerisierbaren Diacetylenen</b>	<b>162</b>
V.1.1 Überstrukturen von Terephthalsäuren mit polymerisierbarem Diacetylen in Kristallen	169
V.1.2. Überstruktur von Terephthalsäuren mit polymerisierbaren Diacetylenen in der Adsorbat-Monoschicht	177
 <b>V.2. Dimerisierung von Zimtsäure als Isophthalsäure-Derivat</b>	<b>185</b>
V.2.1. Kristallstruktur der ZimtOC <sub>n</sub> OIsA	192
V.2.1 Überstruktur und [2+2]-Cycloaddition eines Zimtsäureester-Derivats in der Monolage	199
 <b>V.3 Überstruktur der mit Amid funktionalisierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure im Kristall</b>	<b>204</b>
V.3.1. Überstruktur der Amid funktionalisierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure im Kristall	208
V.3.2. Phasenverhalten von AmidOIsA	218
V.3.3. Überstruktur der mit Amid funktionalisierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure in 2D-Kristallen	219
AmidOIsA	222
 <b>VI. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	 <b>226</b>
VI.1 Zusammenfassung	226
VI.2.Ausblick	229
 <b>VII EXPERIMENTELLER TEIL</b>	 <b>231</b>
VII.1. Instrumentelle Analytik	231

<b>VII.2. Allgemeine experimentelle Bedingungen</b>	<b>233</b>
<b>VII.3. Versuchsbeschreibungen</b>	<b>233</b>
VII.3.1 Allgemeine Arbeitsanleitungen	233
VII.3.2 Synthesevorschriften	234
VII.3.2.1. 4,6-Di- <i>n</i> -alkoxyisophthalsäuren (C <sub>n</sub> O) <sub>2</sub> ISA	235
VII.3.2.2. 5- <i>n</i> -Semifluorierte Alkoxyisophthalsäure (CF <sub>n</sub> CH <sub>m</sub> OIsA)	241
VII.3.2.3. 2- <i>n</i> -semifluorierte Alkoxy-5- <i>n</i> -alkoxyterephthalsäure	247
VII.3.2.4 Chirale 5- <i>n</i> -Alkoxyisophthalsäure und 2,6-Di- <i>n</i> -alkoxyterephthalsäure	250
VII.3.2.5. Di- <i>n</i> -alkoxyterephthalsäure mit Diacetylengruppe	255
VII.3.2.6. 2-(8,10-Uncosadiin)-5- <i>n</i> -Decyloxyterephthalsäure	261
VII.3.2.7. 5-{ω-[4-(2-Methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]alkoxy}isophthalsäure	263
VII.3.2.8. Octadecyl-3-(4-octadecyloxyphenyl)acrylat	267
VII.3.2.9. 5-[(N-Heptanamid)hexyloxy]isophthalsäure	268
<b>VIII. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>272</b>
<b>ANHANG</b>	<b>287</b>

# I Einleitung und Zielsetzung

## I.1. Supramolekulare Chemie

In den 170 Jahren nach der Entwicklung der Synthese des Harnstoffs durch *Wöhler*<sup>[1]</sup> um 1828 hat die organische Chemie eindrucksvoll ein vielfältiges Spektrum zur Erstellung molekularer Strukturen durch gezielte Bildung oder Spaltung kovalenter Bindungen entwickelt. Die molekulare Chemie hat somit ihre beherrschende Position auf dem Gebiet der kovalenten Bindungen etabliert, um immer komplexere Moleküle wie z.B. das Vitamin B<sub>12</sub> von *Woodward*<sup>[2]</sup> und *Eschenmoser*<sup>[3]</sup> herstellen zu können (Abbildung 1). In der supramolekularen Chemie sollen unter Nutzung gleicher Prinzipien im Bereich der nicht-kovalenten Bindungen ähnliche Ziele, bzw. das Verständnis der Komplexität und der Eigenschaften des Selbstorganisationsprozesses von Molekülen erreicht werden. *Lehn*, einer der „Väter“ der supramolekularen Chemie, faßt dieses Konzept so zusammen: „Die supramolekulare Chemie ist die Soziologie der Moleküle! Die nicht kovalenten Wechselwirkungen definieren das Verhalten des Individuums und der Gesellschaft der Moleküle. Ihre soziale Struktur wird als ein Ensemble von Individuen mit ihren eigenen Eigenschaften betrachtet: Stabilität und Schwäche, eine Tendenz sich zu assoziieren oder isolieren; sie besitzen eine Klassenstruktur, die Fähigkeit sich wiederzuerkennen. Die Entwicklung einer eigenen Dynamik: Starrheit oder Beweglichkeit der gesellschaftlichen Stellung, Spannung, Bewegungen und Reorientierungen“<sup>[4]</sup>. Dieses Konzept weist auf den Abschied von klassischen chemischen Ideen und von den Vorstellungen hin, daß in der Molekülstruktur einer organischen Verbindung all ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften beinhaltet sind. *Desiraju* faßte dies mit folgenden Worten zusammen: „Supramoleküle sind mehr als Ansammlungen von Molekülen, ihre Strukturen und Eigenschaften unterscheiden sich von der Summe der Eigenschaften der aufbauenden Moleküle“<sup>[5]</sup>. Das physikalische Verhalten wie z.B. optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften einer Substanz sowie ihre katalytischen Aktivitäten in chemischen oder biologischen Prozessen sind, laut *Desirajus* Aussage, entscheidend davon abhängig, auf welcher Art von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen die Moleküle assoziiert sind bzw. in welcher Konformation diese in der betreffenden Phase (Kristall, Flüssigkristall, Monoschicht, Micelle) vorliegen. Die Eigenschaften des Materials resultieren somit aus der entstandenen Überstruktur der chemischen Verbindung.

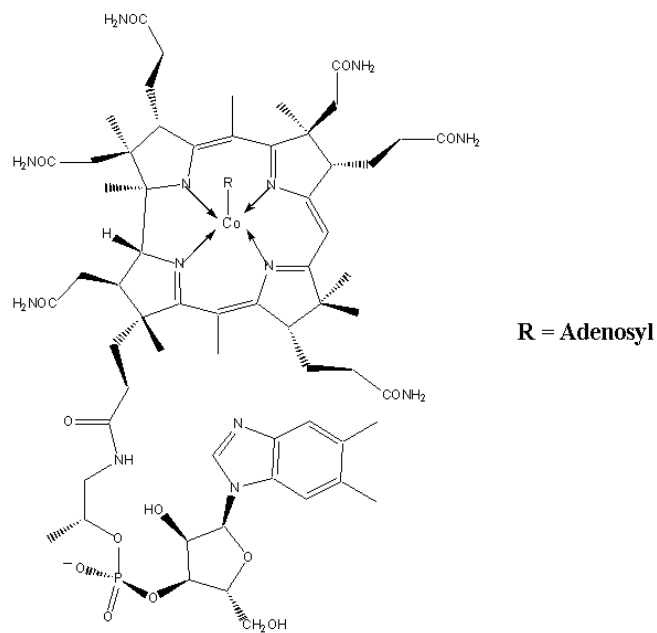


Abb. 1 Vitamin B12

Trotz des schon im Jahr 1894 von *Fischer* formulierten Konzeptes des Schlüssel-Schloß-Prinzips der molekularen Erkennung zwischen Enzymen und Substrat<sup>[6;7]</sup> und des 1937 von *Wolf* erstmals verwandten Begriffs der „Übermoleküle“ für Molekül ASSOZIATE<sup>[8]</sup> begann die systematische Erschließung des Gebiets der Selbstorganisation und der nicht-kovalenten Wechselwirkungen erst vor etwa dreißig Jahren. Zu diesem Zeitpunkt wurde die supramolekulare Chemie als neue Disziplin definiert. Während im Zeitraum von 1985 bis 1989 170 Publikationen über die Selbstorganisation chemischer Systeme erschienen, betrug die Zahl im Zeitraum von 1990 bis 1995 bereits über 1000<sup>[9]</sup>. 1987 wurde der Nobelpreis für Chemie an *Cram*<sup>[10]</sup>, *Pedersen*<sup>[11]</sup> und *Lehn*<sup>[12]</sup> in Anerkennung ihrer bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der molekularen Erkennung und der Synthese makrocyclischer Rezeptoren vergeben. Die supramolekulare Chemie ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet. Dieses fußt auf der organischen Chemie, der Komplexchemie, der Physikalischen Chemie sowie insbesondere auf der Biochemie, welche die bestimmenden Impulse für das Studium von Selbstorganisationsprozessen gab.

Bei den in dieser Arbeit behandelten Materialien handelt es sich um supramolekulare 2D- und 3D-Strukturen basierend auf 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure- und 2,5-Di-*n*-terephthalsäure-Derivaten, deren Fähigkeit zur Selbstorganisation vor allem auf der Wasserstoffbrückenbindung und der van-der-Waals-Wechselwirkung durch Einbau von

Alkoxyketten-Derivaten an diesen Phthalaten beruht. Im Folgenden soll die Bedeutung der molekularen Erkennung und damit des „crystal engineering“ als ein fundamentales Konzept im Bereich der supramolekularen Chemie erläutert werden.

## ***1.2. Molekulare Erkennung und „Crystal Engineering“***

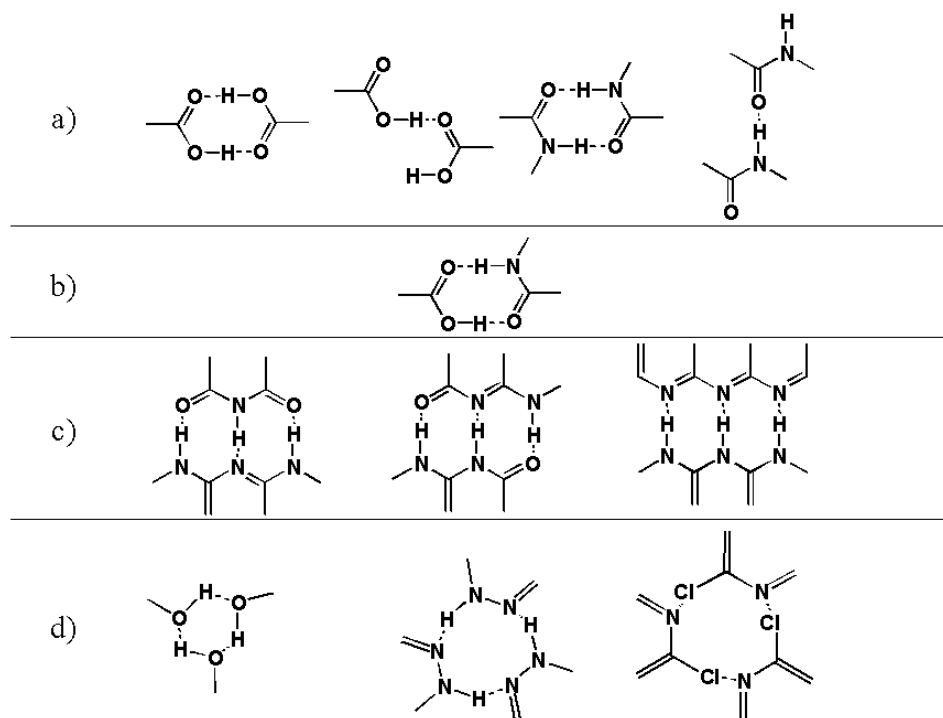
Der Begriff „crystal engineering“ wurde erstmals 1971 von *Schmidt* im Zusammenhang mit seiner Arbeit über die topochemische Reaktion von Zimtsäuren in Kristallen verwendet<sup>[13]</sup>. *Desiraju* definierte „crystal engineering“ folgendermaßen: „ Es ist das Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen in den Kristall-Packungen, um mit der Nutzung dieses Wissens ein gezieltes Design eines Organisationsmusters von Materialien mit den jeweils erwünschten physikalischen Eigenschaften zu erstellen“. Kristalle sind nicht nur eine Ansammlung von Molekülen mit gleichen Eigenschaften, sondern ein dreidimensionales Arrangement von Molekülen, das mit eindrucksvoller Genauigkeit gebildet wurde. *Dunitz* benutze die Worte „Supermoleküle *par excellence*“<sup>[14]</sup>.

Eine große Anzahl an Studien wurde zur Erforschung des Kristallwachstums<sup>[15;16]</sup> und der Packungsstruktur<sup>[17]</sup> durchgeführt. Die potentielle Energie eines Kristalls ist abhängig von den einzelnen Wechselwirkungen, die zwischen den Molekülen vorherrschen wie z. B. elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoff-brückenbindungen, sterische Behinderungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Erkennung der Wechselwirkungsart im Kristall wird nach den Kriterien von Abstand und Winkel bewertet. *Desiraju* klassifizierte die Wechselwirkungen der festen Phase in zwei Typen: mittelreichweitige isotrope Kräfte (dichte Packung) und langreichweitige anisotrope Kräfte (elektrostatische Wechselwirkungen)<sup>[18]</sup>. Den isotropen Kräften sind die C...C, C...H und H...H Wechselwirkungen und den anisotropen Kräften die starken (OH...H, NH...O) und schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen (CH...O, CH...N, OH... $\pi$ ) zu zuordnen.

Die am häufigsten verwendeten Arten von Bindungen beim „crystal engineering“ sind nicht die kovalenten Wechselwirkungen, sondern ganz besonders Wasserstoffbrückenbindungen,  $\pi$ - $\pi$  und  $\pi$ -Wasserstoff-Wechselwirkungen. Diese ausgerichteten intermolekularen Wechselwirkungen können als synthetische Vektoren oder Verbundstoff für das Design von neuen Materialien gesehen werden<sup>[19;20]</sup>.

Verschiedenartige Wege werden zur Erzeugung der erwünschten intermolekularen Erkennung angewandt. 1954 behauptete *Wald*, jedes Molekül besitze die Fähigkeit, sich selbst zu organisieren und zahlreiche Informationen über die Wechselwirkung der Moleküle und deren gegenseitige Erkennung gingen von den gebildeten Zellen aus<sup>[21]</sup>. *Lawrence* deutete darauf hin, daß bestimmte Faktoren gezielte Aggregationsstrukturen fördern können. Eine adäquate Wahl des Lösungsmittels, die physikalischen Bedingungen könnten beispielsweise eine bestimmte Orientierung und die Geometrie der nicht-kovalenten Bindungen favorisieren, die somit verantwortlich für ein gezieltes Organisationsmuster sind. Er machte sogar den Vorschlag, in welcher Art die supramolekularen Komplexe aus der Lösung zu isolieren seien, ohne einen Zerfall der Überstruktur zu verursachen<sup>[22]</sup>.

*Desiraju* zeigte Parallelen zwischen organischen Synthesen und dem „crystal engineering“ auf, indem er molekulare Muster identifizierte, die eine bestimmte Assoziations-Erkennung im Festkörper aufweisen. *Stoddart* diskutierte seinerseits einen Zugang zu Nanostrukturen in der Synthese der supramolekularen Chemie<sup>[23]</sup>. Unter dem Gesichtspunkt der traditionellen Chemie in der Analyse des Packungsverhaltens in Festphasen wird durch Untersuchung einer großen Anzahl von Kristallstrukturen versucht, ein grundlegendes Wissen zu erhalten, um eventuell eine Voraussage über die Kristallisation einiger Moleküle zu erlauben. Es konnte relativ schnell ein bevorzugtes Organisationsmuster einiger „supramolekularer Synthone“ definiert werden, d.h. Moleküle mit einem oder mehreren solcher Synthone werden sich wahrscheinlich so assoziieren, um spezifisch bevorzugte energetische Organisationen mit einer maximal effizient dichten Packung zu erstellen. Die Identifizierung dieser Art von Synthonen in sämtlichen aufgelösten Kristallstrukturen ermöglichen in der heutigen Zeit die Erstellung einer empirischen Regel zur „Retrosynthese“ und die Voraussage der Anordnungs der Moleküle, die im Besitz dieser Synthone sind. Die Geometrie und die Position funktioneller Gruppen dieser Synthone sind die Ursache ihrer Erkennung und bestimmen ihre bevorzugte Kristallstruktur<sup>[24]</sup>. Einige Beispiele von Synthonen, die teilweise durch *Desiraju* identifiziert wurden, sind in Abbildung 2 gezeigt.



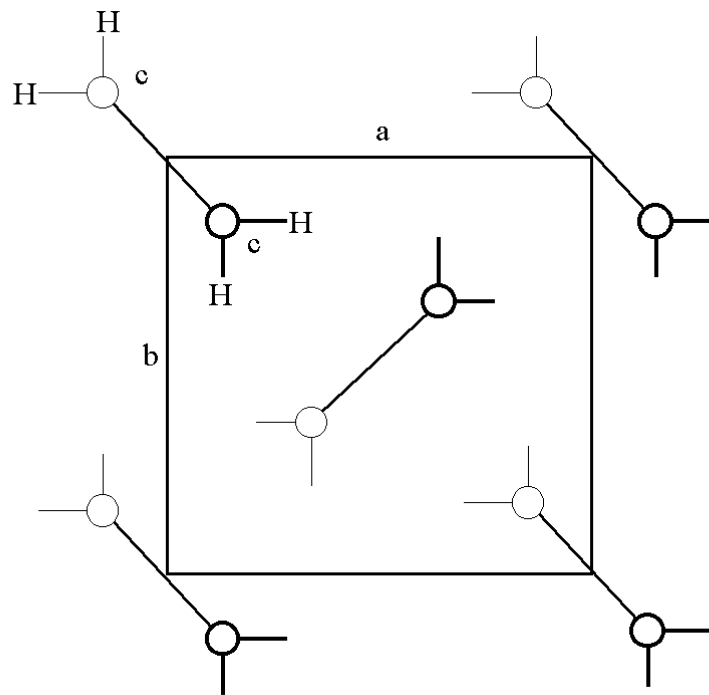
**Abb.2** Beispiele von supramolekularen Synthesen.

Bei Carbonsäuren<sup>[25]</sup> und Amiden<sup>[26]</sup> gibt es zwei Organisationsmotive in Form von Dimeren und Kettenaggregaten (Catemere) (Abbildung 2.a). Abbildung 2.b zeigt die Möglichkeit der Dimer-Bildung zweier heterofunktioneller Gruppen. In Abbildung 2.c werden einige Beispiele von Synthesen aufgeführt, die die gleiche Geometrie aber verschiedene Wasserstoffbrücken-Bindungsrichtungen besitzen. Die Abbildung 2.d zeigt zyklische Strukturen, die aus Wasserstoffbrückenbindungen oder Polarisations-Wechselwirkungen von Trimeren gebildet sind. Diese von *Desiraju* beschriebenen Synthesen werden immer wieder in Festphasen beobachtet und daher für das Design von Kristallstrukturen verwendet.

In den fünfziger und sechziger Jahren analysierte *Kitaigorodsky* das Packungsverhalten organischer Moleküle im Kristall<sup>[27-29]</sup>. Aus diesen Erkenntnissen wurde ein Konzept erstellt, das noch heute als theoretische Grundlage für die Vorhersage einer Kristallstruktur dient. In seiner Analyse konnte er die Anordnung im Kristall in der Form beobachten, daß jedes Molekül mit einer größtmöglichen Anzahl an Nachbarmolekülen in Kontakt tritt. Gleichzeitig nehmen die benachbarten Moleküle eine relative Gleichgewichtsposition zueinander ein, die einem Minimum der potentiellen Energie aller anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen ihrer Atome entsprechen (van-der-Waals-Abstände). Dieser doppelten Anforderung nach Maximierung der Koordinationszahl und Minimierung der potentiellen Energie kommen die Moleküle nach, indem sie die dichteste

Packung ausbilden. Durch dreidimensional strukturierte Kristallgitter können eine Vielzahl von Schnittebenen erstellt werden, die ihrerseits zweidimensional dicht gepackt sind und in denen jedes Molekül also mit sechs nächsten Nachbarn in van-der-Waals-Kontakt steht. Umgekehrt kann durch eine Stapelung von molekularen Bausteinen einer bestimmten Konformation zu dicht gepackten eindimensionalen Molekülstapeln des weiteren durch das Aneinanderlegen solcher Stapel zu zweidimensionalen dicht gepackten Ebenen und schließlich durch die Stapelung der Ebene zu dreidimensional dicht gepackten Gittern ein Modell für die Kristallstruktur des betrachteten Moleküls konstituiert werden („Aufbauprinzip“). Bei diesem Aufbauprinzip erkennt man bestimmte Symmetrieelemente, die bevorzugt eine dicht gepackte Ebene ermöglichen und das Ineinandergreifen von Wölbungen und Aussparungen der Moleküle begünstigen (z.B. Gleitspiegelebene, Schraubenachsen), während andere Symmetrieelemente (z.B. Spiegelebenen) mit einer dichten Molekülpackung nicht in Vereinbarung zu bringen sind. Nach *Kitaigorodsky* kristallisieren Moleküle unabhängig von ihrer Asymmetrie in nur sechs Raumgruppen. Tatsächlich sind zwanzig von den insgesamt 230 möglichen Raumgruppen organischer Kristalle vorhanden, von denen nur etwa die Hälfte die Raumgruppe  $P2_1/C$  besitzen<sup>[30]</sup>. Nur in dieser Raumgruppe stellen alle drei Grundflächen der Elementarzelle dichtest gepackte Ebenen dar.

*Müller* bewies in seiner Arbeit, daß die unverzweigten Alkane parallel zu ihrer Längsachse kristallisieren<sup>[31;32]</sup>. Paraffin-Packungen sind als selbständiges Ordnungsprinzip in Kristallgittern alkylierter Verbindungen ausführlich beschrieben. In diesem Zusammenhang führte *Vand* die Subzellpackung von Aliphaten als ein weiteres wichtiges Konzept auf<sup>[33]</sup>. Eine Subzelle bezieht sich auf Positionen der einzelnen Methylengruppen von Alkanketten zueinander (Abbildung 3). In den Kristallstrukturanalysen unverzweigter Paraffine treten am häufigsten orthorhombische ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), aber auch trikline ( $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ) und monokline ( $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ) Subzellen auf. Eine solche parallele Anordnung von Alkylketten wird z.B. auch bei alkylsubstituierten kovalenten kettensteifen Polymeren („hairy rods“) beobachtet<sup>[34;35]</sup>.



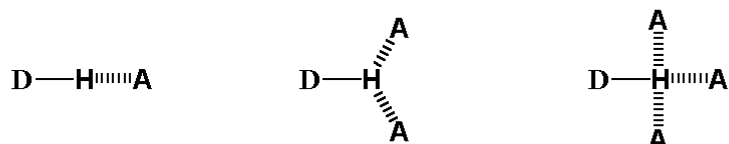
**Abb. 3** Grundfläche einer orthorhombischen Subzelle in Paraffinen: Die Alkylkettenachsen stehen senkrecht zur Zeichenebene, fett und dünn gezeichnete Methylengruppen besitzen unterschiedliche Koordinaten entlang der c-Achse ( $0$  bzw  $c/2 = 1.27 \text{ \AA}$ ).

### ***1.3. Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindung***

#### **1.3.1. Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung**

Die klassischen H-Donoren und H-Akzeptoren sind in Abbildung 4 aufgeführt. Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung besteht zwischen H-F und  $F^-$ , verursacht durch die hohe Elektronegativität des Fluors. Trotz ausführlicher Studien herrscht über die Quantifizierung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen keine Klarheit. Für neutrale Moleküle liegt die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in der Größenordnung von  $20 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ . Bei ionischen Systemen ist die Stärke dieser Bindung mit einer schwach kovalenten Bindung vergleichbar und kann bis zu  $170 \text{ kJ/mol}$  betragen. Die meisten H-Brückenbindungen setzen sich aus einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) Molekül zusammen, eine Wechselwirkung eines Donors mit zwei oder drei Akzeptoren ist nicht auszuschließen (Abbildung 4).

H-Donor	H-Akzeptor
N-H	N
O-H	O
F-H	F
C-H	



**Abb. 4** Die häufigsten H-Donoren und H-Akzeptoren in den Wasserstoffbrückenbindungen und die Geometrie eines Wasserstoffbrücken-Bindungsmusters.

Drei Kategorien von Wasserstoffbrückenbindungen sind zu unterscheiden: schwache mit einer Bindungsenergie von 10 bis 50 kJ/mol (berechnet in der Gasphase), starke von 50 bis zu 100 kJ/mol und die ganz starken mit einer Bindungsenergie über 100 kJ/mol wie zum Beispiel die Wechselwirkung der Ameisensäure mit dem Fluorid-Ion  $[\text{HCO}_2\text{H}\cdots\text{F}^-]$ <sup>[36]</sup>. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen D-H und A sind als elektrostatische Wechselwirkungen anzusehen. Im Fall einer zu starken Annäherung der Moleküle wird die anziehende Wechselwirkung zu einer abstoßenden.

Mehrere technische Möglichkeiten sind zur Bestimmung des Stärkegrades der Wasserstoffbindungen anwendbar, von denen die IR- und NMR-Spektroskopie am häufigsten genutzt werden<sup>[37;38]</sup>. Diese Methoden sind leider nur anwendbar, wenn sich die wasserstoffbrückengebundenen und nicht-gebundenen Moleküle gleichzeitig in der gemessenen Lösung befinden, d.h. diese Verfahren können nur bei schwach ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen angewendet werden. Für starke Wasserstoffbrückenbindungen (mehrere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen) wird die Ion-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie verwendet<sup>[39]</sup>. Mit diesem Verfahren wurde z.B. die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung von  $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$  mit einem Wert von 163 kJ/mol gemessen<sup>[40]</sup>.

Um den Winkel  $\alpha$  und den Abstand zwischen dem H-Donor und Akzeptor in einer Wasserstoffbrückenbindung zu bestimmen, wird in der Regel die Röntgenbeugungsanalyse

am Einkristall durchgeführt. Die entscheidenden Kriterien zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung in der Festphase lauten:

$$d(D\cdots A) < R_w(D) + R_w(A) + 0.50 \quad \text{und} \quad \alpha(D-H\cdots A) > 100^\circ$$

$R_w$  : van-der-Waals Radius

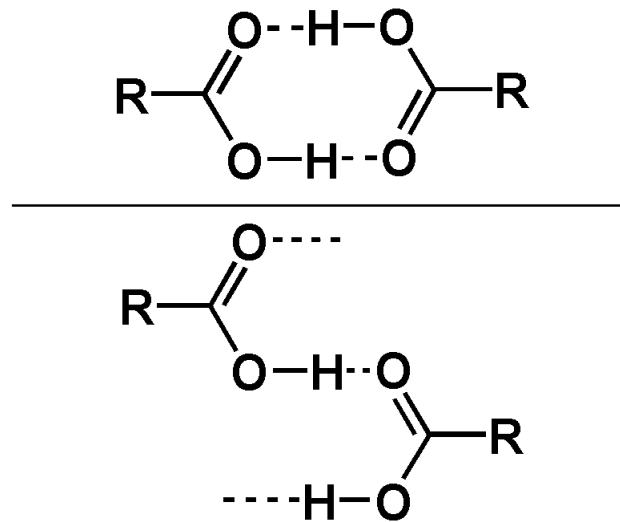
Eine qualitative Regel, die einen Hinweis auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung geben kann, konnte durch systematische Vergleiche der gemessenen Abstände  $d(D\cdots A)$  festgelegt werden<sup>[36]</sup>. Ist der Unterschied zwischen der Summe des van-der-Waals Radius und dem gemessenen Abstand zwischen dem H-Donor und H-Akzeptor größer als 0.25 Å, wird die H-Brückenbindung als stark bezeichnet und liegt bei 50 bis 100 kJ/mol. Wenn der Unterschied bei 0.5 Å liegt, wird die Wechselwirkung als sehr stark bezeichnet und besitzt eine Bindungsenergie höher als 100 kJ/mol.

### I.3.2. Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall

Die Wasserstoffbrückenbindung ist ohne Zweifel die am häufigsten untersuchte Wechselwirkung, wahrscheinlich wegen ihres vielfachen Vorkommens in organischen Materialien und biologischen Molekülen. Mehrere Wissenschaftler wie *Etter*<sup>[41;42]</sup>, *Leiserowitz* und *Schmidt*<sup>[25;26]</sup>, *Jeffrey* und *Saenger*<sup>[43;44]</sup> sowie *Taylor* und *Kennard*<sup>[45]</sup> haben vertiefte Studien über Festphasen-Überstrukturen durchgeführt. Sie haben somit Muster, Ausrichtungen und Bindungsstärke von verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen festlegen können.

Gerichtete Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen sind wichtige Eigenschaften, die eine ausgeprägte Anwendung zum Aufbau und der Stabilisierung von nicht-kovalent gebundenen Molekülstrukturen bzw. supramolekularen Architekturen finden. Eine detaillierte Untersuchung dieser Eigenschaften in Festphasen wurde von *Etter* durchgeführt. In diesen zeigen einige funktionelle Gruppen durch Erkennung immer das gleiche Organisationsmuster. Es konnte nachgewiesen werden, daß Wasserstoffbrückenbindungen nicht zufällig, sondern gerichtet und im Besitz einer bestimmten Bindungsstärke gebildet werden<sup>[41]</sup>.

Das vermutlich am häufigsten analysierte Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster ist das der Carbonsäuren. Prinzipiell haben die Carbonsäuren zwei Arten eine Wasserstoffbrückenbindung zu erzeugen. In einem Aggregationsmuster besitzen zwei Carbonsäuren ein Inversionzentrum, d.h. sie bilden ein Dimer. Bei der zweiten gibt es keine Symmetrieeoperation, da die Carbonsäuren eine Kette bilden (Catemer), die aus zwei oder mehreren Säuremolekülen bestehen (Abbildung 5).



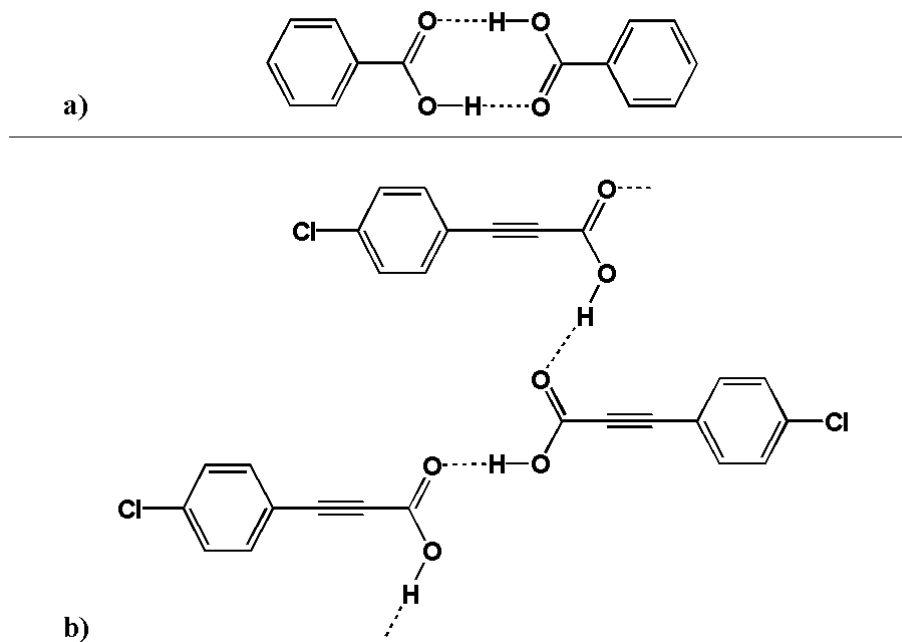
**Abb.5** Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Carbonsäuren: oben Dimere, unten Catemere.

139 verschiedene Benzoesäuren wurden von *Frankenbach* und *Etter* untersucht. Es konnte dabei ein Vergleich zwischen der Anzahl der Carbonsäuren, die ein Inversionzentrum im Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster bilden, und dem Anteil an Kristallen, die keine Inversionsymmetrie aufweisen, erfolgen. 98% der 118 Kristalle in denen die Carbonsäuren ein Dimer bilden, besitzen eine centrosymmetrische Raumgruppe. 58% der 21 Kristalle, in der die Carbonsäuren ein Kettenmotiv haben, zeigen kein symmetrisches Zentrum. Dieses Ergebnis läßt die Behauptung eines direkten Einflusses der Anordnungsstruktur der Carboxylgruppen mit dem Wachstum des Kristalls zu<sup>[46]</sup>.

### I.3.3. Carbonsäure

Wie schon erwähnt, ist die Carbonsäure die funktionelle Gruppe, die für das „crystal engineering“ am häufigsten verwendet wird, d.h. mit Carbonsäuren kann ein kontrollierbares, definiertes Organisationsmuster der Moleküle im Kristall erhalten werden. In der Regel ordnen sich die Carbonsäuren durch Wasserstoffbrückenbindungen als Dimer oder Catemer.

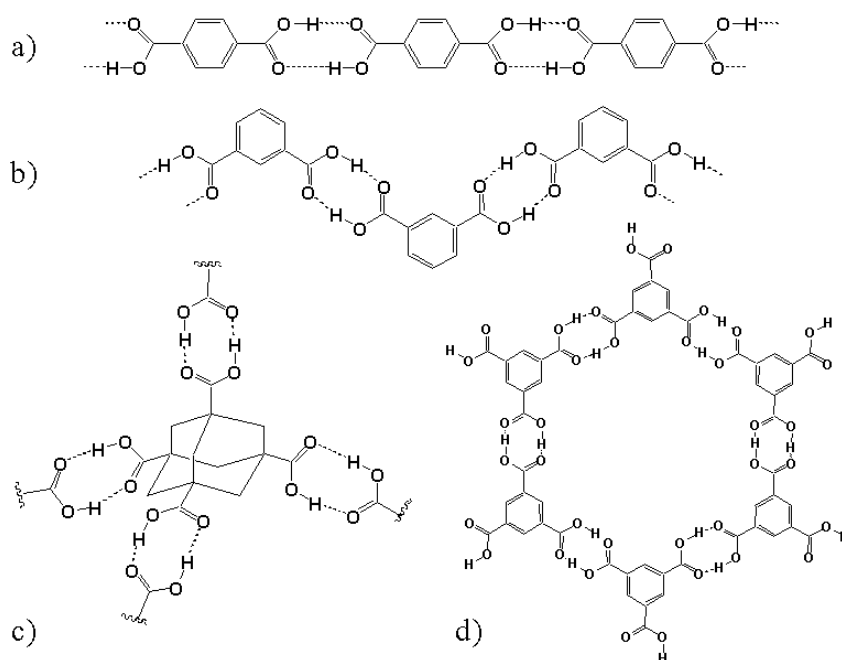
Die Aggregationsmuster sind von der Größe des Rests R der Säure abhängig. Ist R klein, wie z.B. im Fall der Ameisensäure, Essigsäure etc..., bilden die Moleküle Ketten (Catemere), ist R größer, wie z.B. bei den aromatischen Carbonsäuren, werden Dimere gebildet<sup>[25]</sup>. Als ein Beispiel ist die Kristallstruktur der Benzoesäure und der 3-(4-Chlorophenyl)prop-2-ynsäure in der Abbildung 6 aufgeführt<sup>[23]</sup>.



**Abb. 6.a** Wasserstoffbrückengebundenes Dimer aus Benzoesäure.

**Abb. 6.b** Wasserstoffbrückengebundene Kette aus 3-(4-Chlorophenyl)prop-2-ynsäure.

Synthone aus Carbonsäure-Dimeren fanden Anwendung, um mehrere zweizählige Supermoleküle zu assoziieren. Die Terephthalsäuren<sup>[47]</sup> oder Isophthalsäuren<sup>[48]</sup> bilden z.B. unidimensionale Ketten. Trimesinsäure bildet trotz ihrer drei Carbonsäuregruppen eine zweidimensionale wasserstoffbrückengebundene Struktur (zyklisch), und Adamantan-1,3,5,7-tetraCarbonsäure bildet aus seiner tetrahedralen Anordnung der funktionellen Gruppen eine dreidimensionale wasserstoffbrückengebundene Struktur (Diamondoid Network)<sup>[49]</sup> (Abbildung 7).



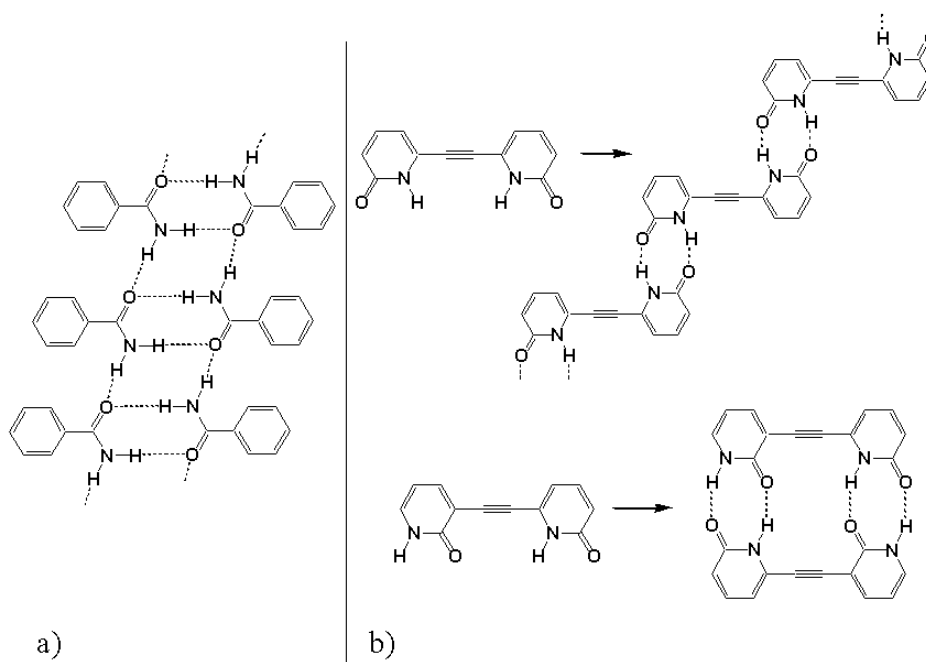
**Abb. 7** Beispiele von wasserstoffbrückengebundenen Assoziationsmustern: **a)** linear: Terephthalsäure, **b)** Kette: Isophthalsäure, **c)** dreidimensional: Adamantan-1,3,5,7-tetraCarbonsäure und **d)**: zyklisch: Trimesinsäure

Die zyklische Struktur der Trimesinsäure (Abbildung 7) regte wegen ihrer Kavität mit einem Durchmesser von 14 Å dazu an verschiedene Produkte einzuschließen<sup>[50]</sup>. *Herbstein*<sup>[51]</sup> konnte in diesen Wirt Gäste, wie zum Beispiel lineare oder verzweigte aliphatische Ketten (n-Tetradecan oder Isooctan), Alkohole (Heptanol, Octanol, Decanol ...), Alkene (1-Octen, Squalen) oder zyklische Strukturen wie Campher einlagern. Auf Grund dieser Ergebnisse hat *Zimmerman* beim Einschluß nicht-flexibler Gäste, wie z. B. Pyren, eine verhinderte Penetration dieser zyklischen Strukturen aufzeigen können.<sup>[52]</sup>

### I.3.4. Amid

Ähnlich wie die oben erwähnten Carbonsäurederivate besitzen die Amidgruppensynthone die gleichen gerichteten Wasserstoffbrückenbindungs-Eigenschaften. Primäre oder sekundäre Amide, wie Pyridone (Hydroxypyridine)<sup>[53]</sup> oder 2-Aminopyridine<sup>[54]</sup> bilden durch ihre zweizählige Wasserstoffbrücken-Bindungsmöglichkeiten Ringe (Zyklische Strukturen) aus. Amide können aber auch lineare Assoziationsmuster bilden, wie zum Beispiel Benzamid (Abbildung 8.a). Hier ist die Bindungsgeometrie der

Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidgruppen gleichzeitig ein Dimer und ein Catemer<sup>[55]</sup>.

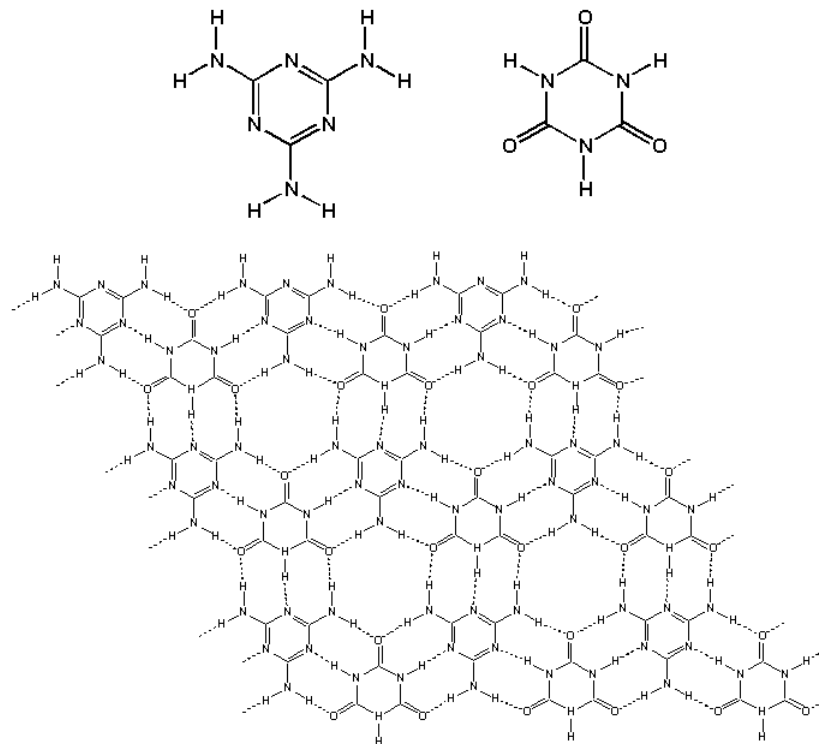


**Abb. 8.a** Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Benzamid-Moleküle im Kristall.

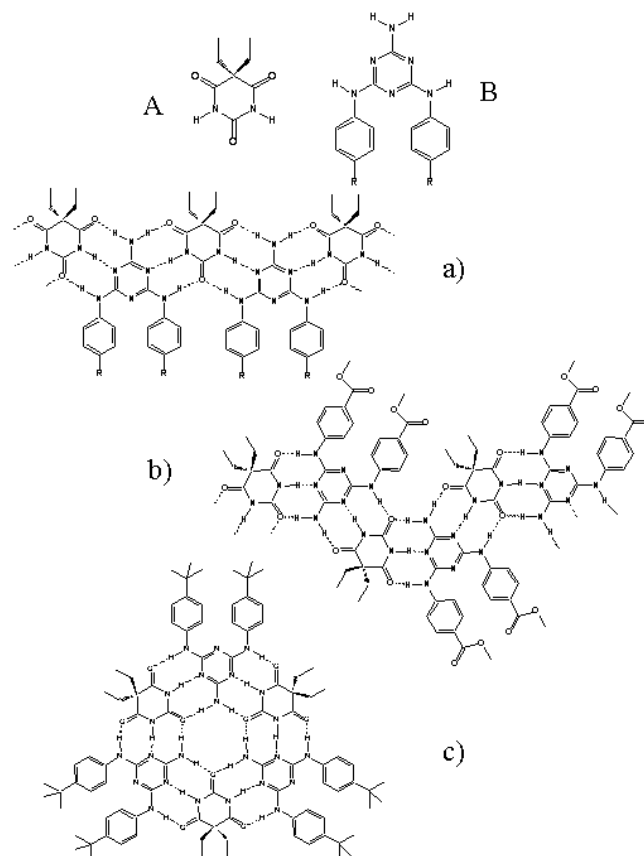
**Abb. 8.b** Molekülpackung von zwei asymmetrischen Dipyridonen im Kristall.

*Wuest* synthetisierte zwei asymmetrische Dipyridone (Abbildung 8.b). Eines der Isomere bildet Dimere, das andere Isomer kann mit dieser Anordnung sein Wasserstoffbrücken-Bindungspotential nicht stabilisieren und bildet eine Kettenstruktur<sup>[53;56]</sup>.

Melamin und Cyanursäure bilden, wie zu erwarten, ein zweidimensionales Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv der Kristallstruktur (Abbildung 9)<sup>[57]</sup>. *Whitesides* substituierte beide Moleküle in der Form, daß zwischen beiden eine maximale Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet und damit eine andere Anordnung der Moleküle verursacht wird. Die Art der Selbstorganisation der Moleküle A und B in Abbildung 10 ist von der sterischen Behinderung abhängig. Sind die Substituenten am Phenylring des Melamins klein (CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I), so ist die gebildete Überstruktur eine Kettenstruktur (Abbildung 10.a). Bei einer Vergrößerung der Substituenten, wie z.B. Methyl- oder Ethylester, entsteht ebenfalls eine Kettenstruktur 10.b). Das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster differiert jedoch, da *tert*-Butylsubstituenten zur Ausbildung einer zyklischen Struktur führen (Abbildung 10 c)<sup>[58-60]</sup>.

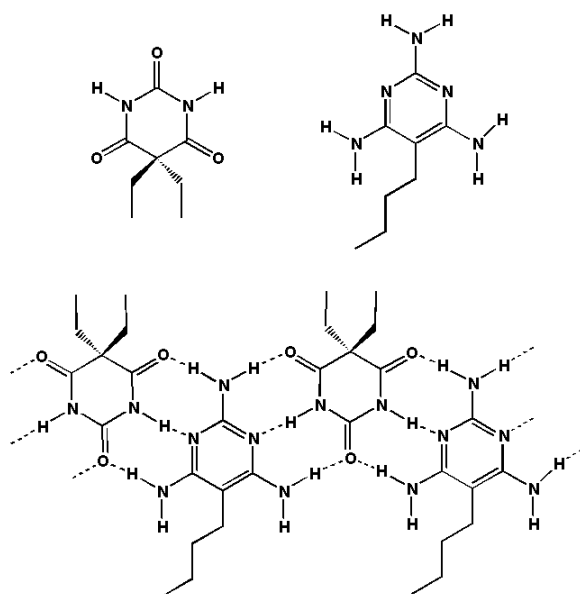


**Abb. 9** zeigt eine zweidimensionale zyklische Struktur, gebildet aus Melamin und Cyanursäure

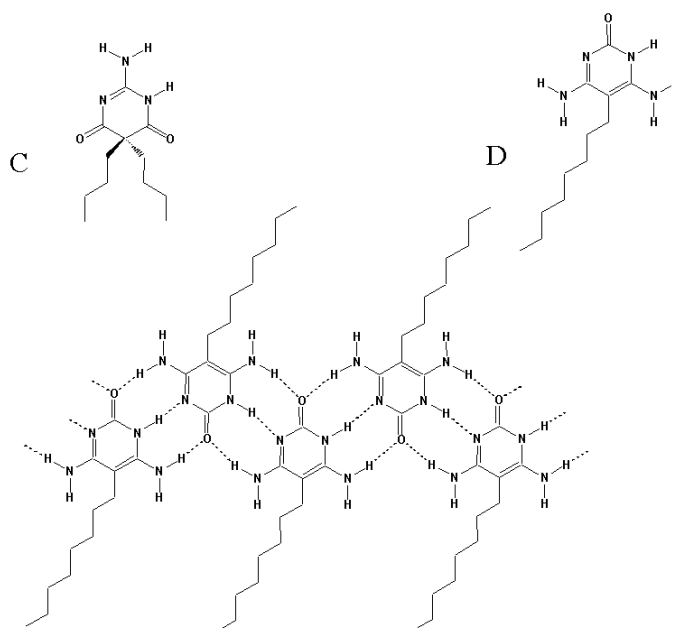


**Abb. 10** Überstruktur aus den Bausteinen A und B: **a)** Kettenstruktur **b)** Kettenstruktur **c)** Zyklische Struktur

*Lehn* nutzte die gleichen Bausteine in der Absicht diese so zu funktionalisieren, daß die zyklische Struktur bevorzugt wird. Bei der Substitution des Triaminopyrimidins mit eine Butylgruppe war der Substituent zu klein, um zyklische Aggregate ausbilden zu können<sup>[61]</sup> (Abbildung 11). Dieses Ergebnis veranlaßte *Lehn*, seine Strategie zur Gewinnung zyklischer Strukturen zu ändern. In einem anderen Versuch kristallisierte er die Monomere C und D (Abbildung 12) und brach die Symmetrie der gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen. Dennoch eine gewünschte Selbstorganisationsstruktur ließ sich wieder nicht erhalten, sondern erneut eine ausschließlich aus den Bausteinen D gebaute Kettenstruktur<sup>[62]</sup>.

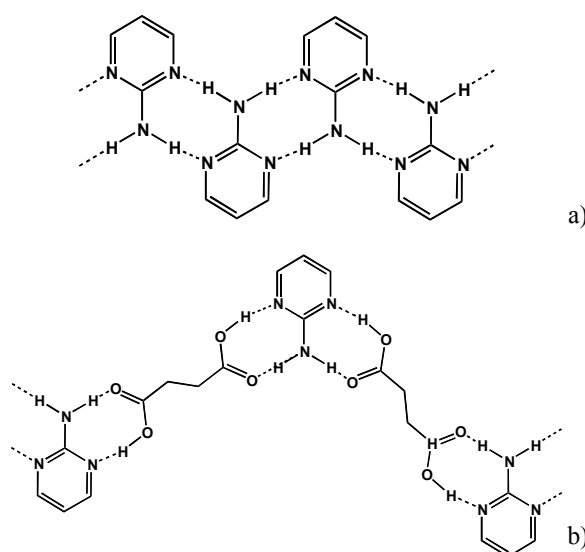


**Abb. 11** Organisation aus einem Monomer A und einem Butyl-substituierten Triaminopyrimidin



**Abb. 12** Bei der Cokristallisation der Monomere C und D kristallisieren nur D Moleküle untereinander.

2-Amidopyrimidin enthält zwei Wasserstoffbrücken-Donore und zwei Wasserstoffbrücken-Akzeptoren, die wie es in der Abbildung 13.a zu sehen ist, beide bei der Selbstorganisation zum Tragen kommen<sup>[63]</sup>. *Etter* und *Adsmund* hofften, ein passendes Carbonsäurederivat zur Bildung eines Dimers mit 2-Amidopyrimidinen finden zu können. Eine Reihe von Mono- und Dicarbonsäuren kamen zur Anwendung, doch häufig aggregierte lediglich das 2-Amidopyrimidin mit sich selbst. Zu den Erfolgen zählt der 1:1-Komplex mit Bernsteinsäure<sup>[54]</sup> (Abbildung 13.b).



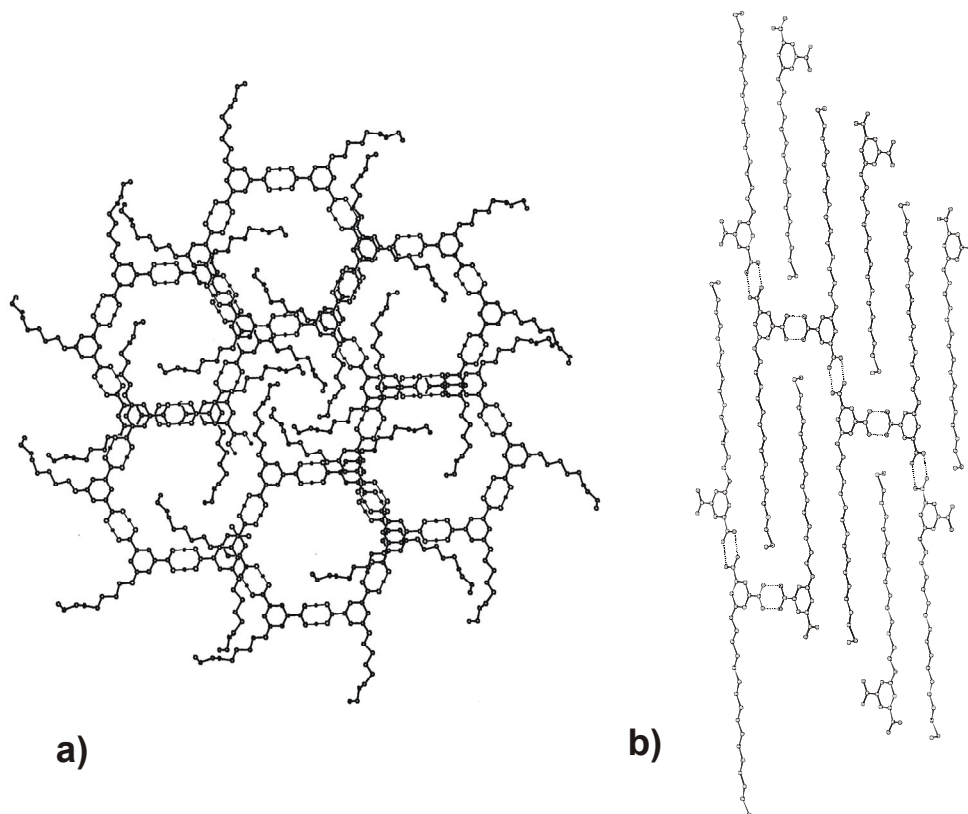
**Abb. 13. a** Selbstorganisation von 2-Amidopyrimidin.

**Abb. 13.b** 1:1 Komplex aus Bernsteinsäure und 2-Amidopyrimidin

## 1.4. Vorarbeiten

Auf die zwei verschiedenartigen Anordnungsmöglichkeiten der zweizähligen Wasserstoffbrücken-gebundenen Supermoleküle in Form von linearer- oder cyclischer Aggregationen wurde an Hand mehrerer Beispiele in der Einleitung bereits aufmerksam gemacht. Die bekannte Kettenstruktur der Isophthalsäure im Kristall<sup>[48]</sup> (Abbildung 7.b) dient als Ausgangsprodukt für die Forschungstätigkeit in unserem Arbeitskreis. *Moessner* untersuchte in seiner Arbeit, unter anderem, die Selbstorganisation amphiphiler 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. Er führte vertiefte Untersuchungen über die Kristallstruktur dieser Moleküle durch und beobachtete unterschiedliche Organisationsstrukturen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Länge, bzw. mit der Sterik der Alkoxykette stehen. Er

beschrieb die Bildung einer Kettenstruktur der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren ( $C_nOIsA$ ) bei kurz- und langkettigen Homologen und die Interdigitation der jeweiligen Alkoxyketten, die in Abbildung 14 zu beobachten sind (lamellare Struktur).  $C_nOIsA$  mit mittellangen Ketten ( $6 \leq n \leq 10$ ) bilden Hexamere, bei denen die Alkoxyketten nach außen ausgerichtet sind und gleichzeitig die zyklischen Nachbarstrukturen ausfüllen (Abbildung 14)<sup>[64;65]</sup>.

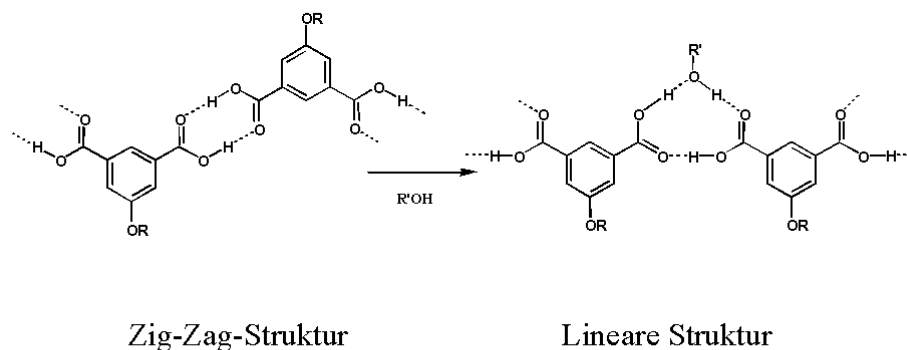


**Abb. 14.a** Kristallstruktur der 5-Octyloxyisophthalsäure. Die Moleküle bilden hexamere zyklische Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive, die Alkoxyketten füllen die von den Hexameren geformten Kanäle.

**Abb. 14.b** Kristallstruktur der  $C_{16}OIsA$ . Die Kopfgruppen der Säure bilden wasserstoffbrückengebundene Ketten aus, während die aliphatischen Seitenketten unter Ausbildung unpolarer Lamellen verzahnen.

Durch Cokristallisation waren Variationen der Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster möglich. Durch die Bildung von Cokristallisaten aus aromatischen Diazinen mit Isophthalsäuren gelang es, die lamellare Anordnung der Moleküle im Kristall zu stabilisieren. In gleicher Weise insertieren polare protische Moleküle wie Wasser, Methanol oder Ethanol in das Säuredimer-Syntheton. In den lamellaren Anordnungen der  $C_nOIsA$  im Kristall bilden die Säuremoleküle eine sogenannte zig-zag-Struktur, während Sie sich in der Cokristallisation, bedingt durch die Insertion dieser Moleküle zwischen den Isophthalsäuren, zu einem linearen Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster anlagern<sup>[65;66]</sup> (Abbildung 15).

### Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der $C_n$ OIsA im Kristall



**Abb. 15** Insertion von Wasserstoffbrücken-Bindungspartnern in das Säuredimer-Synthon von  $C_n$ OIsA

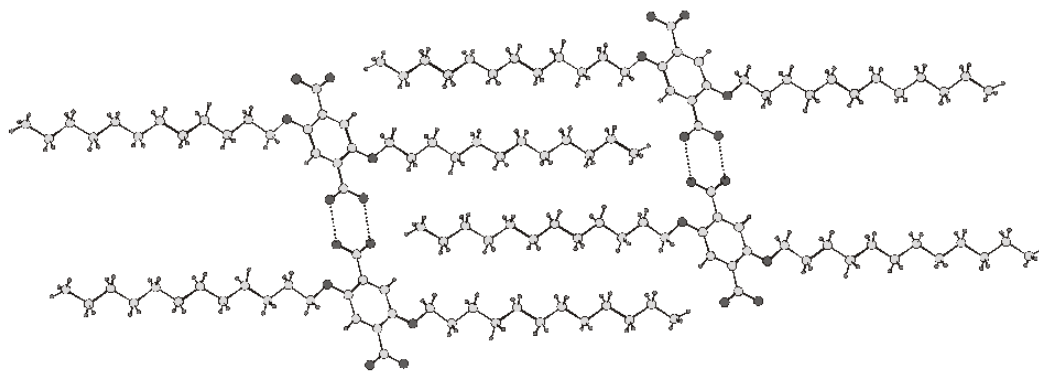
Nachdem die lamellaren Organisationen der  $C_n$ OIsA ausführlich analysiert wurden, brachten *Moessner* und *Meiners* verschiedene funktionelle Gruppen in die Mitte oder an das Ende der Alkoxyketten. Diese Funktionalisierungen wurden gezielt im Kontext der erwünschten supramolekularen oder physikalischen Eigenschaften durchgeführt. Beispielsweise wurden sterisch anspruchsvolle Gruppen an die Alkoxyketten gebracht, um die lamellare Anordnung zu destabilisieren. Das Anfügen einer Phenoxygruppe an das Ende einer Undecyloxy- oder Hexyloxyisophthalsäure (**PhOC<sub>11</sub>OIsA**, **PhOC<sub>6</sub>OIsA**) verursachte keine Änderung der Kristallstruktur im Vergleich zu der lamellaren Struktur der  $C_n$ OIsA. Die Interdigitation der Seitenkette blieb erhalten, und im Fall der **PhOC<sub>11</sub>OIsA** entsprach die Subzelle der Alkoxyketten den Literaturwerten für kristallines Polyethylen<sup>[65]</sup>. *Meiners* substituierte auf gleiche Weise, doch unter Verwendung eines Nitrophenyl-Derivats (**NO<sub>2</sub>PhOC<sub>6</sub>OIsA**) oder eines p-Nitrostilben-Derivats (**p-NO<sub>2</sub>StilbOC<sub>6</sub>OIsA**), das einen noch größeren Substituent darstellt. Im Fall von **NO<sub>2</sub>PhOC<sub>6</sub>OIsA** packten die endständigen Dipole optimal, ohne eine Veränderung des Wasserstoffbrücken-Bindungsmusters der Isophthalsäure. Bei **p-NO<sub>2</sub>StilbOC<sub>6</sub>OIsA** entstand eine Kristallstruktur gleich dem Cokristallat von  $C_n$ OIsA mit Methanol<sup>[67]</sup>. Von Systemen mit anderen sterisch anspruchsvollen Gruppen konnten keine Einkristalle erhalten werden, durch Röntgenpulverdiffraktogramm war hingegen immer eine Schichtstruktur beobachtbar. *Meiners* untersuchte chromophorhaltige Isophthalsäurederivate auf nicht-linear-optische

Eigenschaften hin (Frequenzdopplung (SHG)), wobei sich selbst durch Cokristallisation mit einem chiralen  $C_n\text{OIsA}$ -Derivat immer zentrosymmetrisch lamellare Strukturen ausbildeten. Daher war eine Anwendung im NLO-Bereich unmöglich<sup>[67]</sup>. Im Gegenzug wurde die Schichtstruktur der  $C_n\text{OIsA}$  unter Nutzung der Festkörperpolymerisation als positiv erachtet. Erst bei Einführung einer Diacetylengruppe in eine 23-gliedrige Seitenkette konnte eine Polymerisation nach Bestrahlung des Festkörpers mit UV-Spektroskopie nachgewiesen werden<sup>[65]</sup>.

*Meiners* beobachtete bei Strukturuntersuchungen an faserförmigen Aggregaten aus KOH neutralisierter  $C_{18}\text{OISA}$  keine „micellare“ Anordnung der Moleküle. Es handelte sich um stark formanisotrope, brettförmige Kristalle. Die Strukturuntersuchungen mit Röntgen- und Elektronenbeugung ergaben ein genaues Bild der Molekularanordnung im Kristall. Die triklone Elementarzelle enthält sechzehn Moleküle, und die Packung besteht aus Lamellen mit paarweise antiparallel angeordneten Molekülen<sup>[68]</sup>.

Weitere Untersuchungen an zweidimensionalen Überstrukturen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und deren Derivate wurden durchgeführt. Monolagen aus langkettigen  $C_n\text{OIsA}$  konnten erfolgreich auf Graphitsubstraten (HOPG) mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) visualisiert werden. Die 2D-Kristallstrukturen entsprechen nicht denen der 3D-Kristalle, da in den 3D-Kristallen der Moleküle keine zusammenhängenden Schichten in den Ebenen der Aromaten gebildet werden. Jedoch zeigten Untersuchungen von Monolagen aus Coadsorbaten von  $C_n\text{OIsA}$  ( $n = 12, 16$ ) mit Pyrazin und 2,6-Dimethylpyrazin Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Kristallstrukturen ( $C_{12}\text{OIsA}$  – Pyrazin)<sup>[69]</sup>. Das mit Diacetylen funktionalisierte  $C_n\text{OIsA}$ -Derivat ( $C_{10}\text{diacC}_9\text{OIsA}$ ) kann in den Coadsorbat-Monoschichten mit 1-Undecanol auf HOPG bei UV-Bestrahlung polymerisieren. Der Prozeß wurde mit dem Verfahren der Rastertunnelmikroskopie verfolgt<sup>[70]</sup>. Im weiteren Verlauf der Arbeit von *Moessner* wurden Azobenzolderivate der  $C_n\text{OIsA}$  unter dem Gesichtspunkt des Einflusses dieser voluminösen Gruppe auf die Kristallpackung untersucht. Bei Einführung der Azobenzoleinheit in die Mitte der Seitenkette deuten die Röntgenpulverdiffraktogramme eines kurzkettenigen Derivats ( $C_4\text{OazoOC}_6\text{OIsA}$ ) eher auf die interdigitierte lamellare Struktur hin, während ein langkettiges Derivat ( $C_{12}\text{OazoOC}_{12}\text{OIsA}$ ) wahrscheinlich nicht in einer interdigitierten Struktur kristallisiert. Eine Coadsorbat-Monoschicht von *trans*- $C_{12}\text{OazoOC}_{12}\text{OIsA}$  und Undecanol auf Graphit konnte photochemisch isomerisiert und die Kinetik der Isomerisierung bestimmt werden. Auch hier wurde die *cis-trans*-Isomerisierung rastertunnelmikroskopisch verfolgt<sup>[71]</sup>.

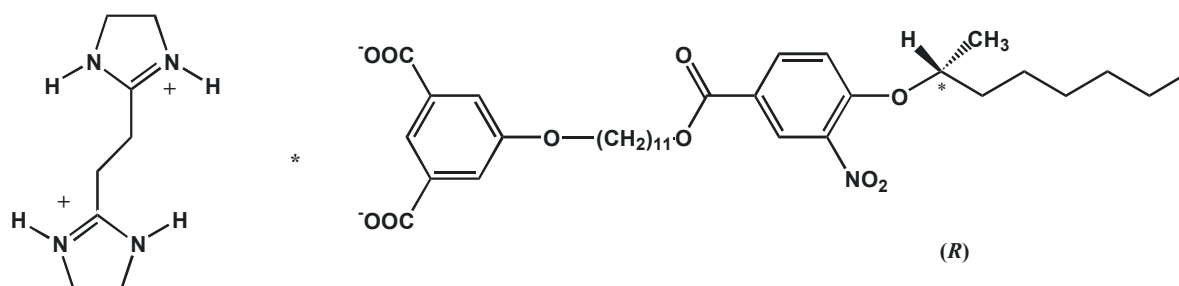
Als strukturelle Variation der Wasserstoffbrücken-Geometrie der Assoziationspolymere auf Isophthalsäurebasis wurden auch 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren in Monolagen und 3D-Kristallen (Abbildung 16) sowie ihre Komplexe mit bifunktionellen Basen von *Meiners* untersucht. Von  $(C_{12}O)_2TpA$ ,  $(C_{18}O)_2TpA$  und  $(C_{20}O)_2TpA$  angefertigte Pulverdiffraktogramme zeigen einen isostrukturellen Aufbau der höheren Homologen mit  $(C_{12}O)_2TpA$ . Dessen Kristallstruktur ist bekannt und besteht aus Säuremolekülketten, deren Alkylgruppen zu lipophilen Schichten verzahnen. In gleicher Weise bilden sich auf Graphitsubstraten isostrukturelle Adsorbat-Monolagen der  $(C_nO)_2TpA$  ( $n = 12, 18, 20$ ) in 1-Phenyl octan und 1-Octanol aus<sup>[72]</sup>.



**Abb. 16** Kristallstruktur der  $(C_{16}O)TpA$ . Die Kopfgruppen der Säure bilden Wasserstoffbrückengebundene Kette aus, während die aliphatischen Seitenketten unter Ausbildung unpolare Lamellen verzahnen.

*Moessner* beobachtete, daß langkettige  $C_nOIsA$  ( $n \geq 12$ ) monotrope smektische Mesophasen ausbilden. Durch Cokristallisation mit der bifunktionellen Base Piperazin konnte eine enantiotrope smektische Mesophase erhalten werden<sup>[65;73;74]</sup>. *Meiners* wollte diese Eigenschaft unter Verwendung chiraler  $C_nOIsA$  Derivate zum Erhalt ferroelektrisch flüssigkristalliner Eigenschaften in der smektischen  $C^*$  Phase nutzen, mußte dieses Vorhaben jedoch revidieren, da es sich bei der Mesophase nur um die nematische Phase handelt. Zur gleichen Zeit versuchte er durch eine Mischung aus 1,2-Bis(4,5-dihydro-1,3-diazol-2-yl)ethan und 5-{11-[4-((R)-1-Methylheptyloxy)-3-nitro-benzoyl-oxy]undecyloxy}-isophthalsäure, die

einen funktionalisiertes NLO-Chromophor besitzt (Abbildung 17), eine smektische C\*-Mesophase zu erhalten um die NLO Eigenschaften zu überprüfen. Diese Mischung wies leider nur eine smektische A-Mesophase auf<sup>[67]</sup>.



**Abb. 17** Cokristall aus NLO-Chromophor funktionalisierten  $C_nOIsA$  und 1,2-Bis(4,5-dihydro-1,3-diazol-2-yl)ethan.

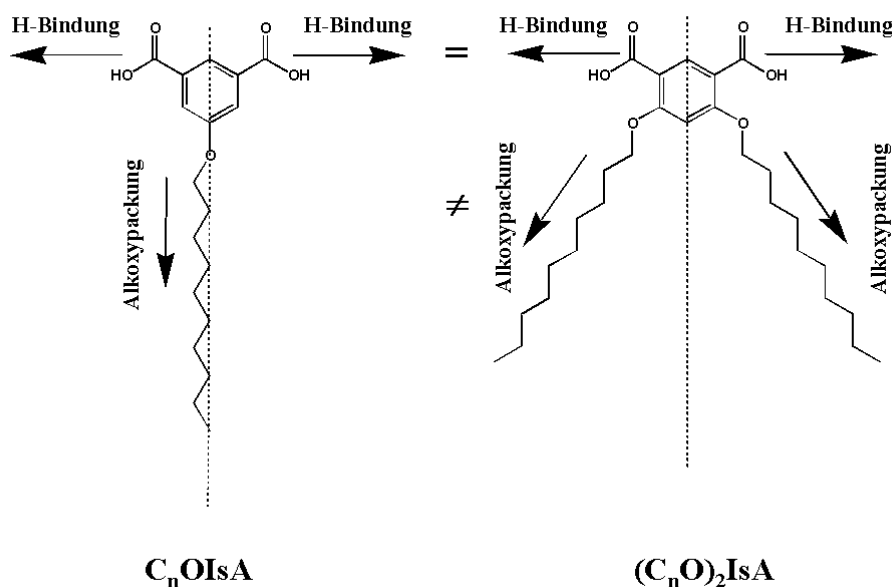
Aggregationen von Isophthalsäurederivaten in Lösung wurden von *Hamilton* beobachtet, indem er verzweigte seitenkettensubstituierte Mono- und Bis-Isophthalsäuren nutzte<sup>[75;76;76]</sup>. *Zimmerman* berichtete über Dendrimerstrukturen auf Isophthalsäurebasis in Lösung<sup>[77]</sup> ohne eine Ausweitung der Untersuchungen auf andere Phasen zu machen. *Moessner* bewies die Bildung hexamerer Strukturen von Isophthalsäure mit einer verzweigten 5-Alkoxykette in Toluol durch die Anwendung von Dampfdruckosmomotrie. *Meiners* funktionalisierte in der Mitte der aliphatischen Kette eines  $C_nOIsA$  mit einer Diazakrone und konnte bei Transportexperimenten mit Alkalimetallionen in Liposomen ionenselektives Transportverhalten aufweisen. Ionentransportexperimente in planaren Doppelschichtmembranen zeigte, daß die Kronenetherverbindungen dank ihres asymmetrischen Molekülbaus unidirektionalen Metallionentransport über planare Lipid-Doppelschichten bewerkstelligen.

Zeitgleich mit den Untersuchungen von *Moessner* und *Meiners* zu der Selbstorganisation der Isophthalsäurederivaten nutzten *Gereke* und *Reb* diesen Baustein als Monomer, um die Überstrukturbildungen kovalent verknüpfter Polyamide auf Isophthalsäurebasis zu analysieren<sup>[78;79;79]</sup>. Es konnte am Beispiel der Poly(5-alkoxy-isophthalamide) die Bildung von Mesophasen nachgewiesen werden, deren Schichtdicken in einem linearen Zusammenhang zu den jeweiligen Längen der Alkylketten stehen<sup>[79]</sup>.

*Reb* nutzte den amphiphilen Charakter der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren als Tensid in der Emulsionpolymerisation. Die Stabilität der Dispersionen konnte durch die Verwendung von polymerisierbaren  $C_nOIsA$  Derivaten, wie z. B. einer Styrolgruppe am Ende der Alkoxykette eines  $C_nOIsA$ , gesteigert werden. Dieses Tensid wird beispielsweise bei der Emulsionspolymerisation von Styrol komplett einpolymerisiert<sup>[78]</sup>.

## 1.5. Zielsetzung der Arbeit

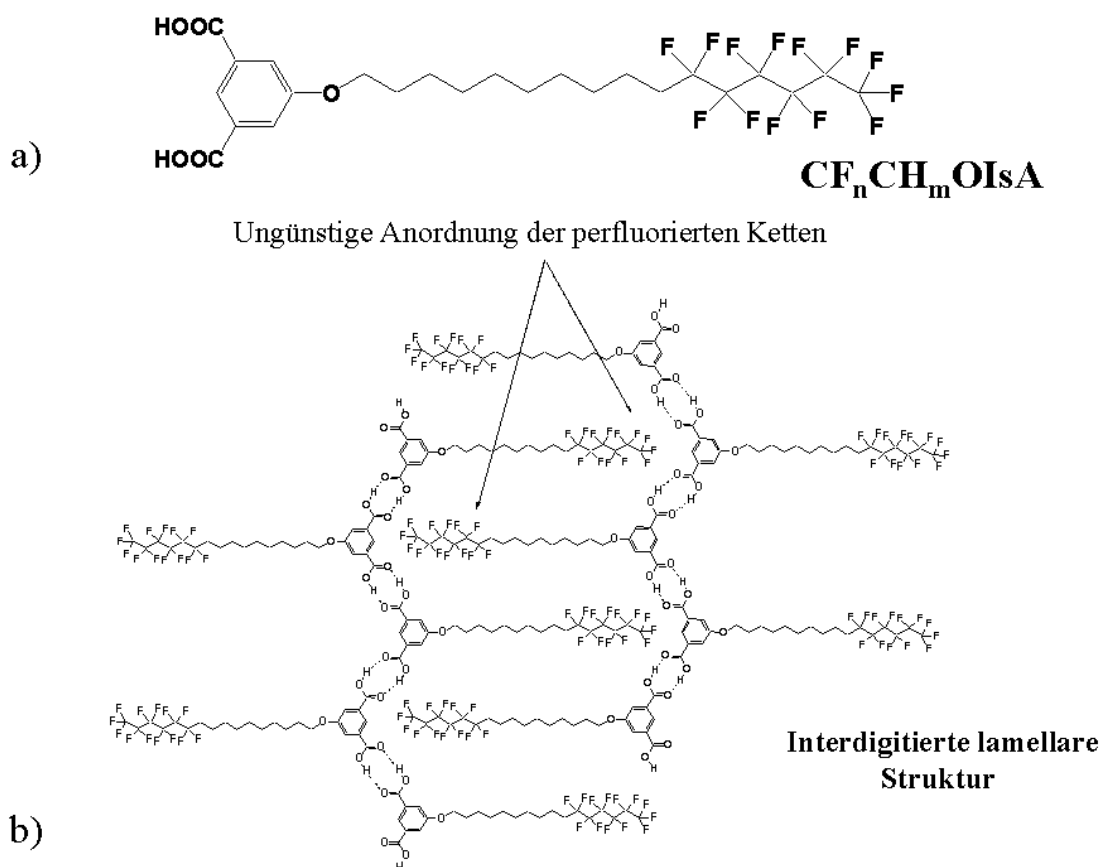
In dieser Arbeit wird unter Verwendung der Isophthalsäure als Basismolekül gezielt ein neues Organisationsmuster untersucht. Dieses Ziel soll durch Brechung der Symmetrie dieses Bausteins erreicht werden, indem zwei Alkoxyketten in ortho-Position zur Carbonsäure an die Isophthalsäure angebracht werden ( $(C_nO)_2IsA$ ) (Abbildung 18). Diese Änderung erschwert die übliche lamellare Organisation, in der eine Nanophasenseparation in geordnete hydrophile und hydrophobe Domänen stattfindet. Die Synthese einer Reihe unterschiedlicher Alkoxykettenlängen der 2,5-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren werden ähnlich denen der  $C_nOIsA$  durchgeführt.



**Abb. 18** Die 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und 2,5-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure besitzen die gleiche Symmetrie der Wasserstoffbrücken-Bindungssynthese, unterscheiden sich jedoch in den van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkoxykette.

Eine weitere Variante zur Darstellung eines anderen Organisationsmusters als die der lamellaren Struktur der  $C_nOIsA$ -Derivate ist die Einführung einer perfluorierten Gruppe, die eine chemische Inkompatibilität zu vielen organischen Verbindungen aufweist. Hierzu sollen verschiedene semifluorierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (Abbildung 19.a) mit variablen Anteilen an fluorierten und nicht-fluorierten Alkoxykettensegmenten ( $CF_nCH_mOIsA$ ) synthetisiert werden. Diese Änderung würde in der üblichen interdigitierten lamellaren Struktur der  $C_nOIsA$ , die fluorierten Alkoxykettensegmente zwischen die hydrierten

Alkoxykettensegmente und Isophthalsäuren bringen (Abbildung 19 b). Eine derartige Anordnung ist für die Wechselwirkungen der verschiedenen Molekülsegmente ungünstig und könnte somit eine Änderung des Organisationsmusters der  $C_nOIsA$  verursachen, die durch die Einführung einer sterisch anspruchsvollen Gruppe nicht erhalten werden konnte. Die Überstrukturen der  $CF_nCH_mOIsA$  sollen im Kristall wie auch in der Adsorbat-Monolage untersucht werden.



**Abb. 19.a** Beispiel eines semiperfluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Moleküls.

**Abb. 19.b** Die ungünstige Anordnung dieser Moleküle in der lamellaren Struktur, die üblicherweise von  $C_nOIsA$  Molekülen gebildet sind

*Moessners* konnte zeigen, daß ein Diacetylen-funktionalisiertes  $C_nOIsA$ -Derivat in der Festphase photopolymerisierbar ist. In dieser Arbeit soll eine Diacetylen-funktionalisierte 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure ( $(C_nO)_2TpA$ ) synthetisiert und photopolymerisiert werden. Der Vorteil bei der Verwendung der  $(C_nO)_2TpA$  liegt in den vorhandenen zwei Alkoxyketten, die mit den Alkoxyketten des benachbarten Stranges interdigitieren. Diese Organisationsstruktur würde in der Monolage die Möglichkeit bieten, durch Bestrahlung einen monomolekularen Film zu erhalten und dessen physikalische Vorzüge im NLO-Bereich zu nutzen. Als weitere Variation wird der Versuch unternommen, durch Licht eine mit

Zimtsäure endständig substituierte Alkoxykette eines  $C_nOIsA$  im Festkörper zu dimerisieren, um auf diese Weise eine andere Methode zur Stabilisierung der lamellaren Organisation dieser Moleküle zu erhalten. Eine Erweiterung dieses Konzeptes stellt die Einführung einer Amidgruppe in die Mitte der Alkoxykette dar. Durch eine solche Funktionalisierung würde die lamellare Organisation der  $C_nOIsA$  nicht mit einer kovalenten Bindung stabilisiert, sondern durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der interdigitierten Alkoxyketten.

Als letztes wird in Zusammenarbeit mit *Meiners* eine Untersuchung über den Einfluß von Chiralität in der 2D-Überstruktur durchgeführt. *Meiners* synthetisierte chirale Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Derivate um die Eigenschaften im Bereich der nicht-linearen-Optik zu untersuchen<sup>[67]</sup>. Zur gleichen Zeit stellte sich bei den STM-Untersuchungen heraus, daß diese Produkte in der racemischen Mischung zwei verschiedene enantiomorphe Domänen aufweisen. Es stellte sich die Frage, ob die Domänen ihren Ursprung in den entsprechenden Enantiomeren haben und ob sich die beiden Enantiomere in der 2D-Überstruktur trennen. Zur Beantwortung dieser Frage mußte man die reinen Enantiomere der chiralen  $C_nOIsA$ - und  $(C_nO)_2TpA$ -Derivate darstellen und prüfen, ob die erhaltenen Überstrukturen die gleichen sind wie die beim Racemat beobachteten.

## ***1.6. Methoden zur Strukturcharakterisierung von 2D-Überstrukturen***

### **1.6.1. Rastertunnelmikroskopie (STM): Funktionsweise und Anwendungen**

Im Jahr 1986 wurden *G. Binnig* und *H. Rohrer* mit dem Physik-Nobel-Preis für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops = RTM (bzw. scanning tunneling microscopy = STM) ausgezeichnet. Das Prinzip des STM's basiert auf dem Tunneln von Elektronen zwischen einer Strom leitenden Spitze und einer Substrat-Oberfläche<sup>[80]</sup>. Mit Hilfe dieser Methode können Informationen über die atomare „Topographie“ der zu untersuchenden Probe erhalten werden. Andere Mikroskopieverfahren, mit denen im atomaren Bereich Informationen zugänglich sind, entwickelten sich parallel zum STM. Diese Verfahren werden unter dem Begriff der Scanning Probe Microscopy (SPM) zusammengefaßt und beinhalten z.B. Atomic Force Microscopy (AFM)<sup>[81]</sup> und Scanning Near Optical Microscopy (SNOM)<sup>[82-84]</sup>.

Die ersten STM Experimente wurden unter hochsterilen Bedingungen durchgeführt, wobei zunächst saubere Oberflächen unter Hochvakuum analysiert wurden<sup>[85]</sup>. Diese Bedingungen erwiesen sich als ideal zur Beschreibung der theoretischen Grundlagen, der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche während des Tunnelns von Elektronen<sup>[86]</sup>. Anschließend wendete man sich Untersuchungen über Struktur und Dynamik von Atom- und Molekül-Adsorbaten auf der Oberfläche zu, wobei die Messungen inzwischen in unterschiedlichen Medien durchgeführt werden können, so z.B. an der Luft, in polaren und apolaren Lösungsmitteln und sogar in elektrochemischen Zellen. Gerade diese Bandbreite an verschiedensten Bedingungen ermöglicht die Untersuchung einer Vielzahl selbstorganisierender organischer Moleküle und führt in bedeutender Form zum tieferen Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Moleküle zeigen eine erstaunliche Vielfalt an Überstrukturen und Organisationen, besonders im Bereich bioorganischer Systeme. Die ersten STM-Bilder von biologischen Molekülen stammen aus dem Jahr 1983<sup>[87]</sup>. Einzelne Moleküle wie Phthalocyanine oder Doppelschichten von Lipiden und Ascorbinsäure konnten veröffentlicht werden<sup>[88;89;89-91]</sup>. 1988 gelang es *Ohtani* erstmals, Phenylringe in Form von drei gewölbten Kreisstrukturen sichtbar zu machen<sup>[92]</sup>, die Kekules Vorstellung der aromatischen Struktur des Benzols visualisierte. Mit dem STM-Verfahren konnten nicht nur Strukturen von Adsorbat-Monolagen organischer Moleküle<sup>[93]</sup> <sup>[65;69;71;94-96]</sup>, Halbleiter<sup>[97-99]</sup>, Leiter<sup>[100]</sup> und Supraleiter<sup>[101-103]</sup> abgebildet werden, sondern auch chemische Reaktionen<sup>[104]</sup> wie Oxidations- und Reduktionsprozesse an Elektroden verfolgt werden. Weiterhin konnten einzelne Atome mechanisch<sup>[105]</sup> und elektromechanisch<sup>[106]</sup> angesprochen werden. In letzter Zeit wendet sich die Forschungsentwicklung verstärkt der Miniaturisierung bzw. der Nanotechnologie zu. Das STM konnte besonders in diesem Umfeld einen entscheidenden Beitrag leisten. Beispielsweise haben *Gimzewski*<sup>[107]</sup> dank der molekularen Auflösung mit Hilfe des STM einen molekularen Rotor beobachten können. Die Arbeitsgruppe von *Joachim*<sup>[108]</sup> konnte erstmalig die Möglichkeit von Nanomanipulation mit der STM-Spitze aufzeigen. Bei Raumtemperatur verschoben sie einzelne Moleküle auf der Substratoberfläche, ohne diese dabei zu zerstören. Des Weiteren konnten dynamische Prozesse wie z.B. Domänenumordnung mit einer „Schaltzeit“ von etwa 10 ms auf der STM-Zeitskala beobachtet werden<sup>[109]</sup>. Ebenso wurden auch Phasenumwandlungen in Flüssigkristallen nachgewiesen<sup>[110]</sup>. Obwohl die oben genannten STM-Ergebnisse nur eine kleine Auswahl einzelner Beispiele aus den unterschiedlichen Bereichen dieses STM-Forschungsgebietes ist, zeigt sie die Vielfalt von Möglichkeiten auf, die die fortgeschrittene Mikroskopie des STM bietet.

Die Funktionsweise des STM beruht auf der Messung eines Stromes von Elektronen, der durch zwei Leiter fließt, die von einander durch eine wenige Å breite Isolierschicht getrennt sind. Die Isolierschicht kann dabei aus Vakuum, Luft oder einer nicht-leitenden Flüssigkeit bestehen. Aufgrund der isolierenden Schicht kann ein elektrischer Strom nur durch das „Tunneln“ von Elektronen zustande kommen. Dabei nimmt der meßbare Strom exponentiell mit der Breite der Isolierschicht zwischen den beiden Leitern ab.

$$I \propto V \exp(-c \sqrt{\phi} s)$$

*I*: Tunnelstrom

*V*: Spannung zwischen den Leitern

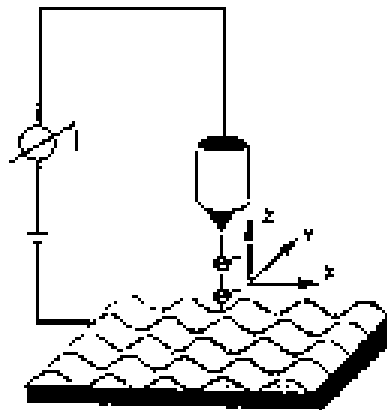
$\phi$ : Effektive Tunnelbarriere (eV)

*c*: Konstante

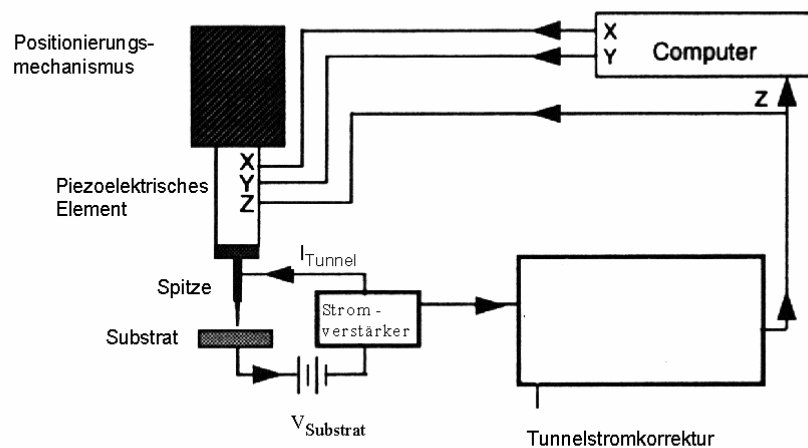
*s*: Abstand der beiden Leiter (Å Bereich)

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der beiden Leiter, können schon geringfügige Änderungen des Elektrodenabstandes detektiert werden.

Der Aufbau der STM-Apparatur soll hier kurz vorgestellt werden (Abbildungen 20 und 21). Das Gerät steht auf einem schwingungsgedämpften Tisch. Das Herz der Maschine ist eine scharfe Metallspitze aus elektrochemisch angeätztem Pt/Ir-Draht, die die Oberfläche der Probe rastert. Diese STM-Spitze besteht aus einer Gruppe von Atomen, die einen sehr kleinen Abstand zur Probe haben müssen. Mit Hilfe von präzisen Piezoelementen ist es möglich, die STM-Spitze so zu bewegen, daß der Abstand der STM-Spitze zur Probe geringer als 10 Å ist. Um eine atomare Auflösung der STM-Bilder möglich zu machen, muß die dreidimensionale piezoelektrische Positionsregelung bis 0.1 Å genau sein.



**Abb.20** Darstellung einer auf dem Substrat befindlichen Monolage einer Probe und mit der STM Spitze gerastert wird.



**Abb.21** Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops

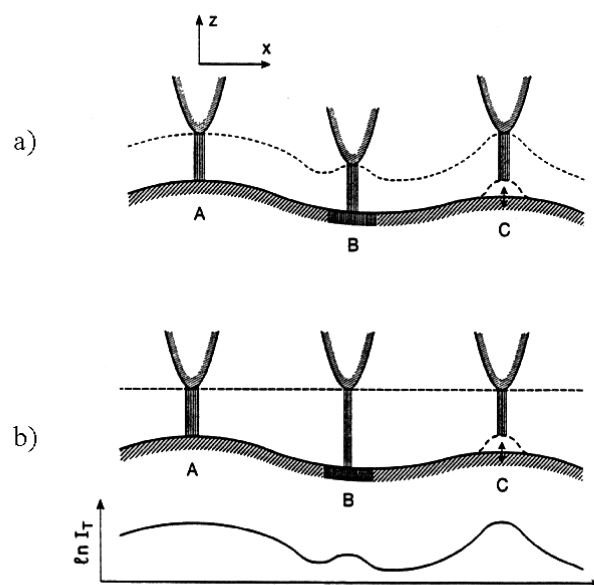
### Modi der STM-Messungen:

#### Konstanter-Strom-Modus

Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, wird zwischen der Substratoberfläche und der STM-Spitze eine konstante elektrische Spannung angelegt. Diese führt zu einem Tunnelstrom, der als Sollwert für die Messung festgelegt wird. Während die Spitze die

Monolage rastert, verändert sich der Tunnelstrom. Die Differenz zwischen dem Sollwert und dem gemessenen Tunnelstrom wird über einen Feedback-Controller in einen Gegenstrom umgewandelt und an ein piezoelektrisches System weitergeleitet. Dieses System bewirkt das Anheben und Absenken der STM-Spitze, wodurch der Tunnelstrom auf den Sollwert reguliert wird. Da sich die piezoelektrischen Elemente linear zu dem Gegenstrom verhalten, wird die Spitze proportional in die Vertikale erhöht oder abgesenkt.

Die absolute Größe des Gegenstroms wird direkt in einen Höhenunterschied der Oberfläche umgerechnet. Aus diesem Mechanismus resultiert eine zweidimensionale topographische Information.



**Abb. 22** Schematische Abbildung der zwei Modi: **a)** der konstante Strom-Modus, **b)** der konstante Höhen-Modus

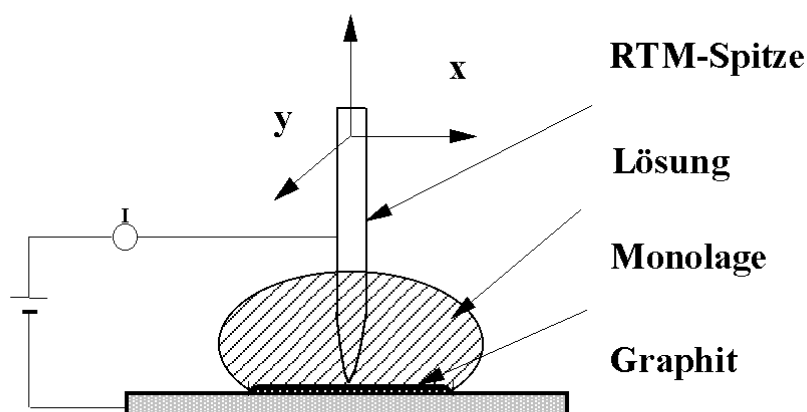
### Konstanter-Höhen-Modus

Durch das Rastern der STM-Spitze auf der Monolage werden die Tunnelstrom-Veränderungen wahrgenommen. Dieses Verfahren ermöglicht die Darstellung elektronischer Strukturen von geordneten Molekülen auf der adsorbierenden Monoschichtstruktur. Diese Methode kann nur eingesetzt werden, wenn die Oberflächenrauigkeit kleiner 1nm ist.

Bei den STM-Messungen sind Untersuchungen organischer Proben in Lösung von besonderem Interesse <sup>[111]</sup>. Zur Erzeugung einer stabilen Monoschicht kleiner organischer

Moleküle in Lösung müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Die zu adsorbierenden Moleküle müssen eine gute Wechselwirkung untereinander <sup>[112;113]</sup>, gleichzeitig aber auch eine gute Wechselwirkung zur Oberfläche aufweisen<sup>[70;114-116]</sup>. Nur unter diesen Kriterien kann eine Überstruktur auf der Substrat-Oberfläche ermöglicht werden<sup>[117]</sup>.

Zur STM-Messung werden die Proben in einem elektrisch schlecht leitenden Lösungsmittel aufgelöst. Ein Tropfen dieser Lösung wird anschließend auf das Substrat aufgetragen. Geeignete Moleküle bilden durch Physisorption eine Adsorbat-Monoschicht und können dann in einem der oben genannten Modi analysiert werden.

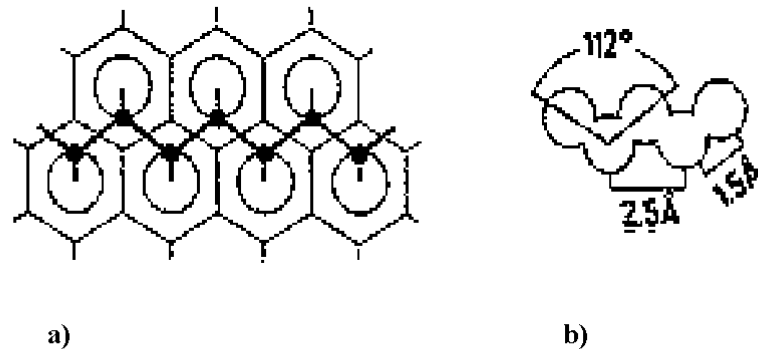


**Abb. 23** Schematische Darstellung des Rasterns einer Adsorbat-Monolage in Lösung.

Als Substrat eignen sich verschiedenste Materialien, z.B.  $\text{MoS}_2$ <sup>[118]</sup>,  $\text{WSe}_2$ <sup>[119]</sup> oder mit Gold bzw. Silber beschichteter Glimmer<sup>[120]</sup>. Weitere elektrisch leitende Oberflächen, die für die Untersuchung organischer Moleküle eingesetzt werden können, sind geschmolzene Gold-Kugeln<sup>[121]</sup>, Pt-C beschichtetes Glas<sup>[122]</sup> und verschiedene Einkristalle von Metallen oder Halbleitern<sup>[123]</sup>. Da sich diese Arbeit vor allem mit Alkylderivaten der Isophthal- und Terephthalsäure beschäftigt, wurde ausschließlich **hoch-orientiertes-pyrolytisches Graphit**<sup>[120;124;125]</sup> (**HOPG**) als Substrat für STM-Untersuchungen eingesetzt.

HOPG dient als bevorzugtes Substrat zur Adsorption von Alkylderivaten, da eine relativ gute Kommensurabilität zwischen den Konstanten der Graphitgitter und dem Abstand zur übernächsten Methylengruppe in der Alkylkette stattfindet. ( $a_0$  des Graphitgitters beträgt  $2.46 \text{ \AA}$ , der entsprechende Abstand übernächster C-Atome in der *all-trans*-Konformation der

Akylkette ist  $2.51 \text{ \AA}$ <sup>[109;126;127]</sup>). Die Organisation der Alkane ist meistens parallel zu einer der Graphithauptachsen und hat daher eine maximale attraktive Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat.

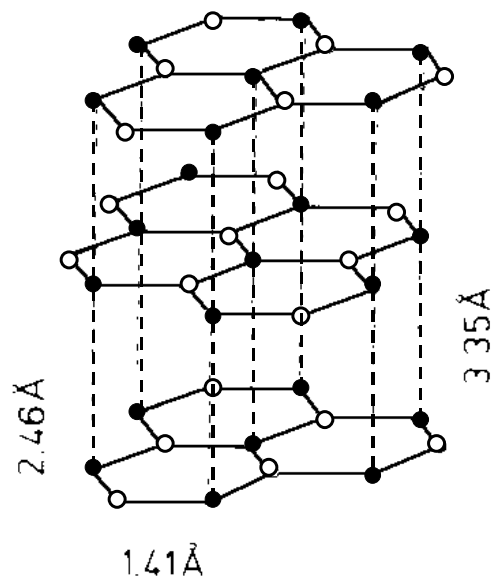


**Abb. 24.a** Darstellung der Alkylkette auf der Graphitoberfläche.

**Abb. 24.b** Schematische Darstellung der Alkylkette mit den entsprechenden Bindungsparametern.

Geringfügige Abweichungen der Graphitgitterkonstanten von der Identitätsperiode der Alkylketten summieren sich. Als Folge wird durch eine periodisch schwankende Abweichung der Position der Methylengruppen von der „Sollposition“ auf dem Graphitgitter eine periodische Schwingung des Bildkontrasts entlang der Alkylketten beobachtet.<sup>[109]</sup> Diese Muster werden als „interlamellare Moiré-Muster“ bezeichnet.

Dem Raster der Probe, geht eine Abbildung der unterliegenden HOPG-Oberfläche voraus. Die dabei gemessenen Gitterparameter werden als Referenz zur Bestimmung der unbekannt Parameter der Einheitszelle von der Adsorbat-Monolage benutzt. Bei der Abbildung der Graphitoberfläche werden nur 50% der C-Atome visualisiert<sup>[128]</sup>, d.h. jedes zweite in der hexagonalen Graphitstruktur. Eine Erklärung gibt die unterschiedliche elektronische Dichte an den Kohlenstoff-Atomen. Durch die Schichtstruktur des Graphits hat die Hälfte der C-Atome einen direkten Nachbarn in der unter ihr liegenden Schicht ( $\alpha$ -Position), während dies nicht auf die andere Hälfte zutrifft ( $\beta$ -Position) (Abbildung 25). Laut Berechnungen liegt die höchste elektronische Dichte (Fermi Level) an der  $\beta$ -Position vor, und daher wird auch nur diese abgebildet<sup>[129]</sup>.



**Abb. 25** Die Skizze zeigt eine Graphit-Schichtstruktur. Die schwarz gekennzeichneten Punkte entsprechen den Kohlenstoff-Atomen, die einen direkten Nachbarn in der darüber- oder der darunterliegenden Schicht haben. Die weiß gekennzeichneten Kohlenstoff-Atome haben dagegen keinen direkten Nachbarn.

Nachdem die Substrat-Oberfläche vermessen wurde, können unterschiedlich funktionalisierte Alkylketten aufgebracht und deren Ausrichtung zur Graphitoberfläche untersucht werden. Vergleicht man nun Monoschichten von homologen  $n$ -Alkanen und  $n$ -Alkoholen, so zeigen sich voneinander abweichende Anordnungen der Alkylketten zum Graphitsubstrat. Diese lassen sich im Fall der  $n$ -Alkohole auf zwei konkurrierende intermolekulare Wechselwirkungen, die Wasserstoffbrücken einerseits und die van-der-Waals-Kräfte andererseits, zurückführen. Die Summe dieser Wechselwirkungen erlaubt keine Kommensurabilität zum Graphitgitter, daher werden auch keine Moiré-Muster mehr im **STM**-Bild beobachtet. Dies bedeutet weiterhin, daß die Position der Achse der Alkylkette nicht parallel zu einer der Hauptachsen der Graphit-Einheitszelle ist<sup>[130]</sup>. Die Struktur der Monolage von  $n$ -Alkoholen erreichen auf den Substraten eine ausreichende Stabilität schon ab einer Kettenlänge von zwölf Gliedern, im Gegensatz zu reinen  $n$ -Alkanen, die hierfür achtzehn Glieder in der Alkylkette benötigen<sup>[131]</sup>. Weiterhin hat Cyr eine Reihe von endständig-substituierten Kohlenwasserstoffketten  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) auf Graphitoberflächen untersucht, um die Selbstorganisation dieser Moleküle und hauptsächlich den Kontrast der funktionellen Gruppen zu analysieren<sup>[130]</sup>. Die  $\text{NH}_2$ -,  $\text{SH}$ -,  $\text{Br}$ -,  $\text{I}$ -Gruppen zeigen ein helleres Signal in der Alkylkette als die  $\text{CH}_2$  Gruppen. Das bedeutet, daß die obengenannten Funktionen einen höheren Tunnelstrom leiten, als die aliphatischen

Methylgruppen. Die OH- und Cl- Substituenten erzeugen das gleiche Signal wie die Alkylketten. Eine empirische Abhängigkeit des Kontrastes mit der Polarisierbarkeit der Funktionalität kann erstellt werden <sup>[130]</sup>.

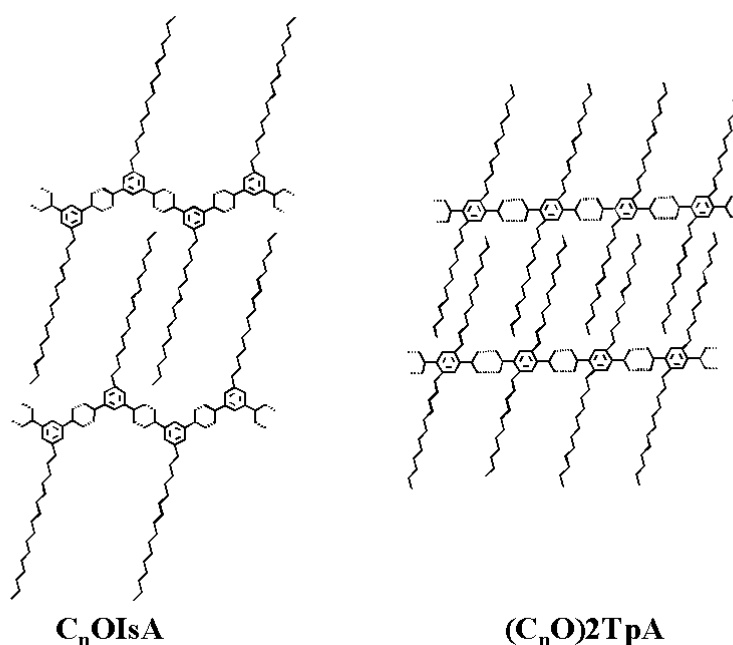
Die zu adsorbierenden Verbindungen werden als stark verdünnte Lösungen auf die Graphitoberfläche aufgetragen. Dabei bilden sich zwei-dimensionale Monoschichten aus, die auch als 2D-Kristalle bezeichnet werden. Defekte in der Monolage werden aufgrund des dynamischen Austausches der adsorbierten Moleküle mit denen sich in Lösung befindlichen Molekülen ausgeglichen (Ostwaldreifung)<sup>[132]</sup>. In mehreren Fällen wurde mittels STM eine 2D-Überstruktur visualisiert, die isostrukturell zu einer im Kristall vorkommenden Ebene ist. Diese deckungsgleiche 2D- bzw. 3D-Organisation der Moleküle steht im Einklang mit der postulierten Aussage *Kitaigorodsky* über das „Aufbauprinzip“ eines Kristalls (s. S. 6, Kapitel I)<sup>[29]</sup>.

STM-Untersuchungen kommen in der heutigen Zeit in vielen Bereichen wie z.B. Visualisierung von Einzelmolekülen, Polymeren bis hin zu hoch komplizierten organischen Verbindungen zur Anwendung. Man erhält ein hochaufgelöstes Bild über die Anordnung der Moleküle in 2D. Bei dieser Art von Untersuchung findet nicht nur eine Organisation durch Wechselwirkungen zwischen Moleküle zu Molekül statt, sondern auch durch Wechselwirkungen von Molekülen und Substrat. Dies ist ein entscheidender Nachteil z.B. im Vergleich mit Röntgenbeugungs-Messungen von Einkristallen. Der Vorteil des STM besteht in der Möglichkeit von jedem einzelnen Molekül aus der Adsorbat-Monolage ein individuelles Bild aufzeichnen zu können. Bei Röntgenbeugungs-Messungen ist dies nicht der Fall, da sie eine durchschnittliche und periodische Position der Atome in 3 Dimensionen aufzeigen.

## II. Überstrukturen der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure in 2D und 3D

### Motivation

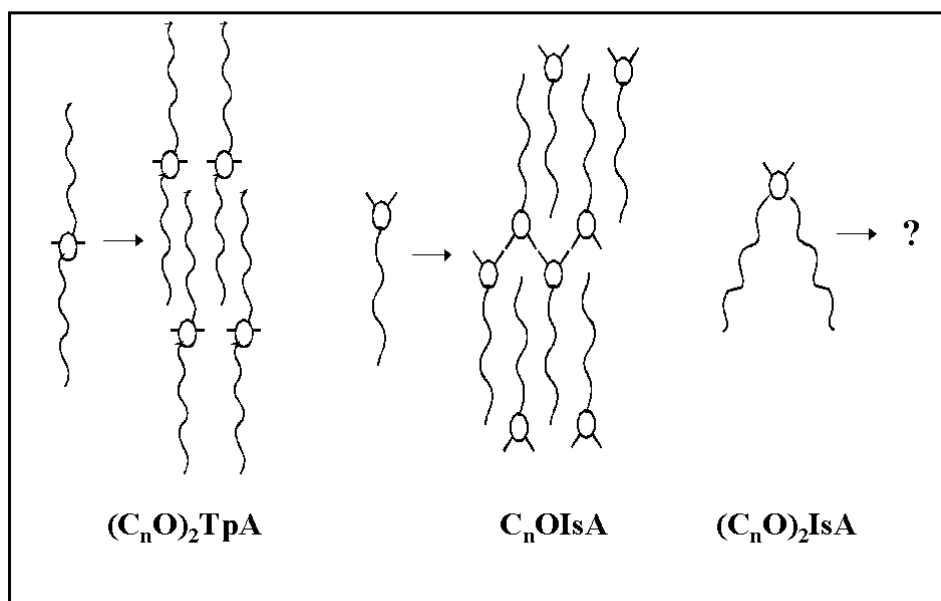
In unserem Arbeitskreis wurden die Überstrukturen der Isophthalsäure und ihrer 5-*n*-Alkoxyderivate ( $C_n$ OIsA-Derivate) im Kristall, in der 2D-Adsorbat-Monolage und in Lösung erforscht<sup>[65]</sup>. Ähnliche Untersuchungen erfolgten an der Terephthalsäure und deren 2,5-Di-*n*-alkoxyderivaten ( $(C_nO)_2$ TpA-Derivate)<sup>[67]</sup>. Der Unterschied zwischen den beiden Molekülen besteht in der H-Brückengeometrie im Kristall. Die Isophthalsäure bildet ein gewinkeltes und die Terephthalsäure ein lineares H-Brücken-Bindungsmotiv. Auf Grund der Symmetrie der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure ist ein Molekül am Aufbau von zwei Lamellen in der Schichtstruktur beteiligt, in der sich jeweils eine Alkoxykette befindet. Die 5-*n*-Alkoxyisophthalsäurederivate können sich im Gegensatz zu den Terephthalsäurederivaten  $(C_nO)_2$ TpA wegen ihrer einzigen Alkoxykette nur in einer Schicht anordnen. In Abbildung 26 sind die Schichtstrukturen der beiden Moleküle im Kristall abgebildet.



**Abb. 26** Links die Kristallstruktur der  $C_{16}$ OIsA (5-*n*-Hexadecyloxyisophthalsäure) und rechts die der  $(C_{12}O)_2$ TpA (2,5-Di-*n*-dodecyloxyterephthalsäure).

Diese beiden lamellaren Strukturen sind durch eine Nanophasenseparation der polaren und apolaren Segmente gekennzeichnet. Die Alkoxyketten sind dabei komplett interdigitiert, und eine Lamelle ist durch zwei benachbarte Reihen von Säuremolekülen begrenzt. Ab einer Alkoxykettenlänge von 12 Kohlenstoffeinheiten ( $n \geq 12$ ) zeigen die Systeme in ihrem Phasenverhalten eine Mesophase, in der Regel vom Typ smektisch A<sup>[65;67]</sup>.

Wie schon erwähnt, resultiert das unterschiedliche Packungsverhalten beider Verbindungen aus ihrer unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Bindungsgeometrie und der Anzahl der Alkoxyketten. 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure ((C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>OISA)-Derivate stellen in diesem Zusammenhang attraktive neuartige Zielverbindungen dar, da sie beide für das Packungsverhalten wesentliche Strukturelemente vereinen. Mit der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure behält man die gewinkelte Wasserstoffbrücken-Bindungsstruktur der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure (C<sub>n</sub>OIsA) bei, die jedoch zwei Alkoxyketten analog zur 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure enthält. Bei der Betrachtung der Organisation der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure ((C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>TpA) im Kristall verhalten sich die aromatischen Dicarbonsäuresegmente genau nach der von *Desiraju*<sup>[133]</sup> beschriebenen Theorie über wasserstoffbrückengebundene Synthone. Durch die Symmetrie dieser beiden Moleküle sind die Alkoxyketten so positioniert, daß eine lamellare Struktur vorausgesagt werden kann. Dies gilt nicht mehr für die 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure. Eine Prognose über die Organisation dieses Moleküls im Kristall ist schwer im Voraus zu erstellen. Aufgrund seiner Symmetrie scheint dieses Molekül nicht mehr in der Lage zu sein, eine interdigitierte Schichtstruktur aufzubauen (Abbildung 27).

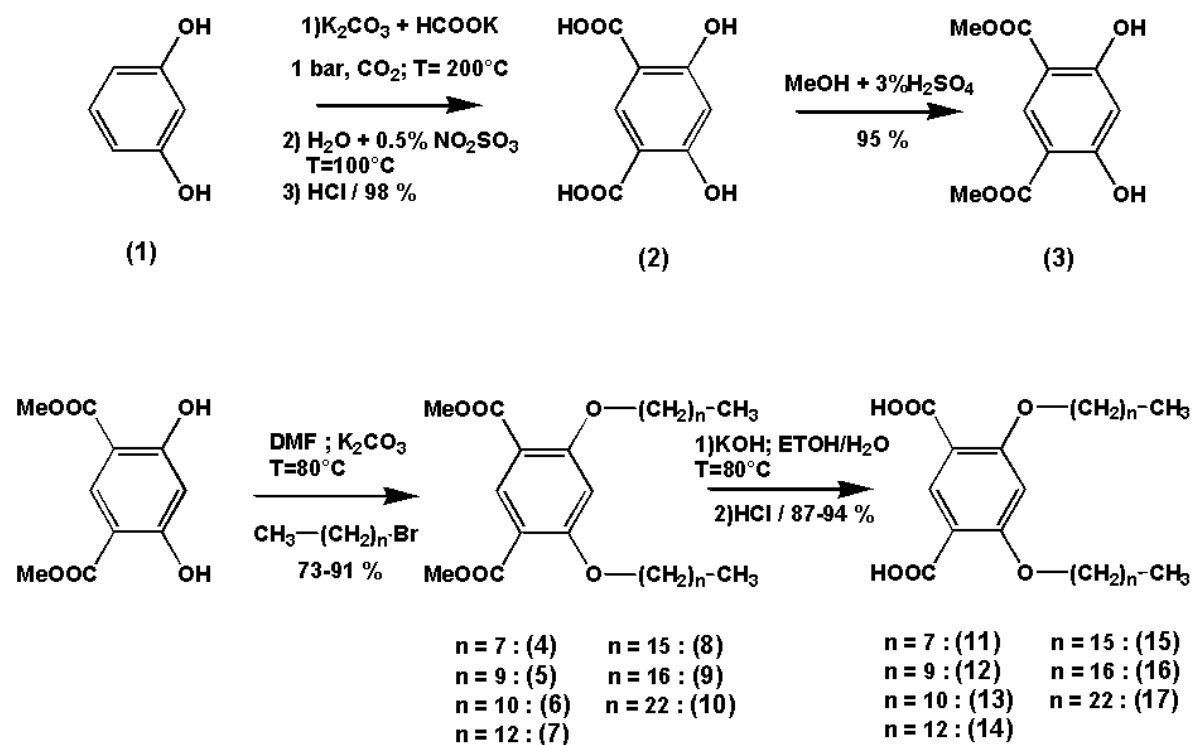


**Abb. 27** Eine Schichtstruktur ist für die 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Gegensatz zur 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure nur schwer vorhersagbar.

In den folgenden Kapiteln wird die Überstruktur der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren ((C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>IsA) ermittelt. Es erfolgen weiterhin Untersuchungen, in denen 3D-Kristalle durch Röntgenbeugung und Röntgenpulverdiffraktometrie sowie 2D-Kristalle rastertunnelmikroskopisch analysiert werden. Das Phasenverhalten der Isophthalsäuren wird mittels DSC untersucht.

#### Darstellung der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure (C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>IsA, (11-17)

Zur Darstellung der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure (11-17) muß zuvor die 4,6-Dihydroxyisophthalsäure (2) synthetisiert werden. Diese wird aus Resorcin (1) durch *Kolbe-Schmitt*-Reaktion hergestellt<sup>[134]</sup>. Die Carbonsäuren von (3) werden durch Veresterung geschützt, und anschließend wird die Alkylierung mit den entsprechenden *n*-Alkylbromiden durchgeführt. Eine *Claisen*-Variante der *Williamson*-Ethersynthese<sup>[135]</sup> ist für die Phenolkupplung verwendet worden. Die nachfolgende Verseifung der Diester (4-10) ergibt das erwünschte (C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>OIsA (11-17) wie es in der Abbildung 28 dargestellt ist.

Abb. 28 Darstellung der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren 11-17

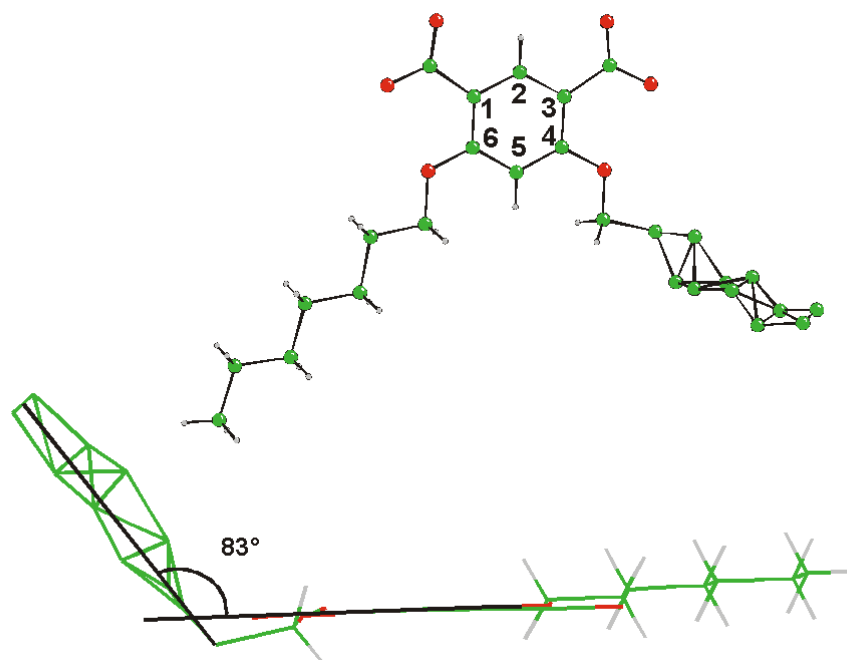
## II.1. Überstrukturen der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Kristall

Bei sämtlichen Untersuchungen der Selbstorganisation von Molekülen durch Wasserstoffbrückenbindung im Kristall wurde der Starke Einfluß des sterischen Anspruchs unterschiedlicher Substituenten auf die Anordnung der Moleküle beobachtet<sup>[58-62]</sup>. In der Vorarbeit (Kapt. I.4) zeigte *Moessner* den Zusammenhang der Alkoxykettenlänge in Position 5 der Isophthalsäure ( $\text{C}_n\text{OIsA}$ ) mit der Form der Selbstorganisation. Bei kurzen und langen Alkoxyketten von  $\text{C}_n\text{OIsA}$ -Molekülen ( $n < 6$ ,  $n > 10$ ) ist eine lamellare Struktur vorhanden, bei mittellangen Alkoxyketten ( $6 \leq n \leq 10$ ) ist hingegen eine cyclische Struktur zu beobachten<sup>[64;65]</sup>. In dieser Arbeit werden eine Reihe von  $(\text{C}_n\text{O})_2\text{IsA}$ -Molekülen (11-14) mit unterschiedlichen Alkoxykettenlängen im Kristall analysiert, um deren Einfluß auf die Selbstorganisation der Moleküle systematisch zu untersuchen. Nachfolgend werden die gefundenen Kristallstrukturen im einzelnen beschrieben und der Einfluß der unterschiedlichen Molekülstrukturelemente auf die Selbstorganisation interpretiert.

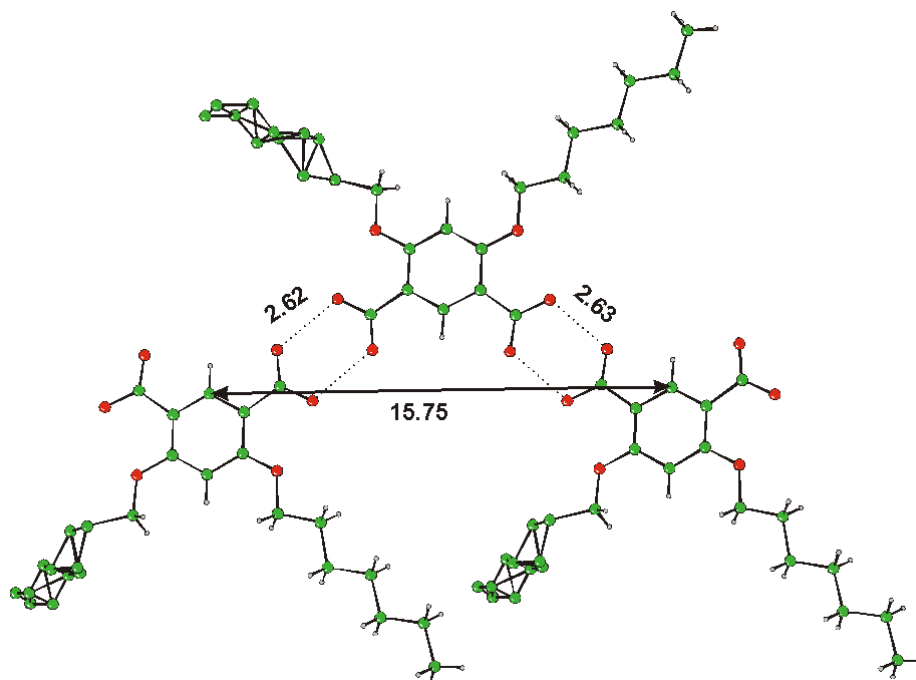
### II.1.1 Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure ( $C_7O$ )<sub>2</sub>IsA

Die Einkristalle der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure (( $C_7O$ )<sub>2</sub>IsA, **11**) wurden durch Verdampfung des Lösungsmittels aus einer Lösung von ca. 50 mg ( $C_7O$ )<sub>2</sub>IsA in 2 ml THF hergestellt. Die Verdampfung wurde in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur durchgeführt. So konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Einkristalle weisen ein monoklines Gitter auf. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, und die Raumgruppe entspricht  $P2_1/n$ . Die Zellparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. Weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgeführt.

Die Konformation eines ( $C_7O$ )<sub>2</sub>IsA-Moleküls, die im Kristall beobachtet wird, ist in Abbildung 29 dargestellt. Eine der beiden Alkoxyketten ist fehlgeordnet, die andere besitzt eine perfekte *all-trans* Konformation. Abbildung 30 zeigt eine Projektion der Struktur der ( $C_7O$ )<sub>2</sub>IsA senkrecht zur Ebene der aromatischen Ringe. Auch hier bilden die Kopfgruppen der Moleküle eine wasserstoffbrückengebundene Kette. Sie ist identisch mit der des Stammmoleküls Isophthalsäure und der der  $C_nO$ IsA. Die aromatischen Ringe sind vollkommen planar und liegen in der selben Ebene wie die Carboxygruppen. Der Abstand des Sauerstoffs von zwei aneinander gelagerten Isophthalsäuren entspricht dem einer typischen Wasserstoffbrücke von 2.62 und 2.63 Å. Der Abstand zwischen zwei kristallographisch identischen Säuremolekülen eines wasserstoffbrückengebundenen Stranges (Identitätsperiode) beträgt 15.75 Å.

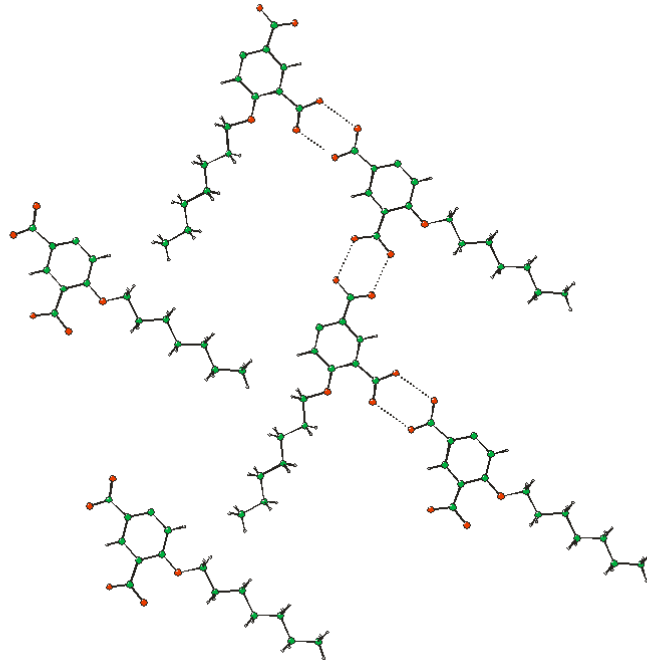


**Abb. 29** Molekulare Struktur der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure (**11**) im Kristall. Die Projektion im oberen Bereich ist senkrecht, im unteren Bereich parallel zur Aromatenebene.



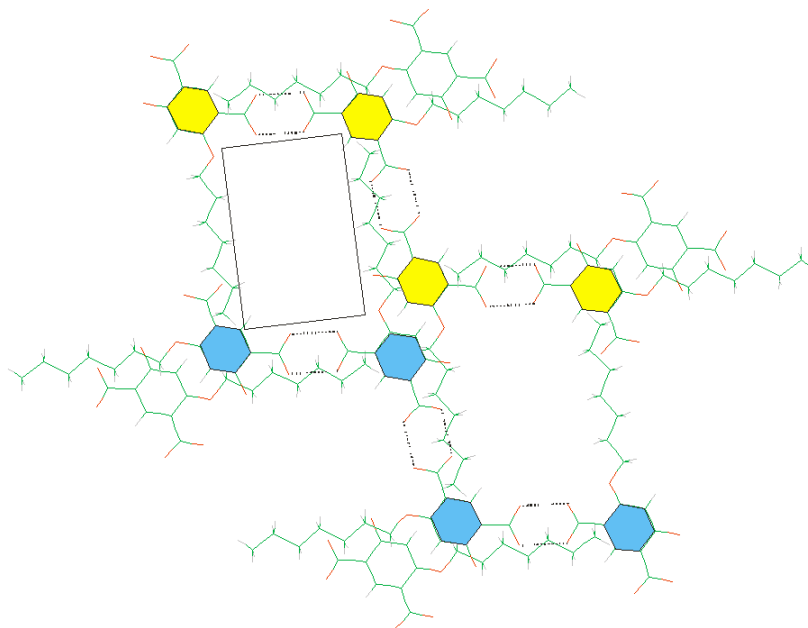
**Abb. 30** Darstellung der wasserstoffbrückengebundenen Kettenstruktur der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure (**11**) im Kristall (die Abstände sind in Å angegeben).

Die Alkoxykette, die sich an Position 6 (**6-Heptyloxykette**) des Benzol-Rings befindet (Abbildung 29), liegt in der Ebene der aromatischen Ringe und bildet somit eine fast perfekt planare Schicht (Abbildung 31). Im Gegensatz zu den  $C_nOIsA$  mit  $n \geq 12$ <sup>[65]</sup> verzahnen die Seitenketten aus zwei benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Strängen nicht ineinander. An Stelle der Interdigitation bilden sie eine Art „Herringbone-Struktur“. In dieser Anordnung der Moleküle besteht immer noch eine Nanophasenseparation zwischen den hydrophilen und hydrophoben Segmenten innerhalb einer Schicht, vergleichbar mit den  $C_nOIsA$ .



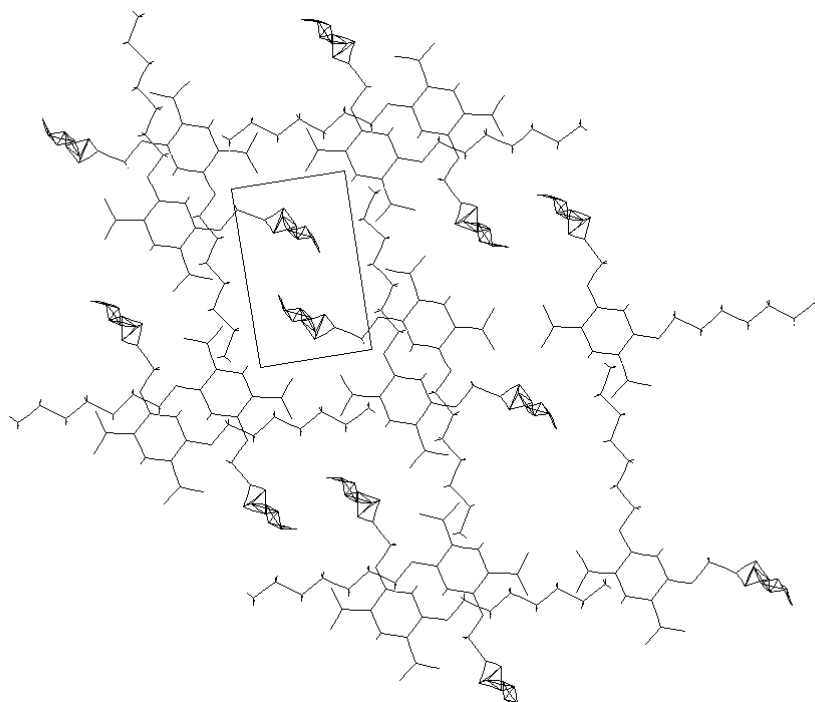
**Abb. 31** Kristallstruktur von 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure (**11**) in der Projektionsebene [1, 0, 0] (die Alkoxyketten an der Position 4 wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen).

In Abbildung 32 sind zwei übereinanderliegende wasserstoffbrückengebundene Aromatenebenen in der Projektion [1, 0, 0] dargestellt. Es ist eindeutig ersichtlich, daß die beiden Aromatenebenen nicht deckungsgleich sind. Demnach sind die H-Brückenstränge stark gegeneinander verschoben und bilden gleichzeitig große freie Räume, die in der Abbildung als Vierecke markiert sind.

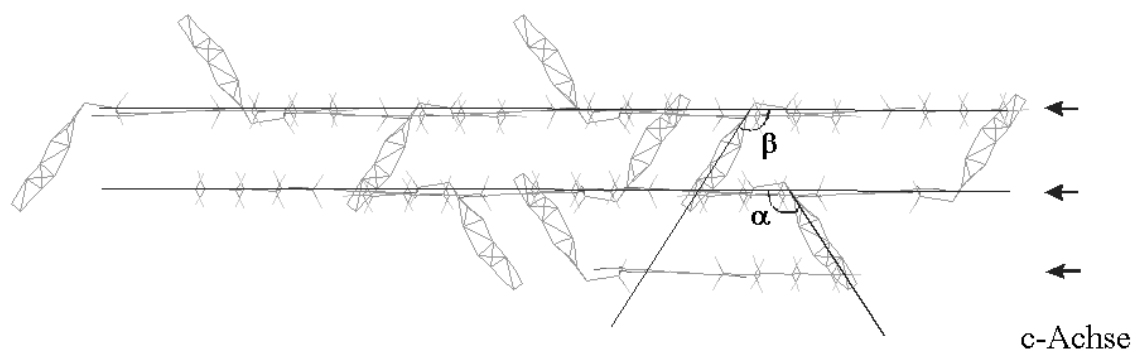


**Abb. 32** Darstellung von zwei übereinanderliegende wasserstoffbrückengebundene Aromatenebenen. Auch hier wurden die Alkoxyketten der Position 4 weggelassen.

Die Alkoxyketten der Position 4 (**4-Heptyloxykette**) liegen nicht mit dem Rest des Moleküls in einer Ebene, sondern bilden einen Diederwinkel von ca.  $83^\circ$  zum Benzol-Ring (Abbildung 29). Diese 4-Heptyloxyketten organisieren sich zwischen den Ebenen der wasserstoffbrückengebundenen Ketten (Abbildung 33). Wie oben erwähnt, bilden zwei übereinander liegende wasserstoffbrückengebundene Ebenen mit ihren voll ausgedehnten 6-Heptyloxyketten große freie Räume. Diese Räume werden von zwei, aus zwei verschiedenen Isophthalsäuren stammenden 4-Heptyloxyketten besetzt, die wiederum in angrenzenden Ebenen liegen. Innerhalb von zwei wasserstoffbrückengebundenen Ebenen sind die Richtungen der 4-Heptyloxykette-Hauptachsen parallel zueinander. Sie bilden einen Winkel von ca.  $\alpha = 60^\circ$  mit der oberen Aromatenebene. In der nächsten Schicht ist der Winkel komplementär bzw.  $\beta = 120^\circ$  und diese Änderung der Richtung der 4-Heptyloxyketten wiederholt sich fortlaufend entlang der *c*-Achse des Kristalls (Abbildung 34). Die Fehlordnung der 4-Heptyloxyketten ist wahrscheinlich verursacht durch die großen Freiräume, die sie zur Verfügung haben.



**Abb. 33** Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure in (**11**) der Projektion [1, 0, 0].



**Abb. 34** Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-heptyloxyisophthalsäure (**11**) in der [0, 0, 1] Projektion (die Alkoxykette an der Position 6 wurde aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen).

Während die parallelen wasserstoffbrückegebundenen Ketten Ebenen definieren und damit ein zweidimensionales Strukturelement darstellen, führt die Packung der Alkoxyketten zu einem dreidimensionalen Phänomen. Die 6-Heptyloxyketten organisieren sich mit den wasserstoffbrückegebundenen Aromaten in einer Ebene und stabilisieren diese Schichtstruktur, indem sie den Raum zwischen den wasserstoffbrückegebundenen Ketten in Form einer Herringbone-Struktur besetzen. Die dritte Dimension wird von den 4-Heptyloxykette stabilisiert, indem sie den freien Raum zwischen den Aromatenebenen ausfüllen.

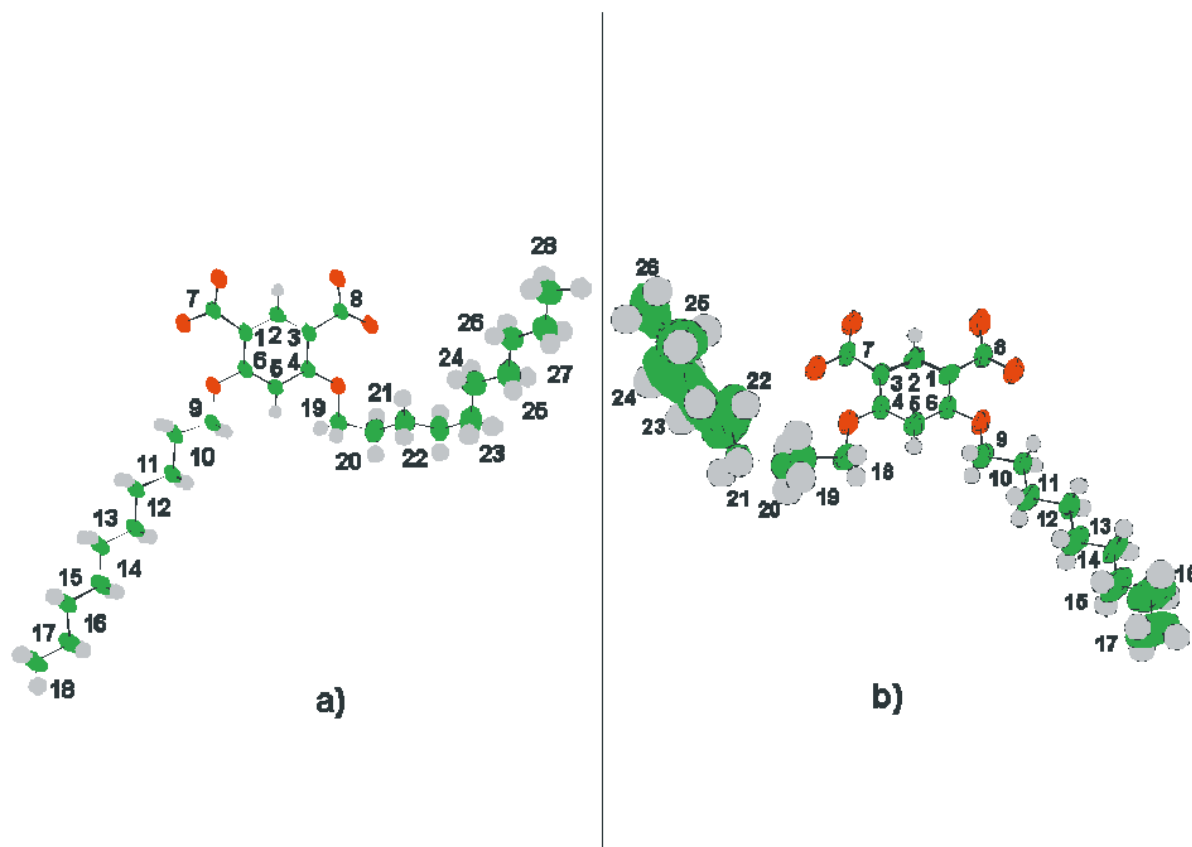
### II.1.2 Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-nonyloxyisophthalsäure und 4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (C<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>IsA und (C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA

Die Einkristalle der (C<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>IsA und (C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA wurden nach dem gleichen Verfahren, wie bereits für die (C<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>IsA beschrieben, hergestellt. Auch hier erfolgt die Kristallisation

durch Verdampfung bei Raumtemperatur aus einem offenen NMR-Röhrchen. Die Alkoxykette ist um zwei bzw. drei Kohlenstoffeinheiten länger als die der **(C<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>IsA**.

Die Konformationen der Moleküle im Kristall ähneln auf den ersten Blick denen der **(C<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>IsA** (Abbildung 35). Bei genauer Betrachtung der 4-Alkoxykette ist jedoch, im Gegensatz zur **(C<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>IsA**, keine Fehlordnung erkennbar. Bei **(C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA** ist die Konformation entlang dieser aliphatischen Kette streng definiert. Sie besitzt sowohl zwischen den Kohlenstoffatomen C<sub>19</sub>-C<sub>20</sub>, als auch C<sub>22</sub>-C<sub>23</sub> eine *gauche*-Konformation. Dies verursacht einen Knick in der Ausrichtung der aliphatischen Kette (Abbildung 35.a). Die gleiche Konformation ist bei **(C<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>IsA** zu beobachten. Die *gauche*-Verknüpfung befindet sich in diesem Fall zwischen den Kohlenstoffatomen C<sub>18</sub>-C<sub>19</sub> und C<sub>20</sub>-C<sub>21</sub>. Aus Abbildung 35.b ist ersichtlich, daß die 4-Nonyloxykette keine definierte Konformation besitzt. Die starken thermischen Schwingungen innerhalb der Alkoxyketten werden bei einer optischen Darstellung der Atome anhand von Ellipsen besonders deutlich. Diese hohe thermische Bewegung in der 4-Nonyloxykette verursacht eine hohe Mobilität der letzten fünf Kohlenstoffatome. Hieraus resultiert ein großer Abstand zwischen C<sub>20</sub> und C<sub>21</sub>, der 1.76 Å beträgt.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Organisation der **(C<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>IsA** und **(C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA** im Kristall identisch ist, wobei es lediglich geringe Abweichungen in der Konformation der 4-Alkoxykette gibt. In dieser Arbeit wird deswegen nur die Kristallstruktur von **(C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA** dargestellt. Die entsprechenden Werte der **(C<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>IsA** sind zusätzlich in Klammern angefügt.

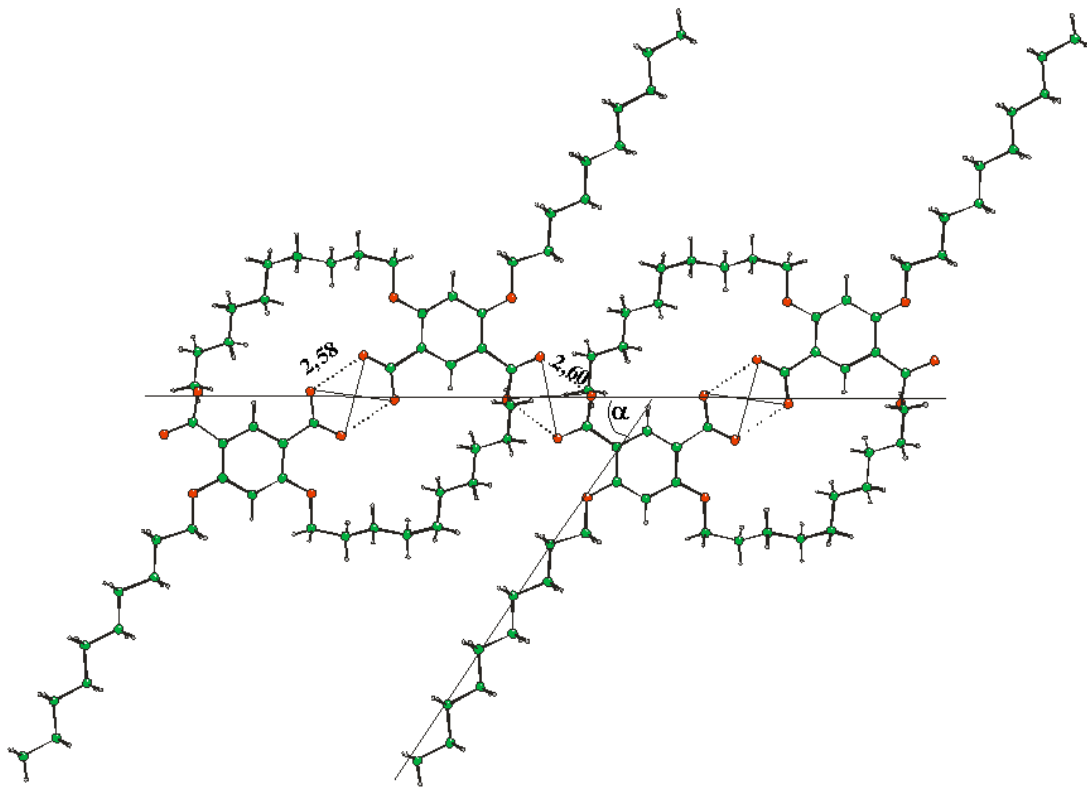


**Abb. 35.a** Molekulare Struktur der 4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (**13**) im Kristall.

**Abb. 35.b** Molekulare Struktur der 4,6-Di-*n*-nonyloxyisophthalsäure (**12**) im Kristall. (Die Darstellung der Atome durch Ellipsen verdeutlicht die thermische Schwingungen im Kristall).

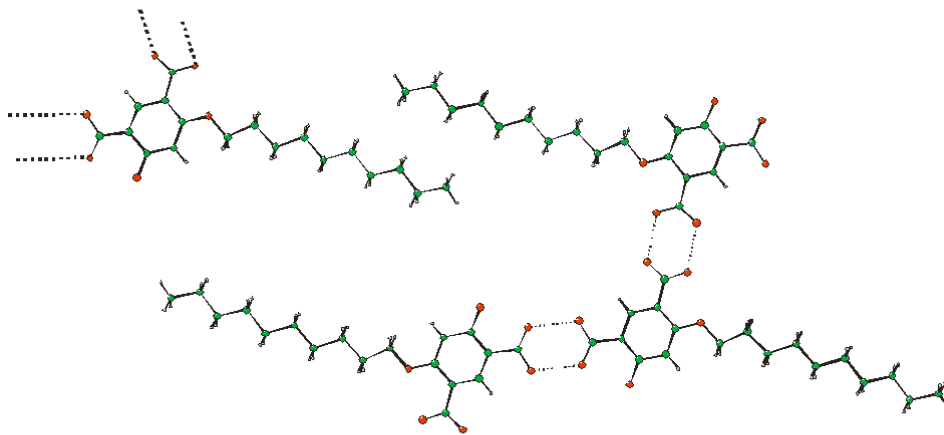
Die Einkristalle weisen im Gegensatz zu  $(C_7O)_2IsA$  eine trikline Gitterstruktur auf. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Das einzige Symmetrieelement ist ein Inversionszentrum, das im Zentrum des Dimer-Motivs der Carboxy-Gruppen liegt. Somit entspricht die Struktur der Raumgruppe P-1. Dies ist typisch für die Mehrzahl der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren oder 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren und ihrer Derivate<sup>[64;67;136]</sup>. Die Zellparameter sind in der Tabelle 1 aufgelistet, und weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgeführt.

Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, weist die Struktur wieder das gleiche wasserstoffbrückegebundene Kettenmuster wie  $(C_7O)_2IsA$  und das des Stammmolekül Isophthalsäure auf. Die aromatischen Ringe bilden eine Ebene (**Aromatenebene**). Der Abstand des Sauerstoffs von zwei aneinander gelagerten Isophthalsäuren entspricht dem einer Wasserstoffbrücke von 2.58 Å und 2.60 Å (2.56 Å und 2.57 Å). Der Abstand zwischen zwei kristallographisch identischen Säuremolekülen eines wasserstoffbrückegebundenen Stranges (Identitätsperiode) beträgt 15.94 Å (15.90Å).



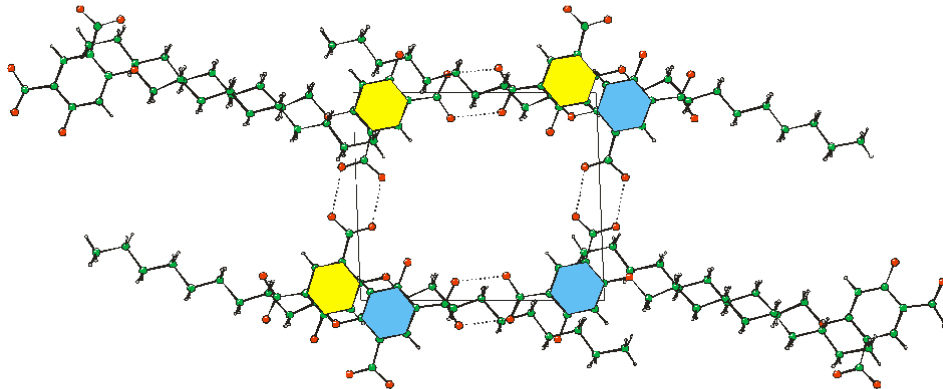
**Abb. 36** Kristallstruktur der 2,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (**13**). Die Projektionsebene ist senkrecht zur Aromatenebene.

In der Abbildung 37 ist die Kristallstruktur der  $(C_{10}O)_2IsA$  zu sehen. Die Alkoxykette an der Position 4 wurde aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen. Diese Kristallstruktur ähnelt der  $C_nOIsA$  mit  $n \geq 12$ <sup>[64]</sup>. Die 6-Decyloxyketten liegen in der Aromatenebene und bilden somit eine zweidimensionale Anordnung. Die Hauptachse der 6-Decyloxykette bildet einen Winkel von ca.  $\alpha = 57^\circ$  ( $\alpha = 52^\circ$ ) mit dem H-Brückenstrang und zeigt alternierend in entgegengesetzte Richtungen.

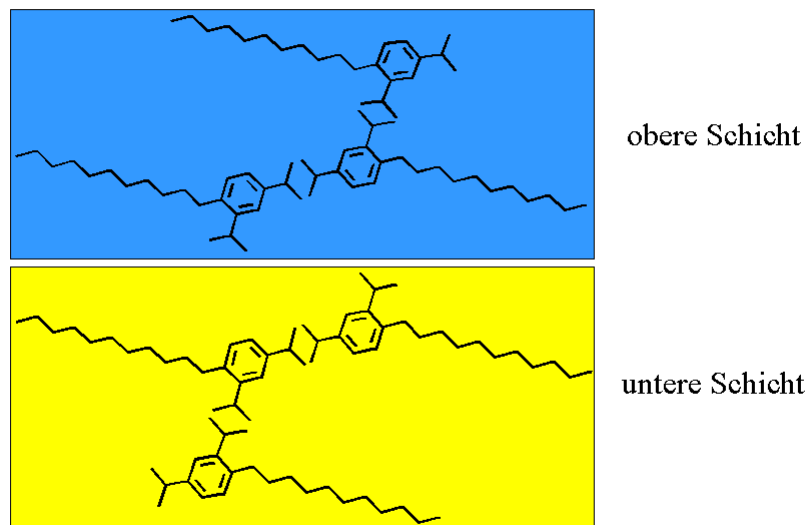


**Abb. 37** Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (**13**) (die Alkoxykette an Position 4 wurde weggelassen).

Um eine hohe Dichte der H-Brückenstränge in einer Ebene zu erreichen, müßte der zwischen den 6-Decyloxyketten liegende Freiraum von einer Alkoxykette des benachbarten Stranges vollständig ausgefüllt werden. Aus Abbildung 37 wird ersichtlich, daß dies nicht der Fall ist. Hieraus resultierend erweist sich die Packung der 6-Decyloxyketten als ein dreidimensionales Phänomen. In Abbildung 38.a sind zwei überlagerte Aromatenebenen dargestellt. Die obere Schicht besitzt eine identische Struktur wie die untere, ist jedoch durch die Symmetrieoperation der Raumgruppe P-1 zentrosymmetrisch. Zur Verdeutlichung werden die zwei Aromatenebenen in Abbildung 38.a vergrößert in der Abbildung 38.b schematisch einzeln dargestellt.



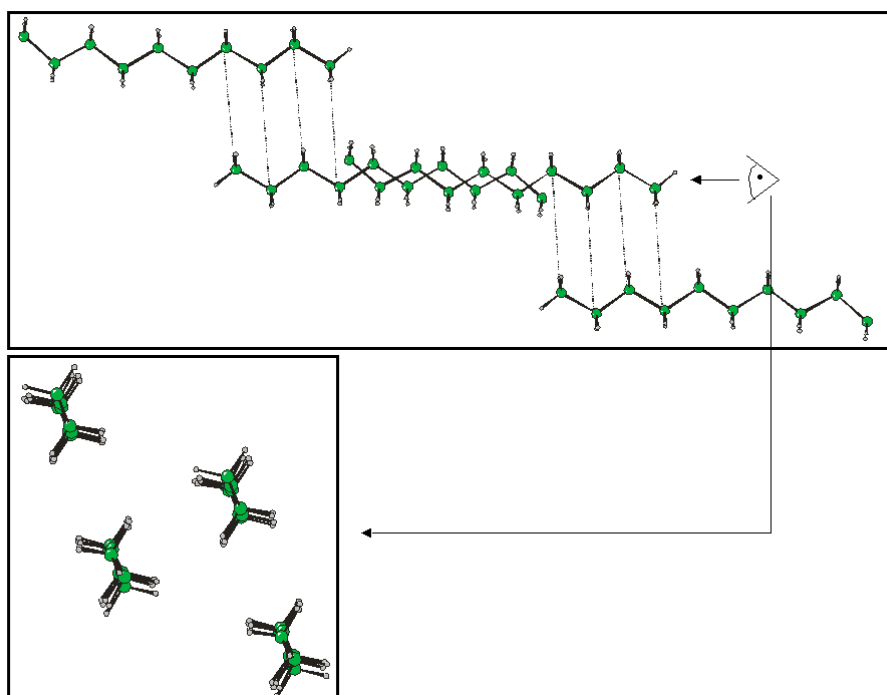
**Abb. 38.a** Darstellung von zwei übereinanderliegenden Aromatenebenen, wie sie im Kristall beobachtet werden (die Alkoxykette an Position 4 wurde weggelassen)



**Abb. 38.b** Schematische Abbildung von zwei übereinander liegenden Schichten (die Alkoxykette an Position 4 wurde weggelassen)

Beim Betrachten der Schichten beider Ebenen wird ersichtlich, daß sich die Alkoxyketten einer Ebene genau in die Freiräume der nächsten Ebene einbringen. Durch Stapelung der zentrosymmetrischen Schichten werden die Freiräume durch die Alkoxyketten

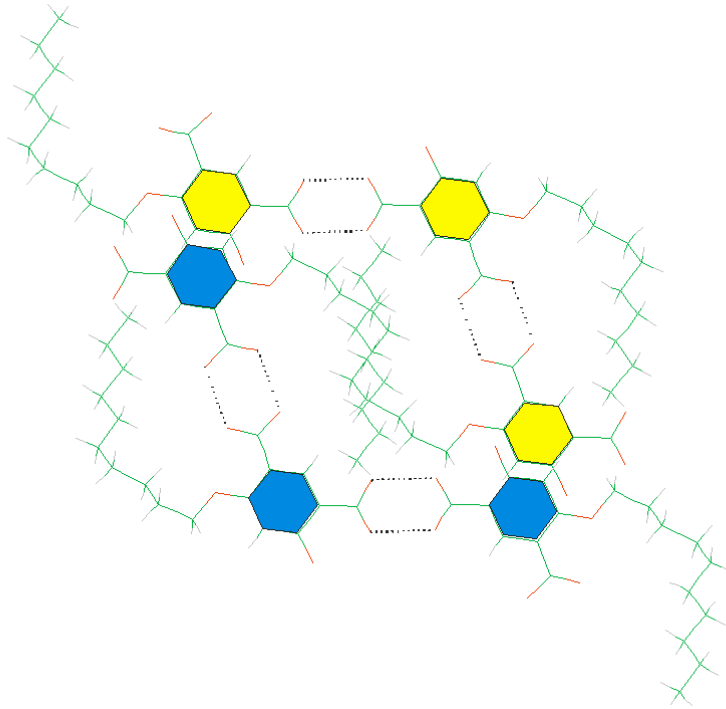
in allen drei Dimensionen besetzt. Die Wechselwirkung der 6-Decyloxyketten untereinander und deren Packungsverhalten im Kristall ist in Abbildung 39 dargestellt.



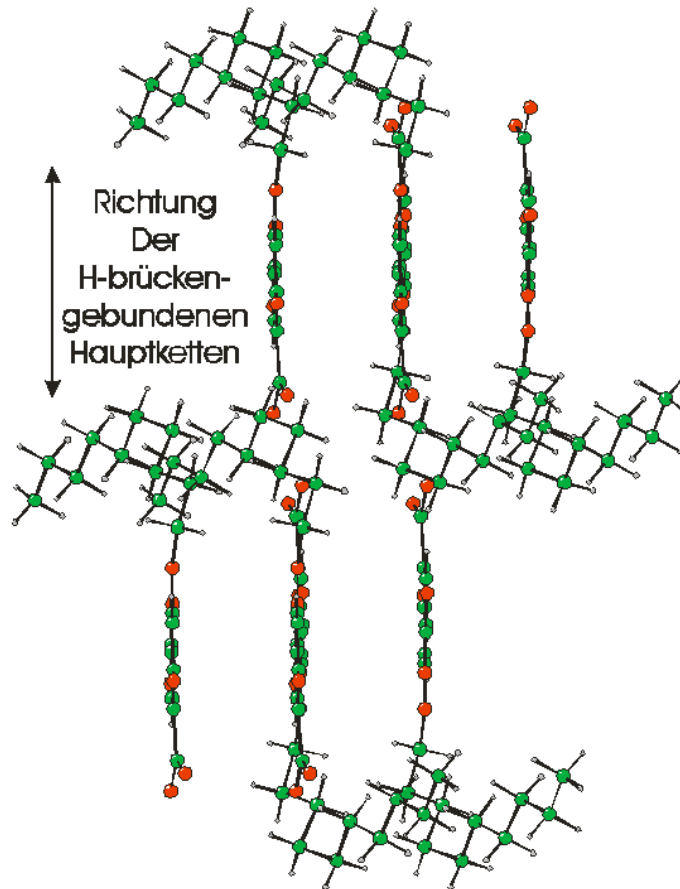
**Abb. 39** (Oben) Packungsverhalten der Alkoxykette an Position 6 der Isophthalsäure im Kristall. (Unten) Ansicht entlang der 6-Alkoxykette.

In Abbildung 39 ist eine parallele Anordnung der 6-Decyloxyketten zu erkennen, die jedoch gegeneinander verschoben sind. Durch diese Verschiebung haben nur wenige Kohlenstoffe einer Alkoxykette genügend Abstand zu den Kohlenstoffzentren benachbarter Alkoxyketten, um van-der-Waals-Wechselwirkungen zu ermöglichen. Lediglich vier von zehn Kohlenstoffatomen einer Kette besitzen eine aliphatische van-der-Waals-Wechselwirkung mit einer direkt benachbarten Alkoxykette. Die Disposition zwischen den Alkoxyketten ermöglicht keine gemeinsame Schnittfläche zur Erstellung einer Subzelle.

In Abbildung 38 wurde gezeigt, wie die 6-Decyloxyketten den Raum zwischen den wasserstoffbrückengebundenen Ketten besetzen. Es wurde ebenso deutlich, daß durch die Zentrosymmetrie freie Domänen ausgebildet werden, die sich zwischen den wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäureketten befinden. Die 4-Decyloxyketten füllen diese Zwischenräume (Abbildung.40). In Abbildung 41 wird die gleiche Struktur in einer anderen Perspektive gezeigt. Die 4-Decyloxyketten sind zwischen zwei Aromatenebenen zu erkennen.

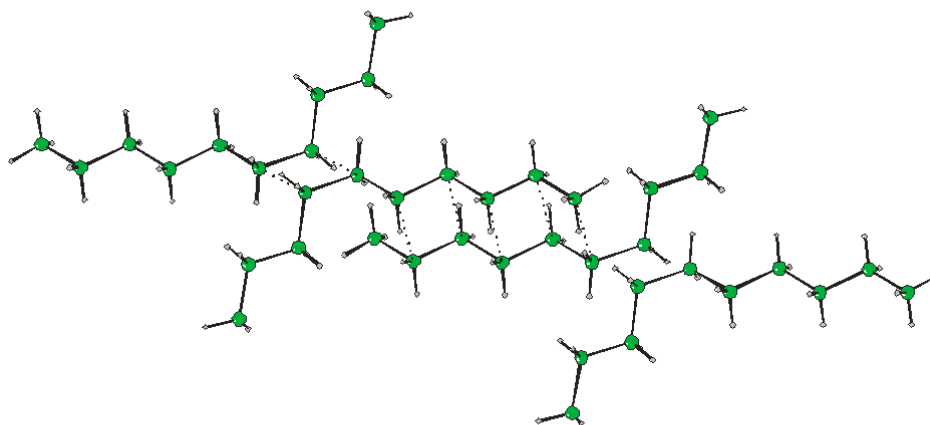


**Abb. 40** Kristallstruktur von 4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (13). Die Projektion ist senkrecht zur Aromatenebene (die Alkoxykette an Position 6 wurde weggelassen)

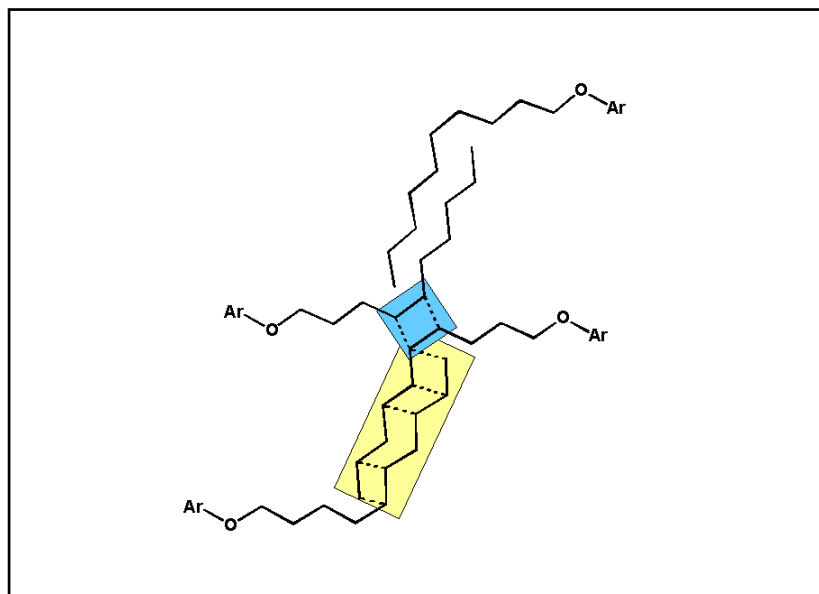


**Abb. 41.** Kristallstruktur von  $(C_{10}O)_2IsA$ , in der Projektion der Aromatenebene (die Alkoxykette an Position 6 wurde weggelassen).

Wie schon oben erwähnt, besitzen die 4-Decyloxyketten zwei *gauche*-Zentren in der aliphatischen Kette. Das erste Zentrum befindet sich unmittelbar hinter dem Sauerstoff, und verursacht einen Diederwinkel der 4-Decyloxyketten mit dem Rest des Moleküls von  $117^\circ$  ( $109^\circ$ ). Die zweite *gauche*-Konformation befindet sich in der Alkoxykette an Position  $C_{22}$ - $C_{23}$  ( $C_{20}$ - $C_{21}$ ) und verursacht einen Knick, dessen Winkel  $54^\circ$  ( $72^\circ$ ) beträgt. Dies führt, ebenso wie bei den  $(C_7O)_2IsA$ , zu einem Austreten aus der Ebene, die von den wasserstoffgebundenen Aromaten und den 6-Decyloxyketten gebildet werden. Insofern wird eine zweite separate apolare Domäne ausgebildet, die sich zwischen den H-Brückensträngen befindet. Die Organisation-Struktur der 4-Decyloxyketten basiert sich auf einem Verzahnungsprinzip. Die Abbildung 42 läßt erkennen, daß zwei 4-Decyloxyketten durch zwei übereinander liegende Isophthalsäuren eine Wechselwirkung zueinander haben, indem sich die äußeren *all-trans* Segmente von  $C_{23}$  bis  $C_{28}$  ( $C_{21}$  bis  $C_{26}$ ) verzahnen. Durch diese Organisation bilden die 4-Decyloxyketten eine Art Dimer, welches ebenfalls durch van-der-Waals-Wechselwirkung stabilisiert wird. Abbildung 42 zeigt eine schematische Darstellung des Packungsverhaltens der 4-Decyloxyketten.



**Abb. 42** Kristallstruktur der Alkoxyketten in Position 4 der Isophthalsäure zwischen zwei H-Brückensträngen



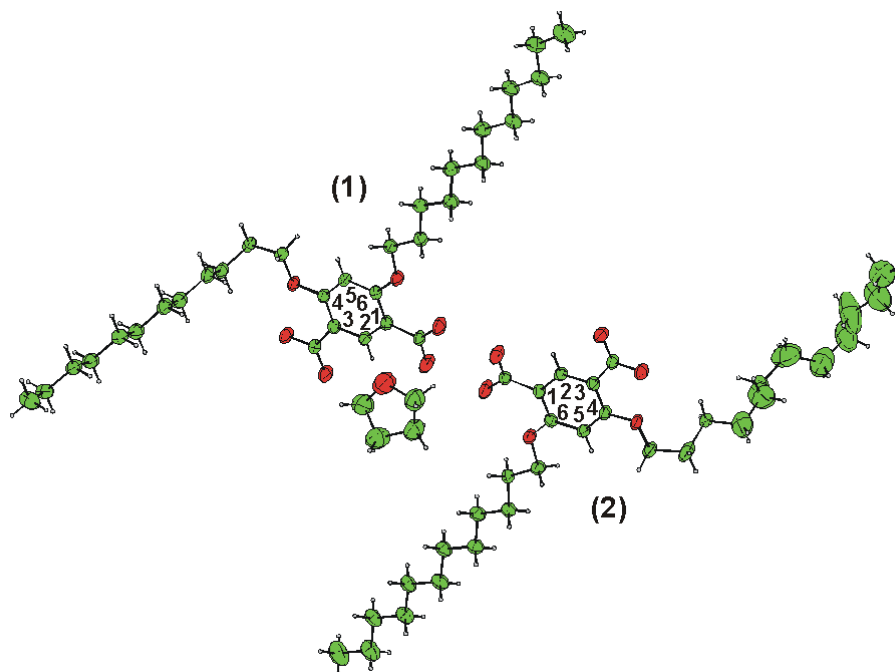
**Abb. 43** Schematische Darstellung der kristallinen Organisation der Alkoxyketten in Position 4 der Isophthalsäure und deren Wechselwirkungen. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen von zwei Alkoxyketten, die aus übereinander liegenden H-Brückensträngen stammen und ein Dimer bilden, sind gelb hervorgehoben. Die Wechselwirkung von zwei nebeneinander liegenden Dimeren ist blau markiert.

### II.1.3 Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalsäure ( $C_{12}O$ )<sub>2</sub>IsA

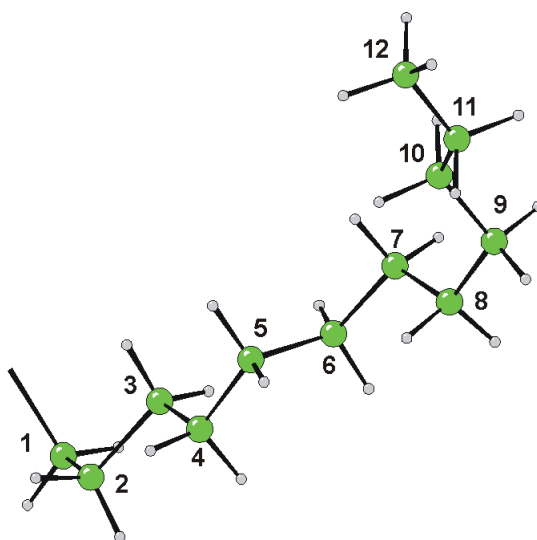
Die Einkristalle der ( $C_{12}O$ )<sub>2</sub>IsA werden nach dem gleichen Verfahren der ( $C_nO$ )<sub>2</sub>IsA-Homologen mittels Verdampfung bei Raumtemperatur aus einem geöffneten Schnappdeckelglass hergestellt.

Abbildung 44 zeigt die Konformationen der ( $C_{12}O$ )<sub>2</sub>IsA-Moleküle im Kristall. Es lassen sich zwei verschiedene ( $C_{12}O$ )<sub>2</sub>IsA-Moleküle mit unterschiedlicher Konformation beobachten, die jeweils eine Alkoxykette mit planarer Anordnung zum Aromaten aufweisen (der Diederwinkel des **Moleküls 1** beträgt 174,28° und des **Moleküls 2** 168,38°). Sie besitzen eine perfekte *all-trans*-Konformation auf der gesamten Kettenlänge (**6-Dodecyloxyketten**). Die jeweilige zweite Alkoxykette stellt sich bei beiden ( $C_{12}O$ )<sub>2</sub>IsA (**14**) unterschiedlich dar (**4-Dodecyloxykette**). Eine 4-Alkoxykette (**Molekül 1**) zeigt zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom der Alkoxykette eine *gauche*-Konformation, ist ansonsten jedoch *all-trans* entlang der Kette ausgerichtet. Diese Ausnahme bewirkt ein Austreten der Kette aus der Aromatenebene mit einem Diederwinkel von 75,88°. Die zweite 4-Alkoxykette (**Molekül 2**) weist drei C-C-Bindungen (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> und C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> Abbildung 45) mit *gauche*-Konformationen auf. Die C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindung bewirkt einen Austritt der Kette aus

der Aromatenebene mit einem Winkel von  $61.47^\circ$ , C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> und C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> führen zu einer Krümmung der Alkoxykette. Die letzten acht Kohlenstoffatome lassen auf eine starke thermische Mobilität schließen. Zur Verdeutlichung sind sie in der Abbildung 44 im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffatomen mit größeren Ellipsen dargestellt. In die Kristallisation der (C<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>IsA-Moleküle ist auch das Lösungsmittel, Tetrahydrofuran (THF), eingebunden.



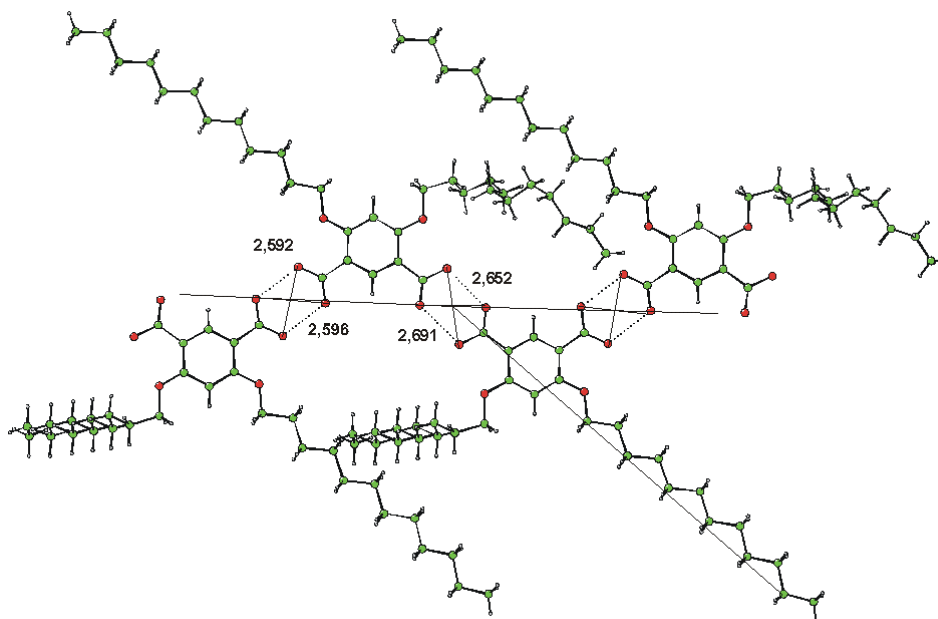
**Abb. 44** Molekulare Strukturen der 4,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalsäure (14) im Kristall.



**Abb. 45** Konformation der Alkoxykette in der Kristallstruktur von (C<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>IsA, die keine *all-trans*-Konformation aufweist.

Die Einkristalle weisen, wie bereits bei  $(C_9O)_2IsA$  und  $(C_{10}O)_2IsA$  beschrieben, eine triklin Gitterstruktur auf, und die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die Raumgruppe der Struktur entspricht P-1.<sup>[67]</sup> Die Zellparameter sind in der Tabelle 1 aufgelistet, und weitere kristallographische Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

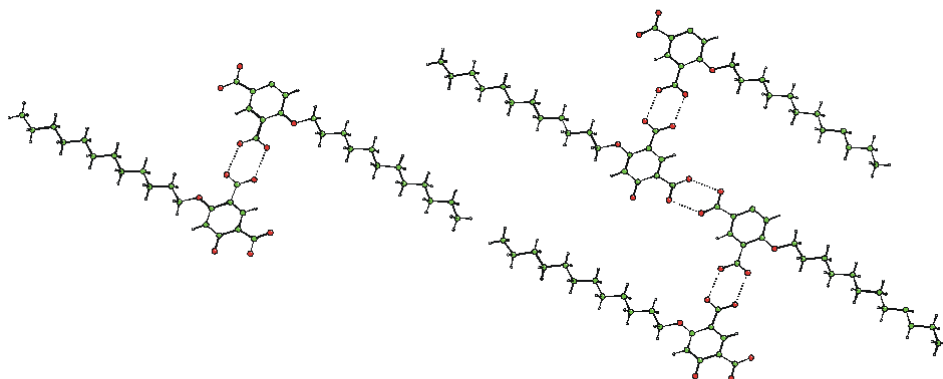
In Abbildung 46 ist das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren dargestellt, dessen Struktur  $(C_nO)_2IsA$  (mit  $n = 7, 9, 10$ ) oder der des Stammoleküls Isophthalsäure gleicht. Die aromatischen Ringe bilden eine Ebene (**Aromatenebene**). Der Abstand der Sauerstoffatome zweier aneinander gelagerter Isophthalsäuren entspricht dem einer Wasserstoffbrücke von 2.59 Å bis 2.69 Å. Der Abstand zwischen zwei kristallographisch identischen Säuremolekülen eines wasserstoffbrücken-gebundenen Stranges (Identitätsperiode) beträgt 15.71 Å.



**Abb. 46** Kristallstruktur der 2,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalsäure (14). Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster in der Projektionsebene senkrecht zur Aromatenebene mit den jeweiligen Abständen der Sauerstoffatome in Å.

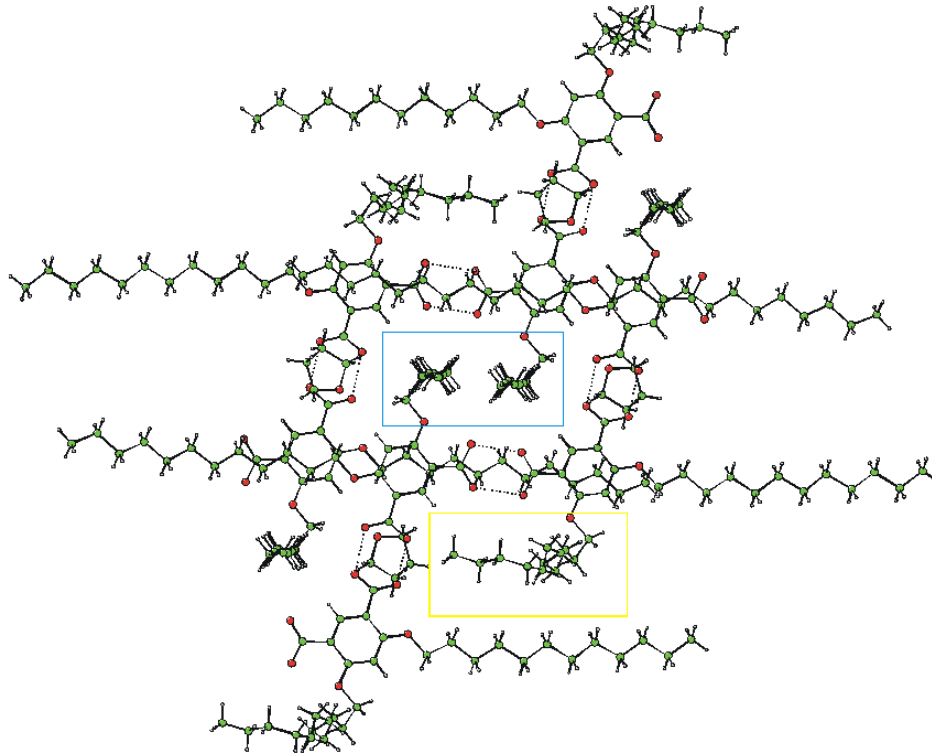
In der Abbildung 47 ist die Aromatenebene der Kristallstruktur von  $(C_{12}O)_2IsA$  zu beobachten. Auf die Alkoxyketten an der jeweiligen Position 4 wurde aus Gründen der besseren Übersicht verzichtet. Diese Kristallstruktur ähnelt denen der  $C_nOIsA$  mit  $n \geq 12$ <sup>[64]</sup> und ebenso der  $(C_{10}O)_2IsA$ . Die 6-Alkoxyketten liegen mit den Aromaten in einer Ebene und bilden somit eine zweidimensionale Anordnung. Die Hauptachse der 6-Dodecyloxykette bildet einen Winkel von ca.  $\alpha = 35^\circ$  in Richtung der wasserstoffbrückengebundenen Kette und

zeigt alternierend in entgegengesetzte Richtungen. Die Alkoxyketten zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge interdigitieren nicht und positionieren sich im Gegensatz zu denen der  $C_nOIsA$  und  $(C_nO)_2IsA$  (mit  $n = 9, 10$ ) als lamellare Struktur auf einer Ebene.

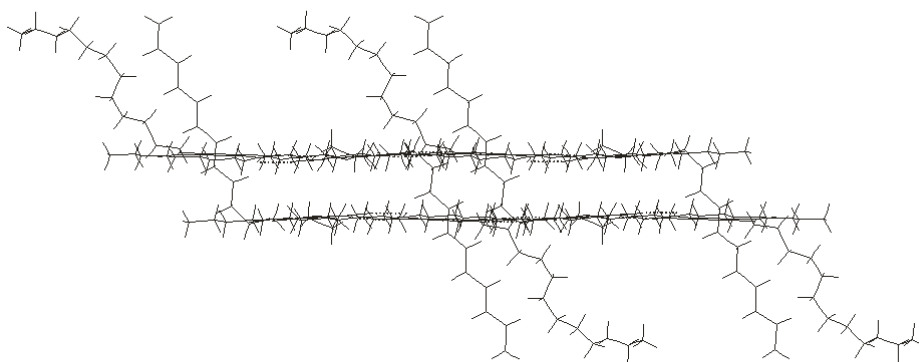


**Abb. 47** Kristallstruktur der 4,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalsäure (**14**) (die Alkoxykette an Position 4 wurde weggelassen).

Abbildung 47 zeigt, daß sich die wasserstoffbrückengebundenen Stränge zweidimensional organisieren. Diese Ebenen stapeln sich in einer zentrosymmetrischen Form, die für die Kristallstruktur der  $(C_{10}O)_2IsA$  schon beschrieben wurde. Durch diese Symmetrieoperation von einer Ebene in eine andere entstehen Freiräume zwischen den Aromaten-Ketten, die mit aus der Aromatenebene ausgetretenen 4-Dodecyloxyketten gefüllt werden (Abbildung 48). Innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette zeigen die *all-trans*- oder *gauche*-ausgerichteten 4-Dodecyloxyketten in entgegengesetzte Richtungen (Abbildung 49). Im Gegensatz zu  $(C_7O)_2IsA$ ,  $(C_9O)_2IsA$  und  $(C_{10}O)_2IsA$  sind hier die 4-Dodecyloxyketten nicht zwischen zwei Aromatenebenen angeordnet, sondern zeigen durch die gegenüberliegende Aromatenebene hindurch.

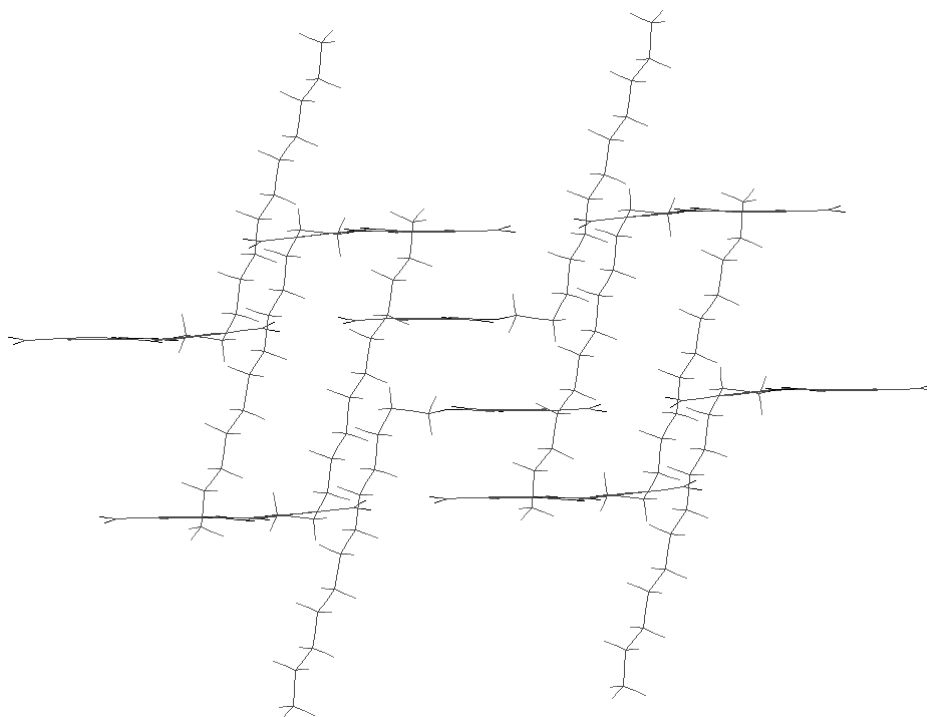


**Abb. 48** Kristallstruktur der  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  in der Projektion parallel zur Aromatenebene zweier übereinanderliegender wasserstoffbrückengebundener Stränge. In den Freiräumen der Isophthalsäure-Ketten (blaue und gelbe Vierecke) organisieren sich die aus der Aromatenebene austretenden 4-Alkoxyketten.

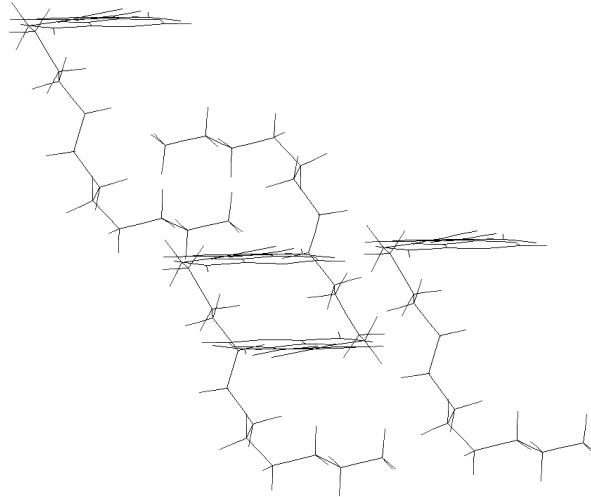


**Abb. 49** Kristallstruktur der  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$ . Die Projektion erfolgte im Gegensatz zu Abb. 48 parallel zu den Aromatenebenen. Dies ermöglicht zu veranschaulichen, daß die 4-Alkoxyketten durch die gegenüberliegende Aromatenebene hindurch zeigen.

Wie schon in Abbildung 48 diskutiert worden ist, findet eine Organisation der unterschiedlichen 4-Alkoxyketten nur untereinander statt, d.h. die *all-trans*-4-Dodecyloxyketten (**Molekül 1**) interdigitieren mit den homologen Alkoxyketten und bilden somit ihre eigene lamellare Struktur (Abbildung 50). Die gekrümmten 4-Dodecyloxyketten (**Molekül 2**) verhalten sich ähnlich, jedoch in komplizierterer Form. Abbildung 51 zeigt zwei 4-Alkoxyketten, die aus der jeweiligen vierten Schicht stammen und deren letzten vier Kohlenstoffatome interdigitieren. Somit beobachtet man bei dieser Kristallstruktur entsprechend den anderen  $(C_nO)_2$ IsA-Homologen eine zweidimensionale Anordnung, hervorgerufen durch die Isophthalsäuren und 6-Dodecyloxyketten. Die 3D-Organisation erfolgt schließlich durch die 4-Dodecyloxyketten.

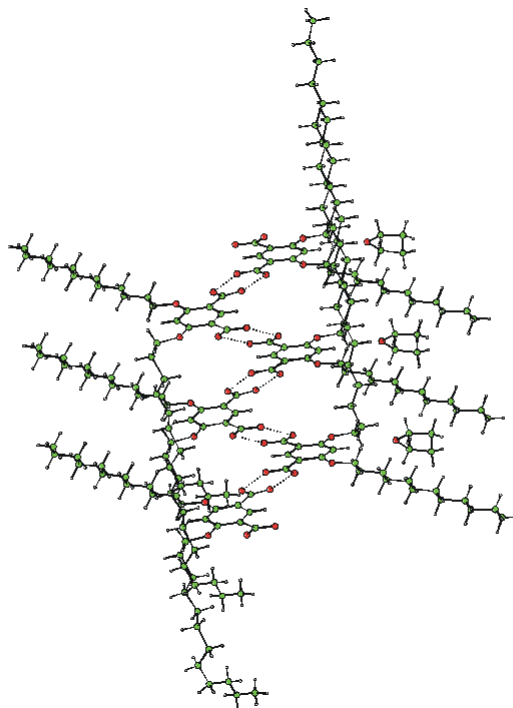


**Abb. 50** Kristallstruktur von  $(C_{12}O)_2$ IsA in der Projektion parallel zur Aromatenebene. Aus Gründen der besseren Übersicht werden hier nur die *all-trans*-4-Dodecyloxyketten in ihrer Anordnung aufgezeigt.



**Abb. 51** Darstellung der *gauche*-4-Alkoxykette und deren Anordnung in der Kristallstruktur. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden auch hier die anderen Alkoxyketten nicht aufgezeigt.

Nach Darstellung der Anordnung der  $(C_{12}O)_2$ IsA-Moleküle im Kristall soll noch eine Betrachtung der eingelagerten Lösungsmittel-Moleküle folgen. Die THF-Moleküle befinden sich auf der gleichen Ebene der Isophthalsäuren und der 6-Dodecyloxyketten. Sie lagern sich zwischen die 6-Dodecyloxyketten und können somit die Freiräume der nicht interdigitierten lamellaren Struktur der Alkoxykette innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Ebene stabilisieren (Abbildung 52).



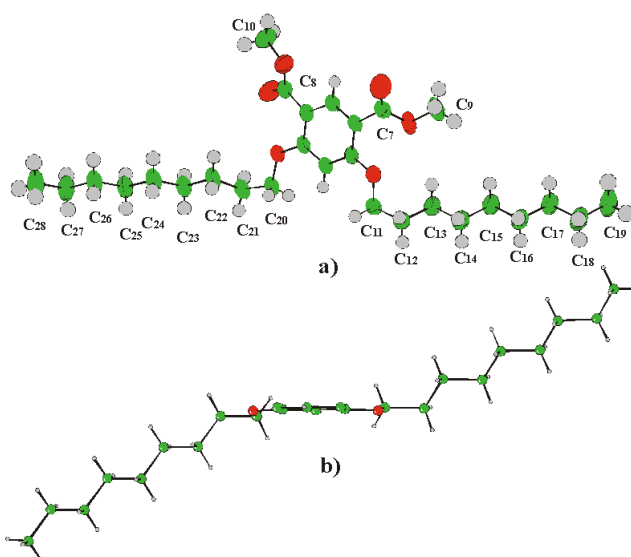
**Abb. 52** Ein wasserstoffbrückengebundener Strang der  $(C_{12}O)_2$ IsA-Moleküle im Kristall. Die THF-Moleküle ordnen sich zwischen die 6-Alkoxyketten.

### II.1.4 Kristallstruktur von Dimethyl-4,6-Di-*n*-nonanyloxyisophthalat $(C_9O)_2IsMe_2$

Die analysierten Kristallstrukturen der  $(C_nO)_2IsA$ -Moleküle mit  $n = 7, 9, 10, 12$ , zeigen immer einen Austritt von einer der beiden Alkoxyketten der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren aus der Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten. Diese Alkoxykette weist dazu immer eine oder mehrere *gauche*-C-C-Bindungen auf, im Fall der  $(C_7O)_2IsA$  sogar eine Fehlordnung. Der Grund für die Untersuchung der Kristallstruktur eines Esters bzw.  $(C_9O)_2IsMe_2$  liegt in der Fragestellung, ob die Anordnung der Alkoxyketten ohne eine bestehende Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Isophthalsäuren konstant bleibt.

Aus methanolischer Lösung der  $(C_9O)_2IsMe_2$  konnten bei Raumtemperatur geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die monokline Elementarzelle umfaßt vier Moleküle. Die Zellparameter sind in der Tabelle 1 aufgeführt, weitere kristallographische Daten finden sich im Anhang.

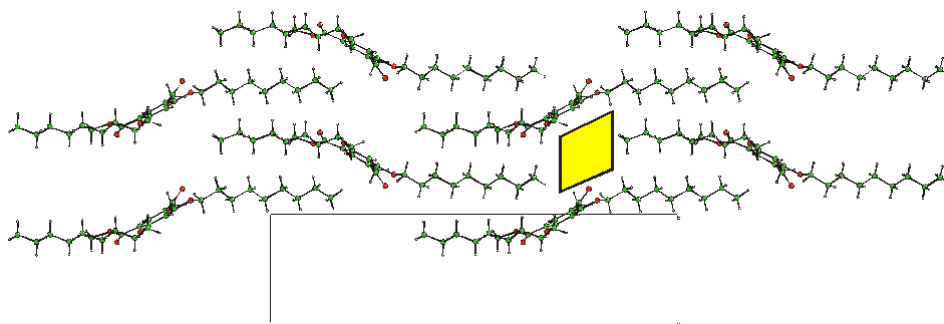
Die Konformation der  $(C_9O)_2IsMe_2$  ist in Abbildung 53.a zu sehen. Nahezu alle Kohlenstoffe der Alkoxykette weisen eine *all-trans*-Konformation auf. Lediglich die beiden ersten Kohlenstoffe der Alkoxyketten ( $C_{11}-C_{12}$  und  $C_{20}-C_{21}$ ) sind leicht *gauche* angeordnet. Wie in Abbildung 53.b ersichtlich, liegen die Seitenketten in verschiedenen Ebenen. Die 6-Nonyloxyketten ( $C_{11}-C_{19}$ ) und die 4-Nonyloxyketten ( $C_{20}-C_{28}$ ) bilden mit der Aromatenebene einen Diederwinkel von  $129.2^\circ$  und  $63.7^\circ$ . Auch die Ester-Gruppen befinden sich nicht in der Ebene der Benzolringe. Die Reste der **COOMe 1** ( $C_7, O_1, O_2, C_9$ ) und **COOMe 2** ( $C_8, O_3, O_4, C_{10}$ ) bilden mit dem Benzolring einen Diederwinkel von  $34.7^\circ$  bzw.  $29.9^\circ$ .



**Abb. 53.a** Konformation des Moleküls  $(C_9O)_2IsMe_2$  wie es im Kristall vorkommt.

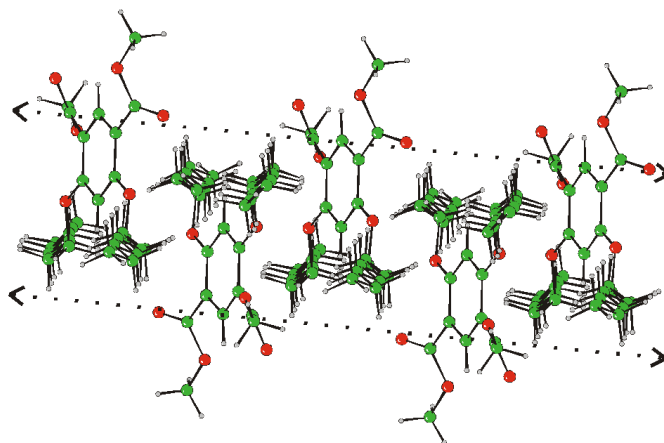
**Abb. 53.b** Gleiche Kristallstruktur in der Projektion der Aromatenebene.

Das Dimethyl-4,6-Di-*n*-nonylisophthalat (**5**) sollte, im Gegensatz zur freien Säure, keine Möglichkeit haben Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auszubilden. Trotzdem organisieren sich die Moleküle immer noch in einer Schichtstruktur. In Abbildung 54 ist eine Schichtebene in der Projektion  $[0, 0, 1]$  dargestellt. Sie zeigt eine lamellare Organisation, die von einem längeren Bereich (Alkoxyketten) und einem kürzeren Bereich (Isophthalate) gebildet wird. In dieser Anordnung sind die Seitenketten vollständig interdigitiert, und die Benzolringe sind innerhalb eines Aromatenbereiches parallel zueinander ausgerichtet. Die Identitätsperiode beträgt  $7.82 \text{ \AA}$  (Abstand von zwei benachbarten Aromaten innerhalb einer Schichtebene).



**Abb. 54** Kristallstruktur einer Schichtebene in der Projektion  $[0, 0, 1]$ . Eine lamellare Struktur mit periodischem Auftreten eines langen Bereichs (Alkoxykette) und eines kurzen Bereichs (Isophthalat) ist zu erkennen.

Die dichte Packung der Alkoxyketten erfolgt durch Verzahnung zweier obengenannter Schichtebenen. Dabei nähert sich die zweite Ebene an die erste an, nachdem eine Inversion und eine Translation von einer halben Einheit erfolgen. In Abbildung 55 ist zu erkennen, daß sich zwischen zwei identische Estermoleküle ein  $(\text{C}_9\text{O})_2\text{IsMe}_2$ -Molekül schiebt, das zentrosymmetrisch ist. Durch diese Anordnungsweise werden im Aromatbereich die Freiräume zwischen zwei identischen Estermolekülen besetzt. Dieser Bereich ist in Abbildung 54 als gelbe Viereck dargestellt.



**Abb.55** Kristallstruktur von  $(C_9O)_2IsMe_2$  in der Projektion  $[0, 1, 0]$ , gebildet aus zwei interdigitierten Schichtebenen (die Ebenen sind mit punktierten Linie gekennzeichnet)

	$(C_7O)_2IsA$	$(C_9O)_2IsA$	$(C_{10}O)_2IsA$	$(C_{12}O)_2IsA$	$(C_9O)_2IsMe_2$
<b>a</b>	7.5678(5)	10.4503(5)	10.8468(4)	13.9563(6)	37.798(7)
<b>b</b>	15.7576(8)	11.493(1)	11.3168(9)	15.7097(9)	7.827(5)
<b>c</b>	19.181(1)	13.2812(7)	13.3123(5)	16.0794(9)	24.755(4)
<b><math>\alpha</math></b>	90	66.243(7)	66.594(4)	93.214(4)	90
<b><math>\beta</math></b>	100.272(8)	83.241(4)	81.902(3)	97.931(4)	128.523(14)
<b><math>\gamma</math></b>	90	71.102(6)	74.382(5)	104.311(3)	90
<b>V [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	2250.7(2)	1381.2(3)	1443.2(2)	336.84(6)	5729.7(42)
<b>Z</b>	4	2	2	2	8
<b><math>D_x</math> [<math>\text{g/cm}^3</math>]</b>	1.081	1.083	1.148	1.126	1.110
<b><math>\mu</math> [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	6.147	5.753	5.760	0.709	5.787
<b><math>\lambda</math> Diffr.</b>	Cu <sup>cad4</sup>	Cu <sup>cad4</sup>	Cu <sup>cad4</sup>	Mo <sup>KCCD</sup>	Cu <sup>cad4</sup>
<b>T [<math>^{\circ}\text{K}</math>]</b>	RT	RT	RT	150	RT
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1	P-1	C2/c
<b>Zahl Reflexe</b>	4975	3721	5998	15539	5950
<b>Beob. Refl.</b>	2597	1681	3333	6451	2432
<b>R</b>	0.087	0.106	0.073	0.064	0.052
<b>R<sub>w</sub></b>	0.099	0.097	0.060	0.080	0.066

**Tabelle1** Kristallographische Daten der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure und Ester.

### II.1.5 Diskussion

An die Diskussion der Kristallstrukturen anknüpfend, folgen nun Vergleich und Interpretation der Organisation der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Kristall. Um dies zu verdeutlichen, wird ein methodischer Aufbau des Kristalls dargelegt. Es erfolgen Darstellungen der Morphologie der Moleküle und deren ein-, zwei- und dreidimensionaler Selbstorganisationen. Da die Kristallstruktur von  $(\text{C}_9\text{O})_2\text{IsA}$  analog der von  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  ist, wird im weiteren Verlauf der Diskussion nur ein Vergleich zwischen der Organisation von  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  und  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  durchgeführt.

Die Konformationen der  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ -,  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$ - und  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$ -Moleküle im Kristall sind prinzipiell gleich. Die Aromaten bilden mit einer Alkoxykette (6-Alkoxykette) ein planares System und ähneln stark den Strukturen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure<sup>[64]</sup>. Mit der Einführung der zweiten Alkoxykette (4-Alkoxykette) geht eine Störung des Packungsverhaltens einher. Dies führt im Kristall zu einem Austreten dieser Kette aus dem planaren System. Die 4-Alkoxykette ist im  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ -Molekül fehlgeordnet, im Fall von  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  und  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  besitzen sie mehrere C-C Bindungen, die eine *gauche*-Konformation einnehmen (Abbildung 56).

In diese Reihe von homologen 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren zeigen die Isophthalsäuren immer die gleiche lineare Selbstorganisation, die schon von *Desiraju* prognostiziert wurde<sup>[133]</sup>. Er beschrieb die aromatischen Dicarbonsäuren als ausgewählte molekulare Synthone, um kettenförmige supramolekulare Aggregationen zu erzeugen. Diese Anordnung der Aromaten konnte für alle vier in dieser Arbeit beschriebenen 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren bestätigt werden. Die wasserstoffbrückengebundene Kette behält, wie es auch bei den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und deren Derivaten der Fall war<sup>[66]</sup>, eine planare zig-zag-förmige Struktur (Abbildung 57). Der Winkel zwischen den Aromaten bleibt konstant und beträgt ca. 110° ( $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ : 110.0°,  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$ : 112.4°,  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$ : 108.3°).

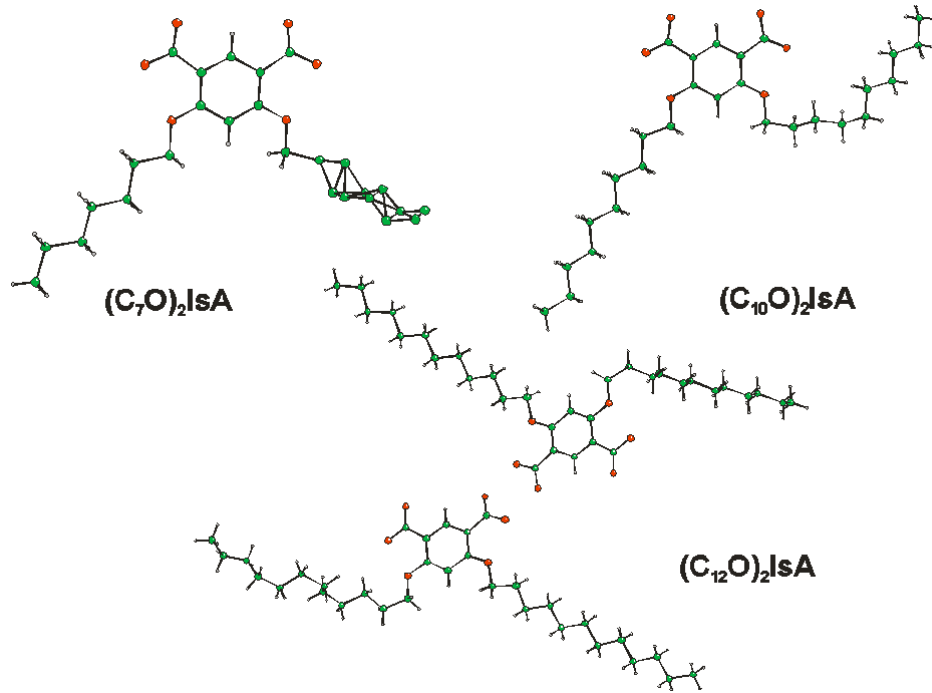


Abb. 56 Molekulare Konfiguration der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Kristall.

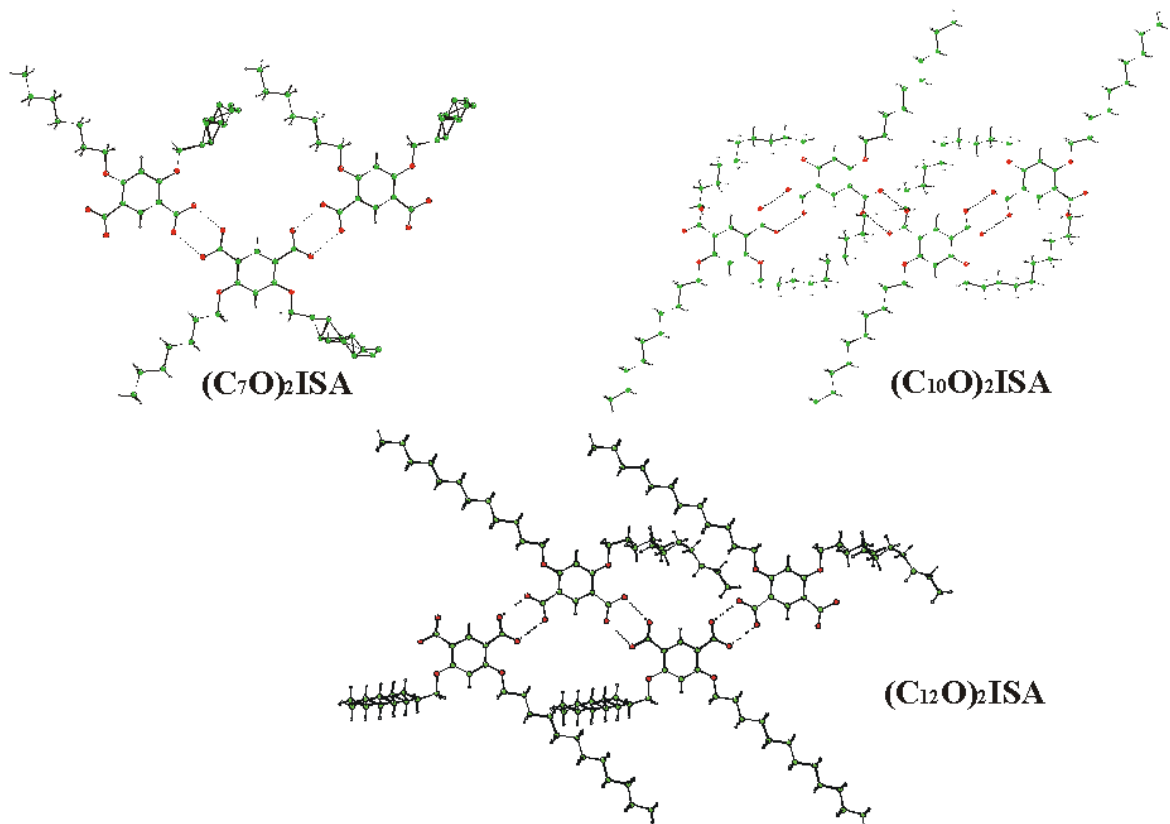
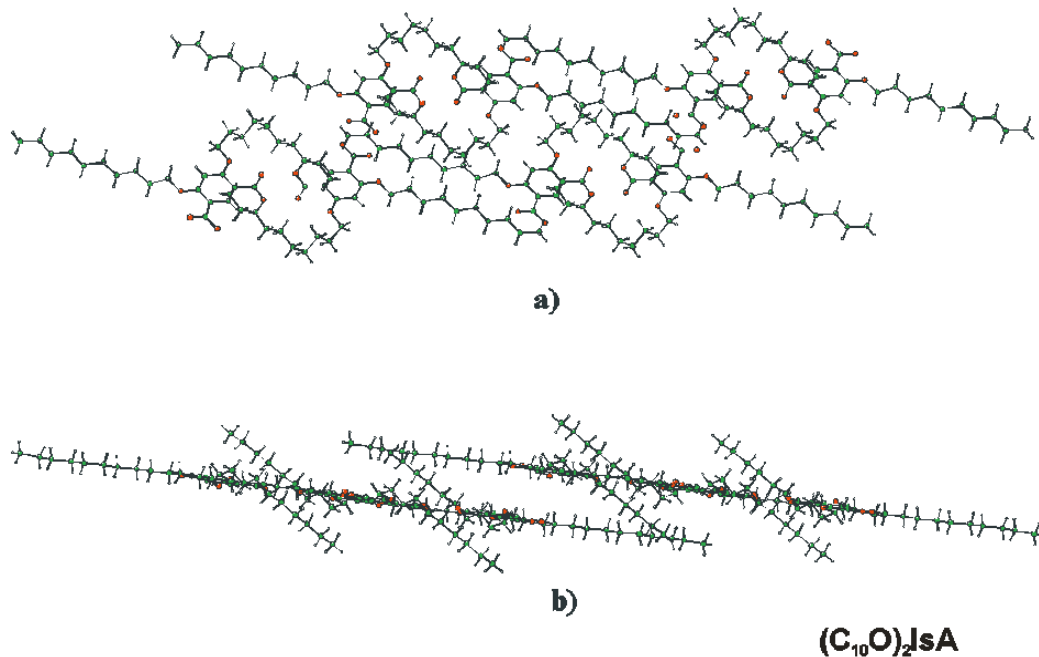
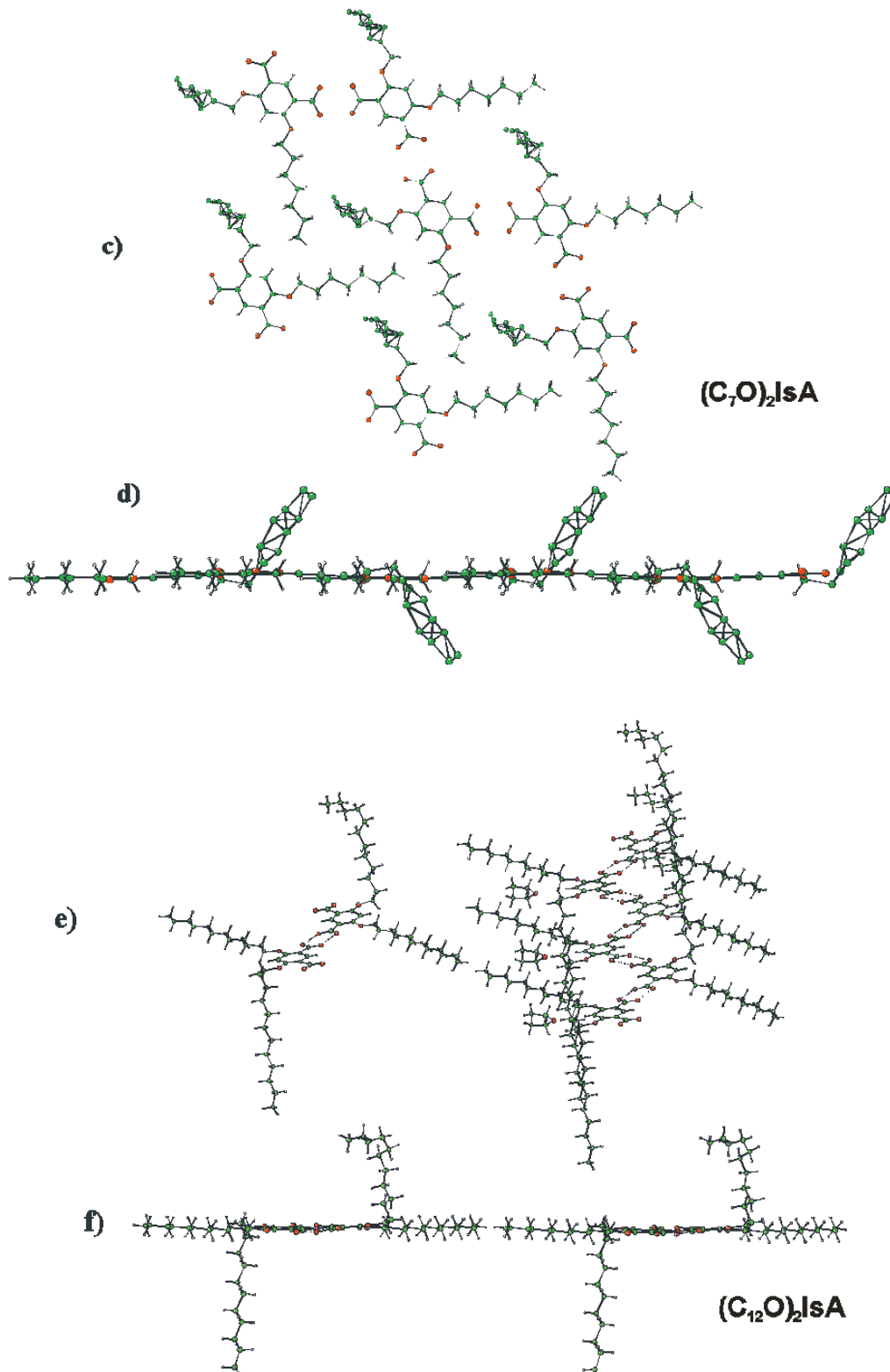


Abb. 57 Wasserstoffbrückengebundene Kette der Isophthalsäuren der Moleküle  $(C_7O)_2ISA$  und  $(C_{10}O)_2ISA$ .

Die 6-Alkoxyketten organisieren sich auch auf dieser wasserstoffbrückengebundenen Kettenebene. Die beiden Kristallstrukturen unterscheiden sich in der Art der Organisation dieser Alkoxyketten. Die 6-Alkoxyketten bilden zum einen bei  $(C_7O)_2IsA$  eine Herringbone-Struktur, zum anderen sind sie bei  $(C_{10}O)_2IsA$  und  $(C_{12}O)_2IsA$  lamellar angeordnet. Im Fall der  $(C_{10}O)_2IsA$  findet eine partielle Interdigitation statt, bei  $(C_{12}O)_2IsA$  bleibt diese aus. Durch die Wechselwirkung zwischen den 6-Alkoxyketten entsteht eine Art zweidimensionale Überstruktur. Im Gegensatz zu  $(C_{10}O)_2IsA$ , dessen Ebenen zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge leicht verschoben sind, zeigen  $(C_7O)_2IsA$  und  $(C_{12}O)_2IsA$  in ihrer Packung ein perfekt planares System (Abbildung 58).





**Abb. 58.a** Zwei benachbarte wasserstoffbrückegebundene Stränge von  $(C_{10}O)_2$ IsA in der Projektion nahezu senkrecht zur Aromatenebene.

**Abb. 58.b** Die gleiche Darstellung wie a) in der Projektion parallel zu der Aromatenebene

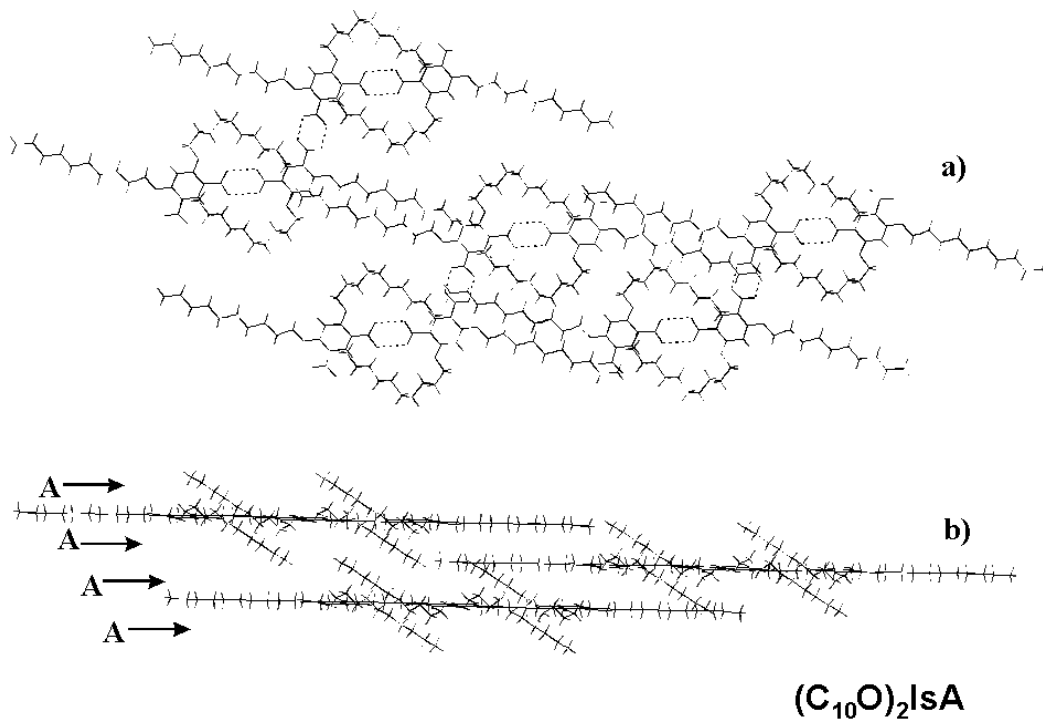
**Abb. 58.c** die gleiche Darstellung wie a) von  $(C_7O)_2$ IsA **d)** gleiche Darstellung wie c) hier wieder parallel zur Aromatenebene.

**Abb. 58.e** und **Abb. 58.f** die jeweilige Darstellung wie a) und b) aber von  $(C_{12}O)_2$ IsA

Ein Querschnitt dieser Strukturen zeigt den alternierend nach oben und unten ausgerichteten Austritt der 4-Alkoxyketten aus der Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Stränge. Mit Ausnahme von  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ , dessen Ausrichtung der 4-Alkoxyketten in der Aromatenebene variiert, bestehen bei  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  und  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  immer die gleiche Richtung. Der Winkel zwischen den 4-Alkoxyketten und der wasserstoffbrückengebundenen Aromatenebene ist im Fall der  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$  komplementär, je nachdem ob sie ober- oder unterhalb der Aromatenebene positioniert sind.

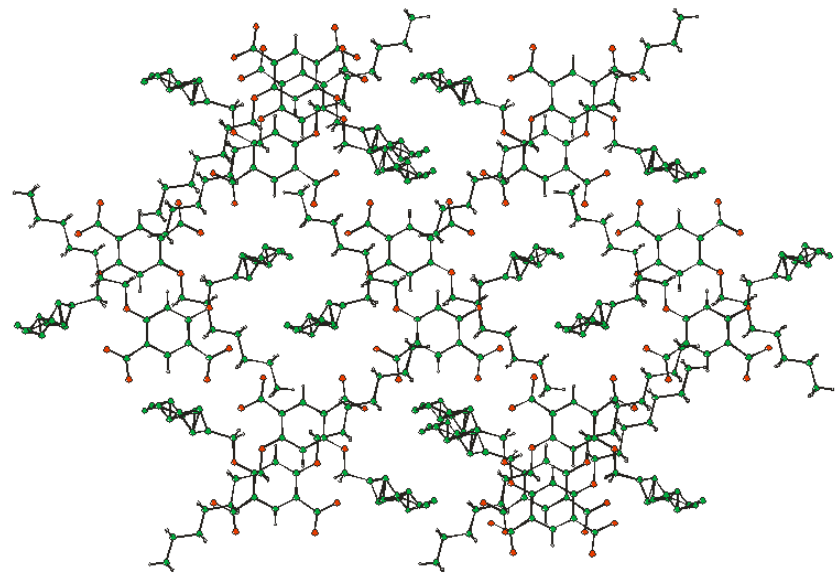
Nachdem zwei benachbarte wasserstoffbrückengebundene Stränge eine planare Organisation bei  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ ,  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  und eine quasi-planare bei  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  bilden, wird eine zusätzliche Schicht zugefügt, um in die dritte Dimension zu gelangen. Bedingt durch Interdigitation der 6-Alkoxyketten zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge erreicht  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  im Kristall eine dichte Packung (Abbildung 59.a). Die 4-Alkoxyketten zeigen aus dieser Ebene in die dritte Dimension und wechselwirken mit den benachbarten 4-Alkoxyketten, die entweder von der oberen oder der unteren Schicht stammen. In der Abbildung 59.b ist nochmals ein Querschnitt dargestellt, um diese Organisation zu verdeutlichen. Die Schichten, die überlagert werden, sind immer identisch und können somit als eine Typ -AAA- Organisation beschrieben werden. Die Organisation der  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$  differiert in ihrem Aufbau. In der Abbildung 59.c wird die Überlagerung der Ebene, die aus den wasserstoffbrückengebundenen Ketten und der Herringbone-Struktur der 6-Alkoxyketten gebildet wird, dargestellt. Sie sind so strukturiert, daß große freie Räume entstehen. Zwei 4-Alkoxyketten zweier übereinanderliegender Ebenen interdigitieren und füllen diese Freiräume aus. Die Kristallstruktur wird wieder von Ebenen, die aus wasserstoffbrückengebundenen Ketten der Isophthalsäuren und der 6-Alkoxyketten bestehen, gebildet. Erneut organisieren sich die 4-Alkoxyketten in der dritten Dimension, und die 3D-Struktur wird durch Interdigitation stabilisiert. Die Abbildung 59.d zeigt im Gegensatz zu  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$ , daß die Überlagerung der Schichten eine Organisation des Typs -ABAB- aufweist. Es bestehen Parallelen in der Organisation der  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  mit den beiden oben erwähnten Kristallstrukturen. Die zweidimensionale Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren bilden, wie bei  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$ , mit den 6-Alkoxyketten eine perfekte Ebene. Die 6-Alkoxyketten erzeugen, ähnlich den  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$ , eine lamellare Struktur, interdigitieren jedoch aber nicht. Durch diese Anordnungsform entstehen Freiräume zwischen den 6-Alkoxyketten, die durch THF Moleküle besetzt werden. Die Anordnungsstruktur der 4-Alkoxyketten differieren. Sie liegen zum einen in geknickter Form, ähnlich der  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  und weiterhin *all-trans* ausgerichtet, vor. Dies ist vergleichbar mit der 4-Alkoxykette der

$(C_7O)_2IsA$ , jedoch ohne Fehlordnung. Sie treten, im Gegensatz zu den anderen  $(C_nOI sA)$ , aus den Aromatebenen heraus und bilden separate lamellare Strukturen, indem sie mit den homologen Alkoxyketten der ober- und unterhalb liegenden Aromatenebenen interdigitieren. Die Struktur der sich stapelnden Schichten ist identisch und kann, wie bei  $(C_{10}O)_2IsA$ , als eine -AAA- Organisation bestimmt werden (Abbildung 59.f). Trotz des unterschiedlichen Packungsverhaltens der drei Kristallstrukturen und der Länge der Alkoxykette ist der Abstand zwischen den wasserstoffbrückengebundenen Schichtebenen immer konstant und entspricht den üblichen van-der-Waals-Abständen. Die Schichtabstände betragen  $(C_7O)_2IsA$ : 3.52 Å,  $(C_9O)_2IsA$ ,  $(C_{10}O)_2IsA$ : 3.48 Å. und  $(C_{12}O)_2IsA$ : 3.41 Å

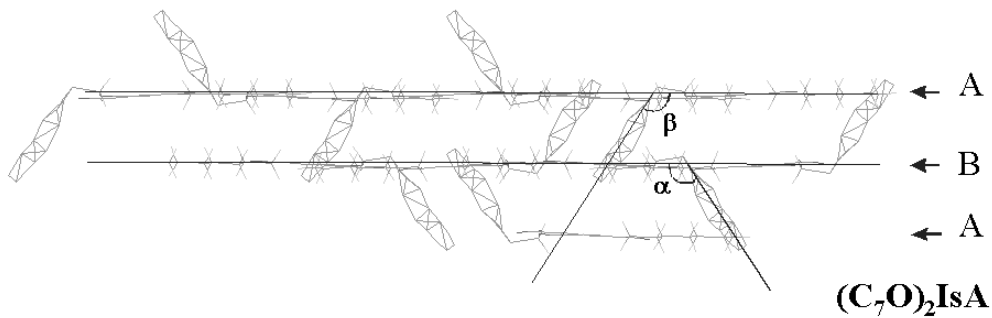


**Abb. 59.a** In dieser  $(C_{10}O)_2IsA$  Kristallstruktur sind zwei wasserstoffbrückengebundene Schichten nebeneinander und zwei übereinander gelagert.

**Abb. 59.b** Die gleiche Struktur wie a) in der Querschnittsprojektion.



c)

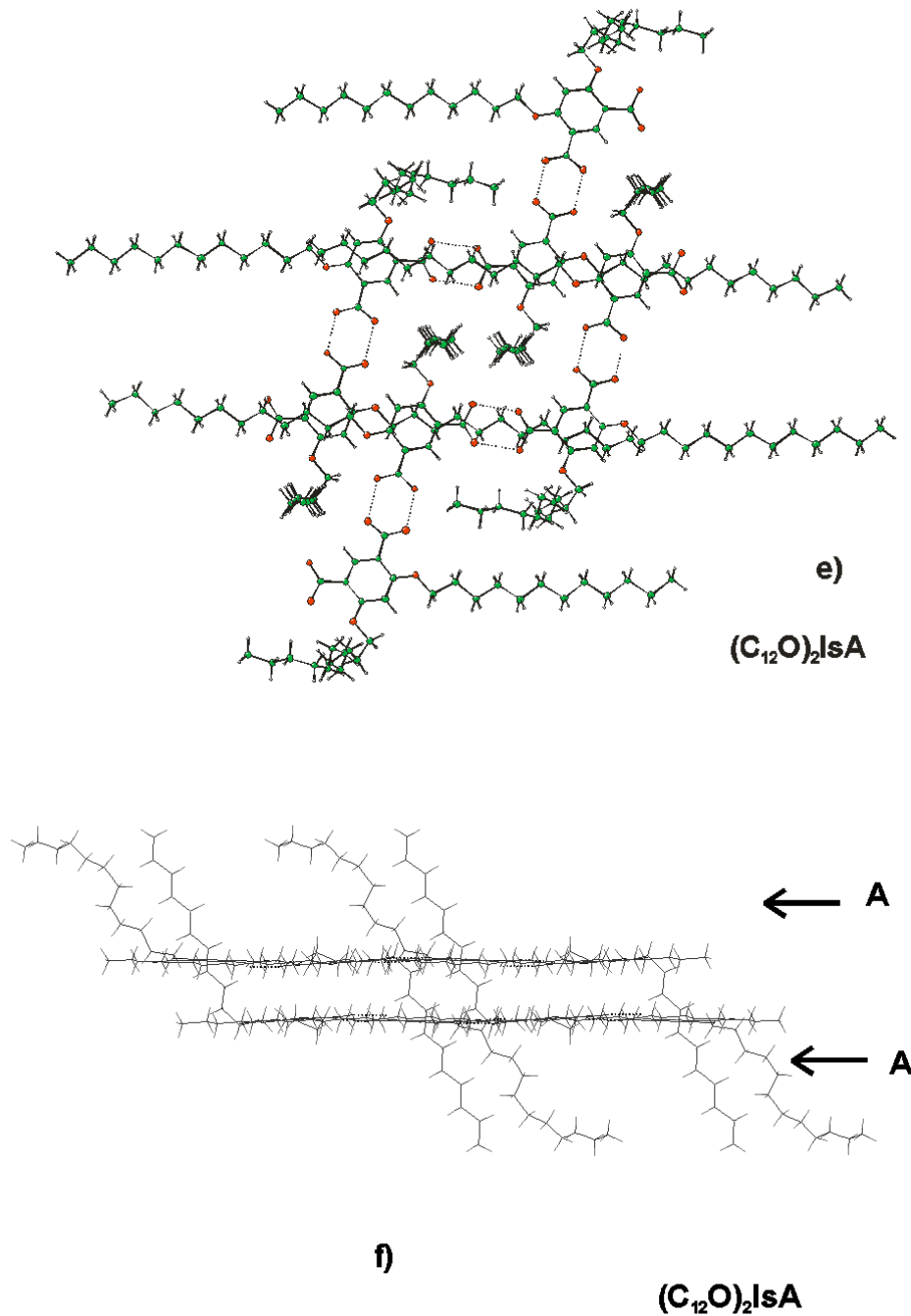
 $(C_7O)_2IsA$ 

d)

 $(C_7O)_2IsA$ 

**Abb. 59.c** Drei übereinander liegende wasserstoffbrückengebundene Schichten von der  $(C_7O)_2IsA$  Kristallstruktur.

**Abb. 59.d** Die gleiche Struktur wie c) in der Querschnittsprojektion.

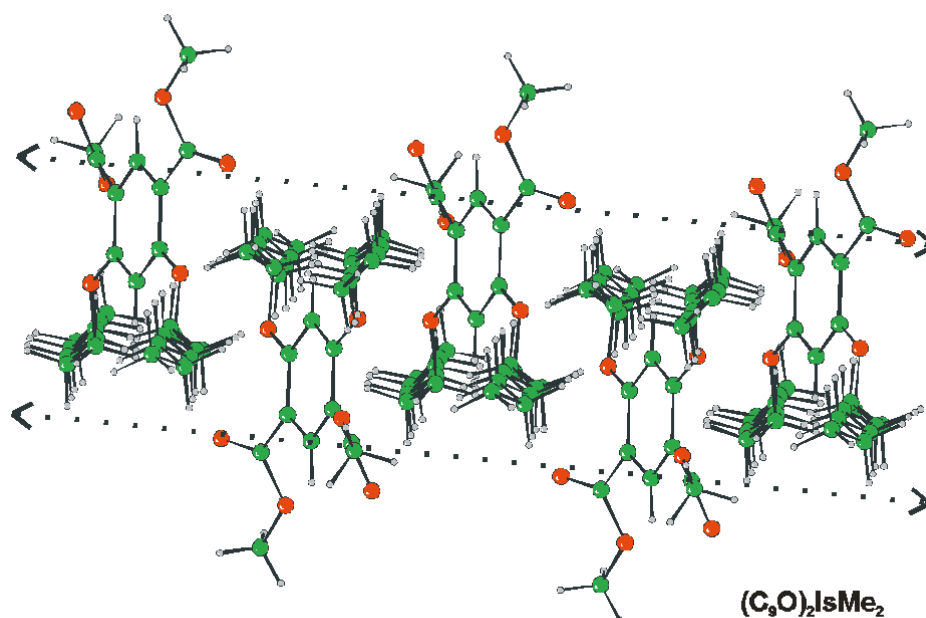


**Abb. 59.e** Zwei übereinander liegende wasserstoffbrückengebundene Schichten der  $(C_{12}O)_2IsA$ -Kristallstruktur.

**Abb. 59.f** Die gleiche Kristallstruktur wie e) in der Querschnittsprojektion.

Trotz der Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen von  $(C_7O)_2IsA$ ,  $(C_{10}O)_2IsA$  und  $(C_{12}O)_2IsA$  ordnen sich die verschiedenen Teile der  $(C_nO)_2IsA$  Molekülen in einer „voraussehbaren“ Weise. Die Organisation der Isophthalsäuren bleibt bei den drei  $(C_nO)_2IsA$  erhalten, da die Wasserstoffbrückenbindungen in diesem System die höchste energetische Wechselwirkung besitzen (Wasserstoffbrückenbindung Carbonsäure-Carbonsäure ca.: 15-35

$\text{kJ/mol}^{[36]}$ , van-der-Waals-Wechselwirkung  $\text{ca.:}0.2\text{-}2 \text{ kJ/mol}^{[137]}$ ). Eine Alkoxykette (6-Alkoxykette) kann sich sowohl bei  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$  als auch bei  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  oder  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  komplett in eine *all-trans*-Konformation ausrichten. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Isophthalsäuren induzieren eine Planarisierung innerhalb eines wasserstoffbrückengebundenen Stranges, in dieser Ebene organisieren sich die 6-Alkoxyketten. Die zweite Kette (4-Alkoxykette) ordnet sich durch Austritt aus der wasserstoffbrückengebundenen Ebene und Annäherung an identische Alkoxyketten von benachbarten Ebenen ohne große energetische Verluste an. Bedingt durch eine fast perfekte *gauche*-Konformation, die in die 4-Alkoxykette von  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{IsA}$  und  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{IsA}$  eingefügt wird, verliert sie nur ein Minimum an sterischer Energie. Im Fall der  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$  besitzt diese Kette keine *gauche*-C-C-Verknüpfung sondern ist fehlgeordnet. Die oben beschriebene Kristallstruktur von  $(\text{C}_7\text{O})_2\text{IsA}$  weist eine geringere Stabilität auf. Die DSC-Kurve dieser Einkristalle zeigt im ersten Kühlvorgang bei  $-58 \text{ }^\circ\text{C}$  einen Phasenübergang erster Ordnung und entspricht somit einer Änderung bzw. einer Stabilisierung der Kristallstruktur. Die Ursache der ungünstigen Konformation der 4-Alkoxykette in allen  $(\text{C}_n\text{O})_2\text{IsA}$  liegt eindeutig an der Wasserstoffbrückenbindungen der Isophthalsäure. Die Kristallstruktur des Esters zeigt bei fehlender Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung eine *all-trans*-Konformation der beiden Alkoxyketten (Abbildung 60).



**Abb. 60** Kristallstruktur des Esters  $(\text{C}_9\text{O})_2\text{IsMe}_2$

Da nur Einkristalle von  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n = 7, 9, 10, 12$  erhalten werden konnten, erfolgen die Analysen über die Selbstorganisationen der  $(C_nO)_2IsA$  mit längeren Alkoxyketten an Hand von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Die Untersuchungen wurden an  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n = 7, 9, 10, 12, 15, 16, 22$  durchgeführt, und können in zwei Gruppen eingeordnet werden. Die Diffraktogramme von  $(C_9O)_2IsA$  und  $(C_{10}O)_2IsA$  sind identisch, weisen große Ähnlichkeiten zu denen der  $(C_7O)_2IsA$  und  $(C_{12}O)_2IsA$  auf.  $(C_{15}O)_2IsA$ ,  $(C_{16}O)_2IsA$  und  $(C_{22}O)_2IsA$  zeigen ähnliche Diffraktogramme, weichen jedoch von den  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n = 7, 9, 10, 12$  ab (Abbildung 61.a und 61.b). Die Organisation der  $(C_nO)_2IsA$  zeigt demzufolge Unterschiede bei Zunahme der Alkoxykettenlänge  $n$ . Die Pulverdiffraktogramme von  $(C_9O)_2IsA$ ,  $(C_{10}O)_2IsA$  und  $(C_{12}O)_2IsA$  weisen mehrere Reflexe auf, als es bei herkömmlichen Schichtstrukturen normalerweise der Fall ist. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen der Kristallstrukturen. Die Pulverdiffraktogramme der  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n = 15, 16$  und  $22$  zeigen eine typische Schichtstruktur mit scharfem  $[0, 0, 1]$ -Reflex und weiteren Reflexen höherer Ordnung ( $[0,0,2]$  und  $[0,0,3]$ ). Dies läßt vermuten, daß sich ab einer Alkoxykettenlänge  $n_1$  mit  $12 < n_1$  die 4-Alkoxykette parallel zu den anderen Alkoxyketten organisiert und somit eine Schichtstruktur bildet. Durch die Zunahme der Länge der Alkoxyketten wird die Anordnung der 4-Alkoxykette mit einer Länge  $n \geq n_1$  wahrscheinlich zu problematisch, um sich aus der Aromatenebene heraus zu organisieren. Die Moleküle sind dem zur Folge gezwungen sich in einer lamellaren Schichtstruktur zu ordnen, ähnlich wie die  $C_nOIsA$  mit  $n > 12$ .

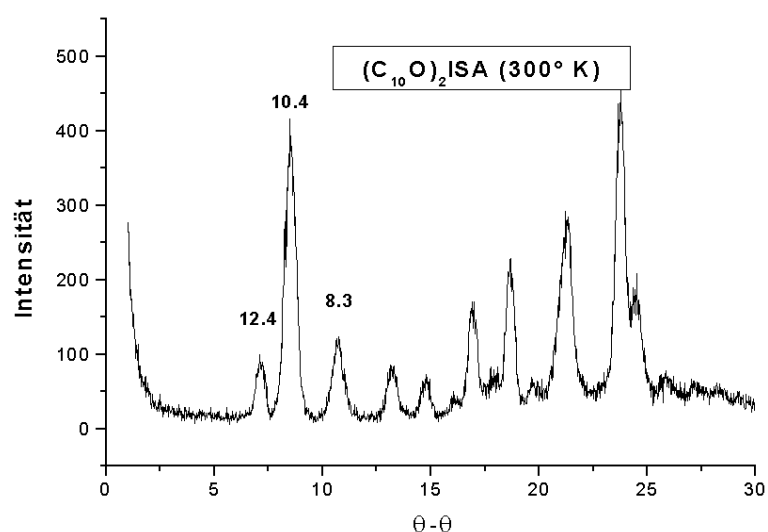


Abb. 61.a Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $(C_{10}O)_2IsA$  bei Raumtemperatur

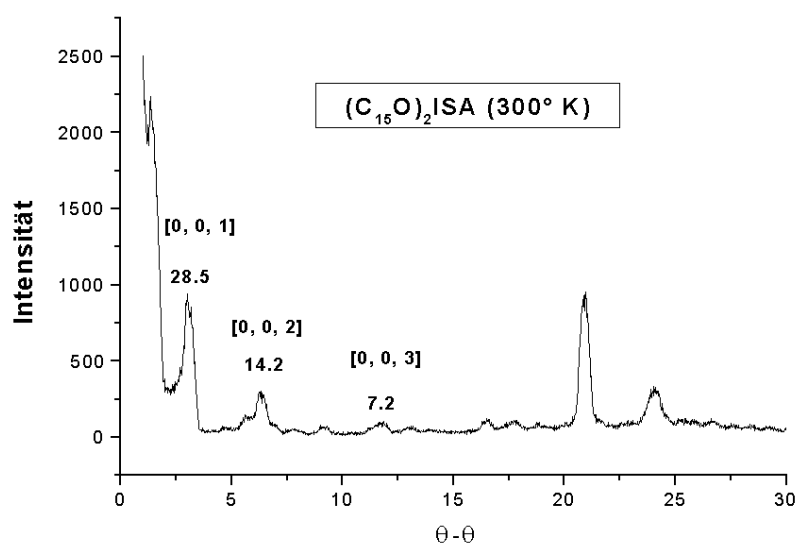


Abb. 61.b Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $(C_{15}O)_2ISA$  bei Raumtemperatur

### II.1.6 Phasenverhalten der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren

Im Gegensatz zu den Beobachtungen an  $C_nOIsA$   $n \geq 12$ <sup>[65]</sup> weisen die  $(C_nO)_2IsA$  laut DSC im Phasenverhalten nur einen Isotropisierungsübergang und keine Mesophasen auf<sup>[73]</sup>. Die Tabelle 2 zeigt kein lineares Verhalten der Schmelzpunkte im Vergleich mit der Länge der Alkoxykette. Dies könnte ein weiterer Beweis dafür sein, daß die Festkörperstrukturen bei Zunahme der Alkoxykettenlänge nicht analog bleiben. Ein Grund für das Ausbleiben der Mesophase im Fall der  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n \leq 12$  ist wahrscheinlich die dreidimensionale Organisation der zwei Alkoxyketten. *Pfaadt*<sup>[73]</sup> und *Moessner*<sup>[65]</sup> beschrieben die Entwicklung einer monotropen smektischen Mesophase bei  $C_{16}OIsA$  und  $C_{18}OIsA$ , die nur durch Kühlung aus dem isotropen Zustand beobachtet werden konnte. Das Diffraktogramm in der Mesophase zeigt eine lamellare Schichtstruktur, in der die Breite dieser Lamellen auf eine fehlende Verzahnung der Alkoxyketten hinweist, und eine erhöhte Mobilität der hydrophoben Alkoxyketten ermöglicht, die dem Material somit flüssigkristalline Eigenschaften verleihen. Bei der Übertragung dieser Ergebnisse auf die Moleküle  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n \geq n_1$  stünde vermutlich immer noch, trotz ausbleibender Verzahnung der anliegenden Alkoxyketten, ein zu geringer Freiraum für beide Alkoxyketten zur Verfügung. Durch diese Einschränkung an Mobilität der Alkoxyketten besitzen die  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n \geq n_1$  keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

	(C <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> IsA	(C <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> IsA	(C <sub>10</sub> O) <sub>2</sub> IsA	(C <sub>12</sub> O) <sub>2</sub> IsA	(C <sub>15</sub> O) <sub>2</sub> IsA	(C <sub>22</sub> O) <sub>2</sub> IsA
2 Heitzen	146.0 °C	109.9 °C	119.3 °C	112.4 °C	96.9 °C	91.0 °C

**Tabelle 2** Phasenübergangstemperaturen aus DSC-Messungen an verschiedenen (C<sub>*n*</sub>O)<sub>2</sub>IsA. Die Proben wurden nach Herstellung und Trocknung in Pulverform gemessen.

In der Arbeit von *Moessner*<sup>[64;65]</sup> wurde die Möglichkeit aufgezeigt, verschiedene Mischkristalle aus unterschiedlichen Diazinen (Pyrazin, 2,5 Dimethylpyrazin, Pyridazin und Pyrimidin) und 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren zu erzeugen. Durch diese Cokristallisation konnte der Beweis für eine bevorzugte Anordnung der Moleküle in Form einer lamellaren Organisation ohne ein Salz erbracht werden. Anhand der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren sollte die gleiche Vorgehensweise erprobt werden. Sämtliche Kristallisationsverfahren beruhten auf einem langsamen Eindunsten des Lösungsmittels (THF) der äquimolaren Mischung von Diazin und 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure. Die so erzeugten Einkristalle bestanden ausschließlich aus 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure. So konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Cokristallisate erhalten werden. Hierfür können verschiedene Gründe angeführt werden: so können sterische Faktoren, hervorgerufen durch eine zu dichte Packung eines Kristallisationspartners, eine mögliche Ursache sein, wobei dem anderen nicht mehr ausreichend Platz zur Verfügung steht. Desweiteren kann auch eine Änderung in der elektronischen Struktur der Isophthalsäuren einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten haben. Den Kristallstrukturen (C<sub>*n*</sub>O)<sub>2</sub>IsA kann man entnehmen, daß eine Insertion der Diazine zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen der Isophthalsäuren eine Abstandsvergrößerung der (C<sub>*n*</sub>O)<sub>2</sub>IsA Moleküle hervorrufen würde und somit den 4-Alkoxyketten die Einnahme der sterisch günstigeren *all-trans*-Konformation bieten würde. Das Ausbleiben der Bildung von Cokristallisaten könnte, wie oben angeführt, durch eine Änderung der elektronischen Struktur aufgrund neuer Substituenten am Aromaten hervorgerufen werden, da diese eine Änderung der pKa-Werte der beiden Carbonsäuregruppen der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren im Vergleich zu den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren bewirken. Die Substitution der Isophthalsäuren in Position 4 und 6 des Aromaten vermag den pKa so zu verändern, daß die bevorzugte Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung nicht mit Diazinen, sondern zwischen den Isophthalsäuren statt findet. Mit Hilfe des Softwarepackets Hyperchem, Version 5.01 wurde versucht, die Aciditäten von unterschiedlich substituierten Isophthalsäurederivaten empirisch miteinander zu vergleichen. Die im Folgenden beschriebenen Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit *T. Weil* im Arbeitskreis durchgeführt. Zuerst wurden die Geometrie jedes Moleküls mit der semi-

empirischen PM3-Methode unter Anwendung des Fletcher-Reeves-Algorithmus optimiert, und im Anschluß wurde eine Simulation der IR-Spektren vorgenommen. Aus diesen Spektren konnten die OH-Schwingungen der Carboxy-Gruppen erhalten werden (vgl. Tabelle 3). Hierbei konnte eine eindeutige Frequenzsteigerung für die 4,6-Dimethoxyisophthalsäuren im Vergleich mit den 5-Methoxyisophthalsäure beobachtet werden. Da diese Werte keine direkte Proportionalität mit dem pKa-Wert besitzen, wurden die Schwingungsfrequenzen der OH-Bindung bekannter, unterschiedlich substituierter Benzoesäuren simuliert (vgl. Tabelle 3). So beobachtet man eine Frequenzsteigerung bei der Substitution der Hydroxygruppe in der ortho- im Vergleich zur para-Position. Es läßt sich eine lineare Beziehung zwischen der Schwingungsfrequenz der OH-Bindung der substituierten, literaturbekannten Benzoesäuren <sup>[138]</sup> und ihren jeweiligen pKa-Werten ( $R^2 = 0.9846$ ) aufstellen. Durch die Abhängigkeit konnte eine Größenordnung des pKa (siehe Tabelle 3) für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Carbonsäuren (5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (**MeOIsA**) und 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren) erhalten werden. Eine derartige Vorgehensweise ist bislang nicht literaturbekannt, jedoch wurden schon ähnliche Versuche unternommen, bei denen aus der quantenmechanischen Berechnung der elektronischen Struktur auf physikalische Parameter geschlossen wurde <sup>[139]</sup>. Die Ergebnisse zeigen einen pKa-Wert der 4,6-Dimethoxyisophthalsäure (pKa = 4.43), der um 0.4 Einheiten größer ist als der von 5-Methoxyisophthalsäuren (pKa = 4.03). Bei einer Titrations-Messung von **C<sub>10</sub>OIsA** und **(C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA** wurde die gleiche pKa-Differenz beobachtet. Beide Produkte wurden in einer Konzentration von  $1.25 \cdot 10^{-2}$  M in Ethanol gelöst und mit einer ethanolischen 0.01M KOH Lösung titriert. **(C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>IsA** besitzt pKa-Werte von 6.3 und 6.8. **MeOIsA** zeigt hingegen nur einen Äquivalenzpunkt, der pKa-Wert beträgt 5.75. Die hier sowohl durch Simulation als auch durch Titration bestimmten relativen Säurestärken stimmen in der Tendenz überein, dem es zeigt sich die höhere Basizität der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Vergleich zu den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. Dieser pKa-Unterschied könnte der entscheidende Faktor für das Ausbleiben von Mischkristallen sein, während die Sterik in die Gegenrichtung weist. Trotz all dieser möglichen Erklärungsausätze müssen weitere Untersuchungen zur Bestätigung erfolgen. Als Faktum steht jedoch eine minder starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Diazinen und den 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren im Vergleich zu den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren fest.

	Aus simulierten IR-Spektren, O-H Schwingungen der Carboxygruppen [cm <sup>-1</sup> ]	pKa	gemessene pKa
CH <sub>3</sub> OIsA	3852.10	4.034	
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> OIsA	3853.70	4.434	
C <sub>10</sub> OIsA			6.3 und 6.8*
(C <sub>10</sub> O) <sub>2</sub> IsA			5.75*
2-Hydroxybenzoesäure	3847.71	2.98	
3-Hydroxybenzoesäure	3852.70	4.08	
4-Hydroxybenzoesäure	3853.88	4.57	

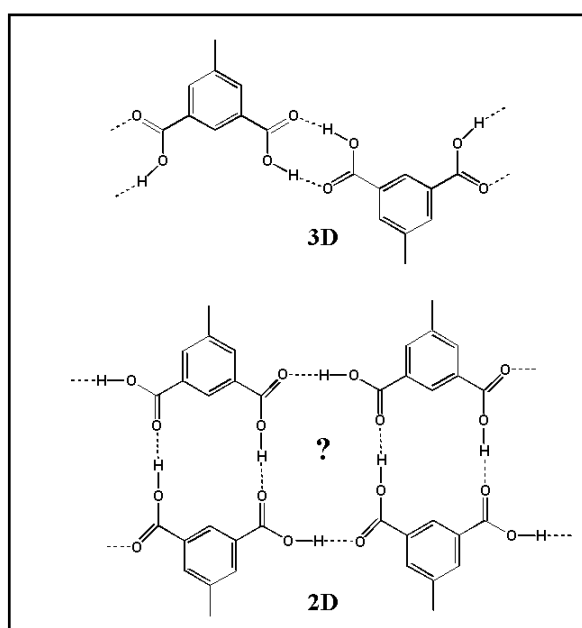
**Tabelle 3** Schwingungsfrequenzen der O-H Bindung der respektiven Carbonsäuregruppen und pKa Werte der entsprechenden Isophthalsäuren nach der Simulation. \*Die Produkte wurden aus eine Ethanol-Lösung 1.25 · 10<sup>-2</sup> M mit einer 0.01M Kalium-Lauge Ethanol-Lösung titriert.

## **II.2. 2D-Überstruktur der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren in Adsorbatmonoschichten.**

### Motivation

Die Untersuchungen an Assoziationspolymeren amphiphiler Dicarbonsäuren in Form von 2D-Überstrukturen wurden schon im Zuge unserer Arbeiten an den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und deren Derivate<sup>[69-71;140]</sup>, sowie den linearen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren und ihren Derivaten<sup>[67]</sup> vorgenommen. Diese beiden Verbindungsklassen bilden im Kristall zweidimensionale Schichten, die durch Stapelung eine 3-dimensionale Einkristallstruktur bilden. Die Untersuchung von supramolekularen Aggregaten in Phasen unterschiedlicher Dimensionalität ist besonders im Rahmen von Kitaigorodskys<sup>[29]</sup> Aufbauprinzip von Interesse. Letzterer postulierte, daß die Kristallstrukturen von organischen Molekülkristallen aus Aggregaten niedrigerer Dimensionalität (1D und 2D) aufgebaut werden können. Die Rastertunnelmikroskopie bietet die Möglichkeit zweidimensionale Selbstorganisationen von Molekülen zu untersuchen, indem 2D-Strukturen von Adsorbat-Monolagen auf Graphit-Oberflächen visualisiert werden können. Durch derartige Untersuchungen könnten die 2D-Strukturen dieser beiden

Assoziationspolymere analysiert werden. Die 2D-Strukturen der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren sind isostrukturell im Vergleich zu ihren respektiven 3D-Kristallstrukturen. Die Moleküle organisieren sich zu einer lamellaren Struktur, in der die Terephthalsäuren eine lineares Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv zeigen und die Alkoxyketten zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge völlig interdigitieren. Bei der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Alkoxyketten zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge sind völlig interdigitiert, aber die Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren zeigen bei den 2D- und 3D-Strukturen geringfügige Unterschiede (Abbildung 62). Nachdem die Überstrukturen der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im 3D-Kristall bereits eingehend untersucht wurden, soll nun auf die Analyse der 2D-Struktur dieser Verbindung eingegangen werden. Die Besonderheit der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure ergibt sich aus der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen 3D-Kristallstruktur. Hierbei konnte bei den  $(C_nO)_2ISA$  (mit  $n = 7$  bis 12) eine 2D-Schichtstruktur beobachtet werden, aus der die 4-Alkoxykette in die dritte Dimension ragt. Es stellte sich daher die Frage, ob dieses Phänomen auch auf Monoschichten unter Verwendung von STM beobachtet werden könnte.



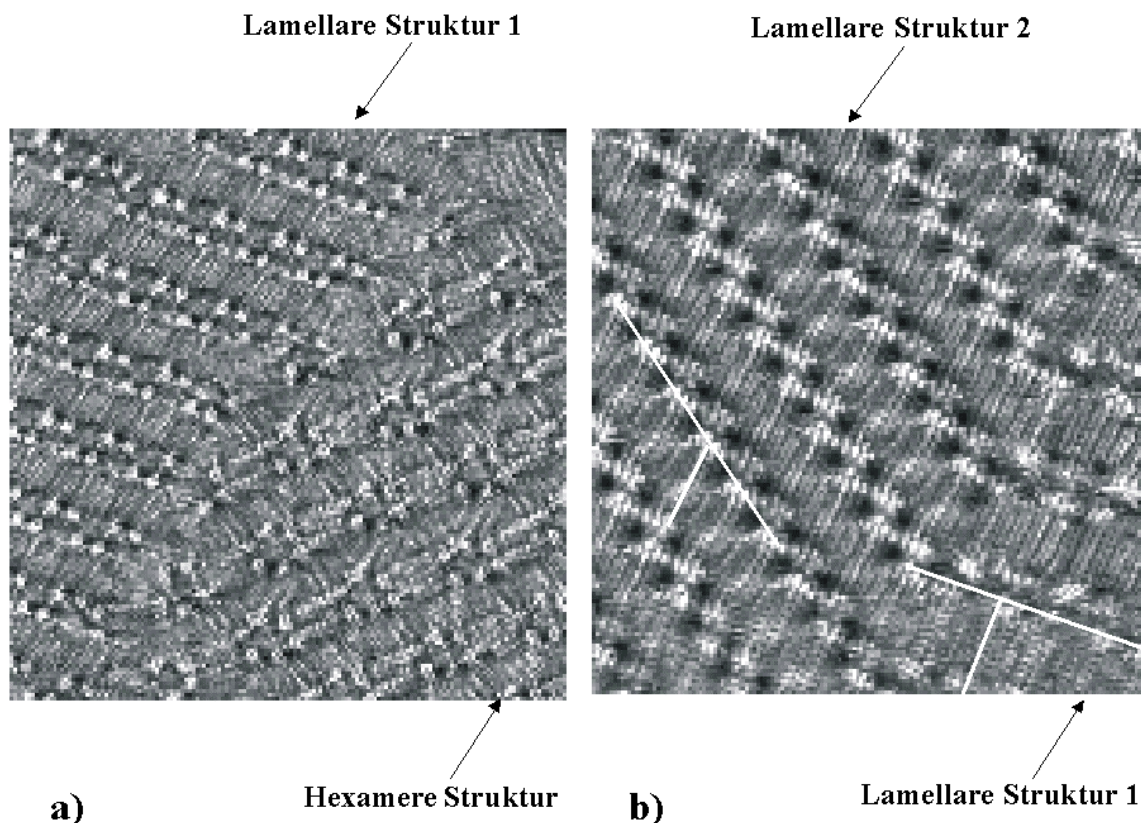
**Abb. 62** Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv der Isophthalsäuren im Kristall und in der Adsorbat-Monolage

*Alle STM Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden zusammen mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. De Schryver in Leuven, Belgien durchgeführt.*

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Überstrukturbildung der 4,6-Di-*n*-

alkoxyisophthalsäuren wurden mit *André Guesquière* erarbeitet. In der STM-Analyse wurde nur die Monolage von  $(C_{15}O)_2IsA$  visualisiert, die homologen Moleküle sind Gegenstand weiterer STM-Untersuchungen. Der Grund, warum  $(C_{15}O)_2IsA$  gewählt wurde und keine  $(C_nO)_2IsA$ , deren Kristallstruktur schon bekannt ist und damit die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit der 3D- und 2D-Überstruktur bieten würde, liegt darin daß die langkettigen Alkoxysubstituenten bei  $(C_nO)_2IsA$  eine stabilere Monolage auf HOPG-Oberfläche ausbilden.

Die in 1-Octanol gelöste 4,6-Di-*n*-pentadecyloxyisophthalsäure (**15**) bildet an der Grenzfläche zwischen HOPG und der darüberliegenden Lösung eine Adsorbat-Monolage. Die Anordnung der Moleküle kann durch die gute Auflösung des STM-Bildes visualisiert werden. Wie bei den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren werden die hellen kreisförmigen Kontraste von den Isophthalsäuren verursacht, die verstärkt den Tunnelstrom leiten. Die linear gepunkteten Kontraste entsprechen den Kohlenstoffatomen der Alkoxyketten. Bei den verschiedenen Messungen dieser Lösung, werden drei unterschiedliche 2D-Überstrukturen beobachtet. In der Abbildung 63.a sind zwei verschiedene zweidimensionale Anordnungen der Moleküle zu erkennen. Links in dieser Abbildung zeigen die Moleküle eine lamellare Schichtstruktur, rechts bilden die Isophthalsäuren eine hexagonale Struktur aus. In der Abbildung 63.b sind zwei unterschiedliche lamellare Strukturen sichtbar. Die Morphologien der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäureketten sind nicht identisch. Der Winkel zwischen den Alkoxyketten und der Lamellenachse, die durch die Richtung der Isophthalsäureketten vorgegeben ist, ist bei der Überstruktur rechts viel größer als bei der linken.

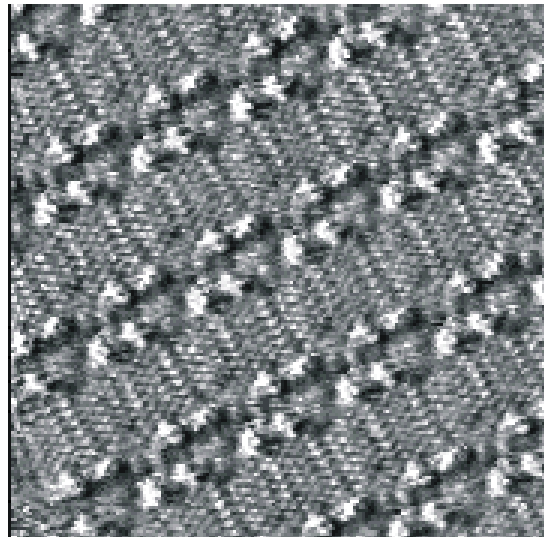


**Abb. 63.a** STM-Bild der beiden verschiedenen Überstrukturen in der Monolage von  $(\text{C}_{15}\text{O})_2\text{IsA}$ , bestehend aus einer Lösung  $(\text{C}_{15}\text{O})_2\text{IsA}$  und 1-Octanol. Eine lamellare und eine hexamere Struktur sind zu beobachten.

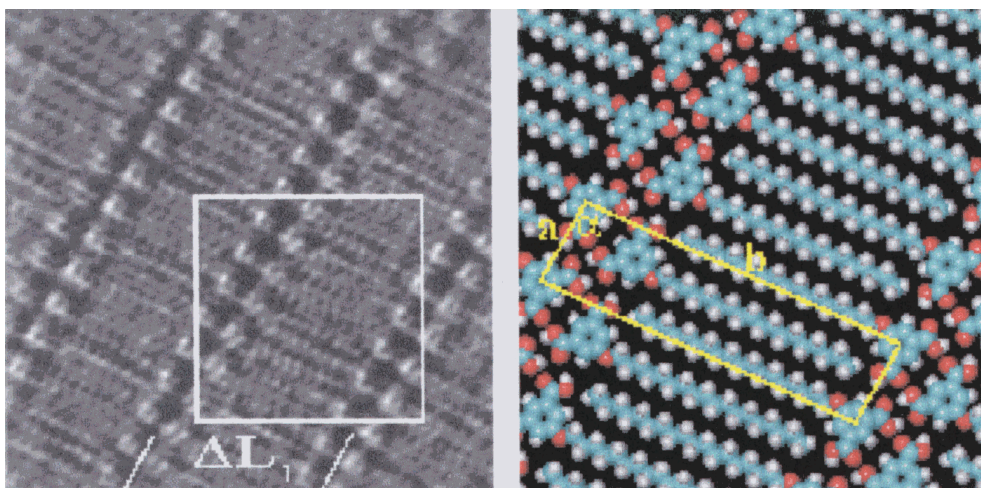
**Abb. 63.b** STM-Bild derselben Probe, bei der die gleiche lamellare Struktur wie in Abbildung 63.a zu beobachten ist (lamellare Struktur 1), die allerdings in eine andere Schichtstruktur übergeht (lamellare Struktur 2). Diese Schichtstruktur zeichnet sich durch eine unterschiedliche Anordnung der wasserstoffbrücken-gebundenen Isophthalsäuren aus.

In der Abbildung 64 erkennt man eine lamellare Überstruktur mit einer zur Lamellenachse nahezu senkrechten Alkoxykettenanordnung (lamellare Struktur 1). Im Gegensatz zu den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten, bei denen sich der aliphatische Alkohol normalerweise als Coadsorbat zwischen den hydrophilen Isophthalsäureköpfen anlagert<sup>[64]</sup>, befindet sich in dieser 2D-Struktur kein Alkohol. Abbildung 66 zeigt ein STM-Bild der  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  in Phenylloctan. Die Anordnungen der Moleküle in diesem Bild sind analog zu denen in Abbildung 64. Die STM-Bilder von  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  und  $(\text{C}_{15}\text{O})_2\text{IsA}$  differenzieren sich in den Kontrasten entlang der Isophthalsäuren. Im Fall der  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  bilden die hellen kreisförmigen Kontraste der Isophthalsäuren eine lineare kontinuierliche Kette. Im Fall der  $(\text{C}_{15}\text{O})_2\text{IsA}$  beobachtet man innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette die wiederkehrende Abfolge zweier Isophthalsäuren, zum einen in Form eines grauen zum anderen eines helleren Fleckes. Der Abstand zwischen zwei Isophthalsäuren beträgt ca. 9.4 Å,

und entspricht somit dem Wert der  $C_{18}OI_sA$ 's ( $9.5 \text{ \AA}$ ). Die Breite der Lamelle hat einen Wert von  $34.4 \text{ \AA}$ . Dies zeigt, daß die Moleküle mit mindestens einer der Alkoxyketten flach auf der Oberfläche liegen. Die gute submolekulare Auflösung in dieser Monolage ermöglicht die Messung der Moiré-Periode der Alkoxyketten innerhalb der Lamellen, die  $27.7 \text{ \AA}$  beträgt. Der Abstand von zwei Alkoxyketten beträgt  $4.6 \text{ \AA}$ . Dividiert man die Moiré-Periode durch den Alkoxykettenabstand, erhält man die Anzahl der Alkoxyketten innerhalb dieser Periode. Man beobachtet 6-Alkoxyketten für zwei mal drei Dicarbonsäure-Kopfgruppen, die eine lamellare voll interdigitierte Struktur bilden. Hieraus resultiert, daß die beiden Alkoxyketten nicht auf der Oberfläche liegen, sondern es findet eine Orientierung einiger Alkoxyketten der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren in Richtung Lösung statt.

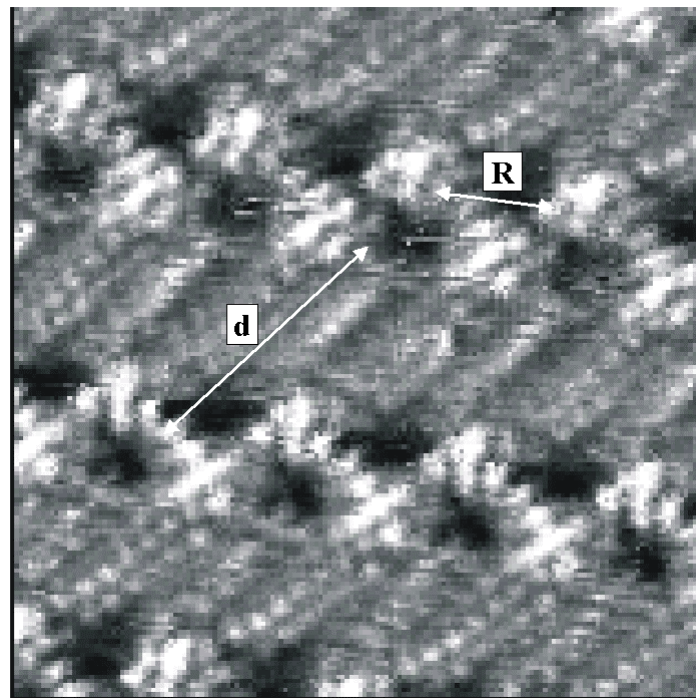


**Abb. 64** STM-Bild einer geordneten Adsorbat-Monolage von  $(C_{15}O)_2IsA$  an der 1-Octanol/HOPG-Grenzfläche



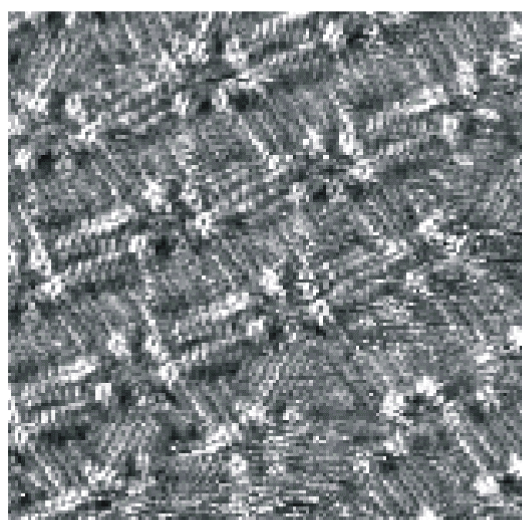
**Abb. 65** STM-Bild von einer  $C_{18}OI_sA$ -Adsorbat-Monolagenstruktur an der Grenzfläche zwischen 1-Phenylloctan/HOPG. Die Zellparameter dieser Struktur sind:  $a = 9.35 \pm 0.15 \text{ \AA}$ ,  $b = 36 \pm 2 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 81^\circ \pm 3^\circ$ .

Abbildung 66 stellt die zweite lamellare Struktur vor, die in der Monolage von  $(C_{15}O)_2IsA$  in Abbildung 63.b zu beobachten war. Die submolekulare Auflösung ist schlecht, da auf Grund des instabilen Zustandes der 2D-Überstruktur nur selten die Möglichkeit bestand, die Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$  zu beobachten. Es ergeben sich zwei signifikante Unterschiede im Vergleich zur ersten lamellaren Struktur. Wie in Abbildung 63.b zu sehen ist, beträgt der Winkel zwischen der Hauptachse der Alkoxykette und der Achse der Lamellen ca  $60^\circ$ . Bei der anderen lamellaren Struktur liegt er hingegen bei  $90^\circ$ . Des weiteren besteht eine Differenz der Muster von wasserstoffbrückengebundenen Ketten im Vergleich zu der anderen lamellaren Struktur. Helle kreisförmige Kontraste bilden eine zig-zag-förmige Struktur. In der Anordnung zwischen diesen zig-zag-Strukturen und der Organisation der Alkoxyketten sind dunkle, fast schwarze, Kontraste zu sehen, die bislang noch ungeklärt sind. Die einzigen Parameter, die zur Zeit bekannt sind, sind zum anderen Identitätsperiode der Moleküle innerhalb einer Lamelle, bzw. der Abstand von zwei identischen Isophthalsäuren innerhalb einer wasserstoffgebundenen Kette, der einen Wert von  $R=16.5 \text{ \AA}$  aufweist (Abbildung 66). Der Abstand  $d$  von zwei identischen Isophthalsäuren innerhalb einer Lamelle ist erstaunlicherweise mit einem Wert von  $34,4 \text{ \AA}$  identisch zu dem der Lamellenbreite, der in der ersten lamellaren Struktur (Abbildung 64) beobachtet wurde.

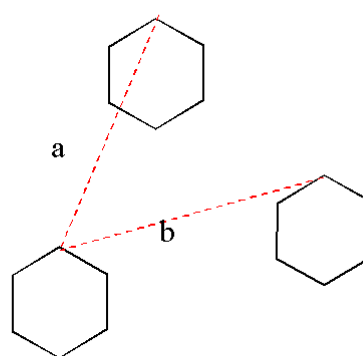


**Abb. 66** STM-Bild der Monolage aus  $(C_{15}O)_2IsA$ . Es zeigt eine andere lamellare Struktur als in Abbildung 64 „R“ ist der Abstand zweier Isophthalsäuren innerhalb einer H-Brückenkette und „d“ ist der Abstand zwischen zwei identischen Isophthalsäuren von zwei benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Strängen.

In der Monolage von  $(C_{15}O)_2IsA$  wurde als dritte Organisationsform eine hexagonale Struktur beobachtet, die aus Isophthalsäuren gebildet wird (Abbildung 67.a). Ebenso vorhanden sind Aggregate mit nur fünf Isophthalsäuren. Die Geometrie der hexameren Anordnung weist keine perfekt hexagonale Struktur der Isophthalsäuren auf. Abbildung 67.b zeigt eine schematische Darstellung für die Abstände der Aromaten innerhalb der hexagonalen Anordnung. Ihre Werte betragen  $a = 49.0 \text{ \AA}$  und  $b = 45.2 \text{ \AA}$ . Die Verzerrung resultiert nicht zwangsläufig aus einer schlechten Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle, sondern kann ebenso durch die thermische Bewegung der Moleküle während des Meßvorganges hervorgerufen worden sein. Die Strukturanalyse dieses STM-Bildes zeigt eine lineare Anordnung der Aromat-Hexamere. Die kreisförmigen Aggregate der Aromaten werden von interdigitierten Alkoxyketten separiert. Die Räume links und rechts dieser linearen Strukturen werden von vollständig interdigitierten Alkoxyketten besetzt. Durch die alternierende Organisation der linearen Anordnung der Aromataggregate und der senkrecht orientierten interdigitierten Alkoxyketten kann man, makroskopisch betrachtet, erneut von einer Schichtstruktur sprechen. Ebenso wie bei der zweiten lamellaren Struktur wurde diese Monolagen-Organisation bisher nur selten beobachtet.



a)

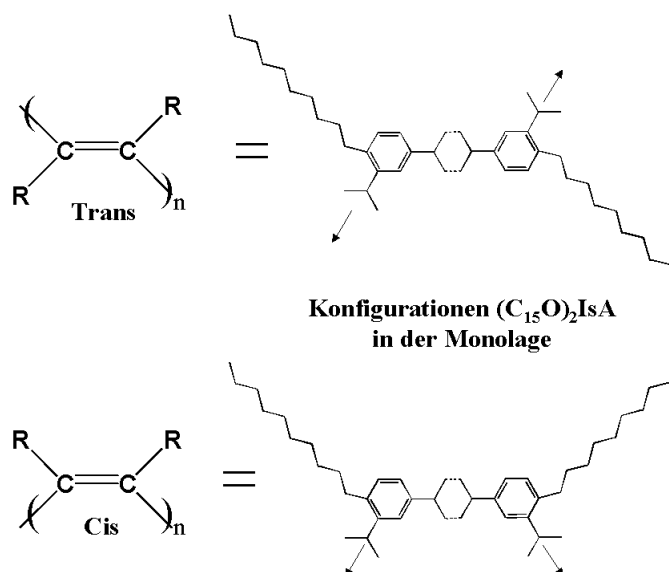


b)

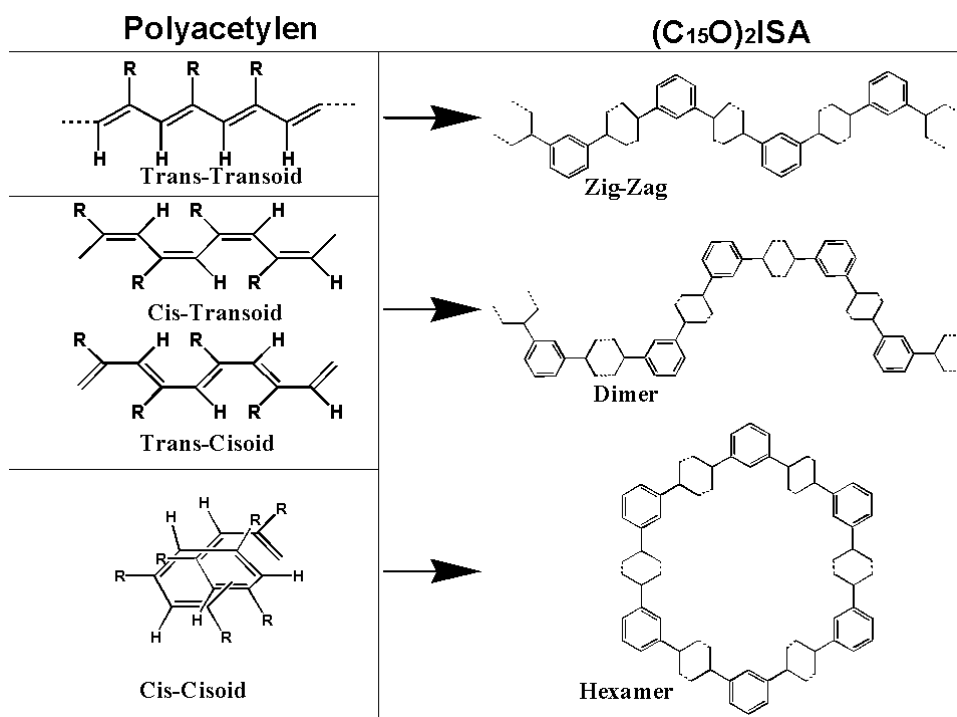
**Abb. 67.a** STM-Bild der hexagonalen Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$ .

**Abb. 67.b** Abstände der Benzolringe in der Hexamer-Struktur der Isophthalsäuren.

Im folgenden werden die drei Organisationsmöglichkeiten der  $(C_{15}O)_2IsA$  diskutiert. Zunächst kann man sowohl Schichtstrukturen als auch cyclische Strukturen beobachten. Bei Betrachtung der Organisation der Isophthalsäurekopfgruppen ohne Berücksichtigung der dunklen, bislang ungeklärten Räume, sind drei bekannte Anordnungsmuster sichtbar. Diese Organisationsmuster können mit den Konformationen des Polyacetylens im Kristall verglichen werden. In Polymeren, die in der Hauptkette pro Wiederholungseinheit eine Doppelbindung aufweisen, sind unterschiedliche Konfigurationen in Bezug auf die Doppelbindung möglich. Im Fall der Polyacetylene beziehen sich „cis“ und „trans“ auf die Konfiguration und damit auf die relative Lage der Kettenreste zur Doppelbindung (Abbildung 68). Drehungen um die Einfachbindung in der Polymerkette führen zu einer großen Anzahl von Konformationen. Vereinbarungsgemäß wird der „cisoiden“ Struktur ein Torsionswinkel von  $0^\circ$  und der „transoiden“ Struktur ein Winkel von  $180^\circ$  zugeordnet (Abbildung 69). Abbildung 68 zeigt, daß die Konfigurationsmöglichkeiten einer Doppelbindung in Analogie zu denen zweier wasserstoffbrückengebundener Isophthalsäuren in der Monolage stehen. In beiden Fällen liegen planare Verknüpfungen vor, und die Substituenten weisen in einen Winkel von etwa  $120^\circ$  von der Verknüpfungssachse fort. Die trans-transoid-Konformation des Polyacetylens entspricht der zig-zag-Struktur der Isophthalsäuren, die in der STM-Aufnahme Abbildung 66 zu erkennen ist. Die STM-Aufnahme in Abbildung 64 zeigt die „Dimer“-Struktur der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäure-Ketten, welche der cis-transoid- oder trans-cisoid-Struktur des Polyacetylens gleicht. Schließlich entspricht die cyclische Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$  (vgl. STM Abbildung 67) der hypothetischen cis-cisoiden-Konformation des Polyacetylens<sup>[141]</sup>(Abbildung 69). Solche Aggregationsphänomene sind in Form bifunktionaler Donor-Akzeptor-Moleküle, die sich über Wasserstoffbrückenbindung anordnen können, bekannt.<sup>[25;26;41-44;44;45;65]</sup>



**Abb. 68** Die Konfiguration einer Doppelbindung und die der Isophthalsäuren in der Monolage bei  $(C_{15}O)_2ISA$  sind sehr ähnlich, da eine Doppelbindung und eine Wasserstoffbrücke zweier Carbonsäuren planar sind.

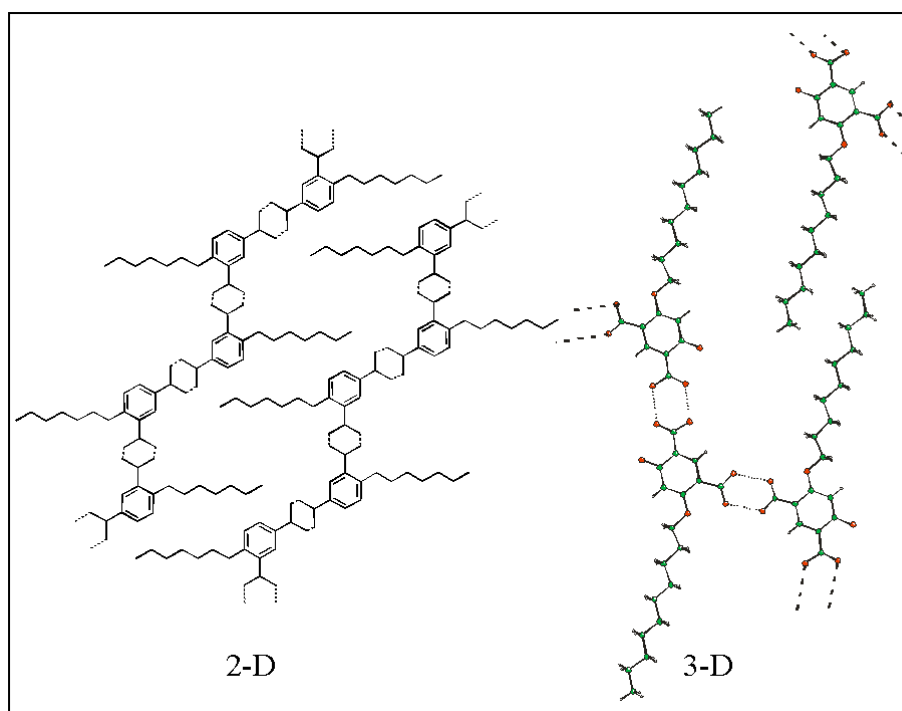


**Abb. 69** Mögliche Anordnungen der Isophthalsäuren in Monolagen, im Vergleich zu den verschiedenen Modifikationen des kristallinen Polyacetylens.

Nachdem die Anordnung der Isophthalsäuren in den verschiedenen Strukturen definiert wurde, erfolgt nun das Zusammenfügen der Alkoxyketten mit dem Aromaten und somit letztendlich die Reproduktion der im STM-Bild dargestellten Strukturen.

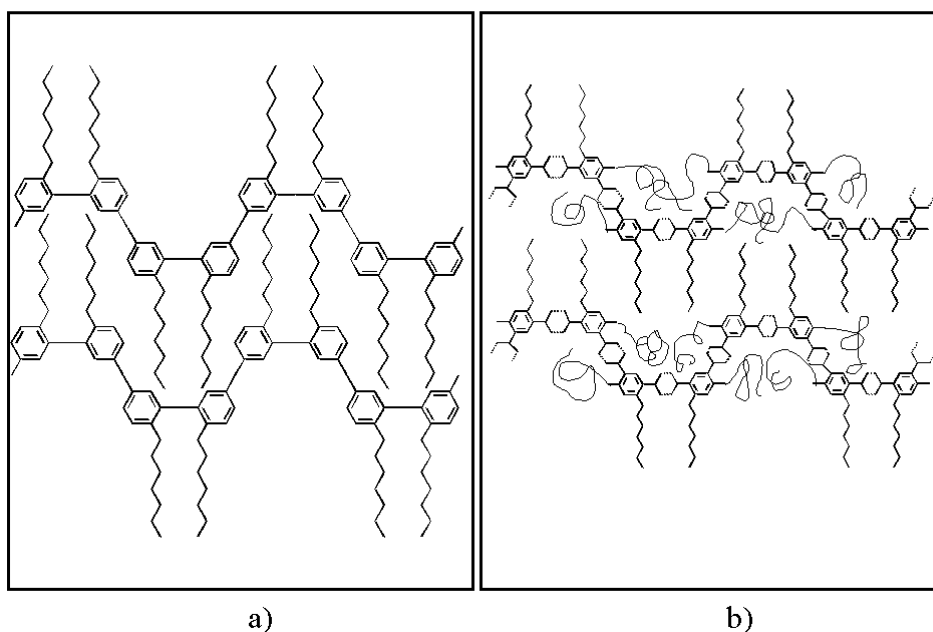
So konnte beobachtet werden, daß in der Lamellarstruktur, in der die Isophthalsäuren eine zig-zag-wasserstoffbrückengebundenen Kette bilden, ein geringerer Anteil an Alkoxyketten vorliegt, als theoretisch vorhanden sein müßte. Sowohl in diesem Fall, als auch

bei der ersten Lamellarstruktur (dimere Organisation der Isophthalsäuren) bestand zwischen der Anzahl der Aromaten und Alkoxyketten ein Verhältnis von eins zu eins. Daraus folgt die Annahme, daß die  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle nur mit jener Alkoxykette auf der Graphitoberfläche aufliegen und deren Konformation anhand der Lamellenbreite von  $34,4 \text{ \AA}$  eine komplette *all-trans*-Ausrichtung besitzt. Danach bestehen große Parallelen zwischen der 2D-Überstruktur verglichen mit der 3D-Struktur der  $(C_nO)_2IsA$  mit  $n = 9$  oder  $10$ . Die Ähnlichkeit läßt sich an der wasserstoffbrückengebundenen Kette festmachen und ebenso daran, daß eine Alkoxykette pro Molekül mit den gebundenen Aromaten eine planare Organisation bildet. Die Alkoxyketten interdigitieren untereinander und die jeweils zweite Alkoxykette zeigt aus der Ebene heraus. In der Abbildung 70 sind die vermuteten zig-zag 2D-Überstrukturen der  $(C_{15}O)_2IsA$  und die Kristallstruktur von  $(C_{10}O)_2IsA$  nebeneinander abgebildet. Bei einem Vergleich der vorhandenen Strukturparameter erweisen sich die selbstorganisierten Strukturen fast isostrukturell. Die Identitätsperiode bei  $(C_{15}O)_2IsA$  in der Monolage beträgt  $16,5 \text{ \AA}$  und die von  $(C_{10}O)_2IsA$  im Kristall  $15,9 \text{ \AA}$ . Der Winkel zwischen der Hauptachse der Alkoxykette und der Lamellenachse beträgt ca.  $60^\circ$  in der 2D-Struktur und von  $57^\circ$  für  $(C_{10}O)_2IsA$  im Kristall. Die Breiten der Lamellen können nicht verglichen werden, da erstens die Alkoxyketten von unterschiedlicher Länge und zweitens nicht vollständig im Kristall interdigitiert sind.



**Abb. 70** Links eine schematische Darstellung der Organisation der  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle in der Monolage (Lamellare Struktur 2). Rechts die Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle im Einkristall. In beiden Fällen wurden nur die Alkoxyketten gezeigt, die in der Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Kette liegen.

Wie schon erwähnt, ist innerhalb der lamellaren Struktur, in der die Isophthalsäuren eine cis-transoide-Konformation besitzen (dimere Organisation der Isophthalsäuren), der Anteil an beobachtbaren Alkoxyketten pro Molekül 50 %. Da des weitern die Lamellenbreite 34.4 Å beträgt, wird angenommen, daß die Alkoxykette eine komplette *all-trans*-Konformation auf der Graphitoberfläche einnimmt. Die andere Alkoxykette zeigt in Richtung Lösung und wird somit unsichtbar für das Rastern der STM-Spitze. Abbildung 71.a zeigt eine schematische Darstellung dieser Hypothese. In dem entsprechenden STM-Bild in Abbildung 64 sind neben den aromatischen Dimeren graue Räume zu beobachten, in denen sich vermutlich die zweiten Alkoxyketten in einer anisotropen Form (Abbildung 71.b) befinden. Diese Hypothese steht im Einklang mit der Geometrie der Moleküle und kann daher eine Erklärung für die grauen Kontraste liefern.

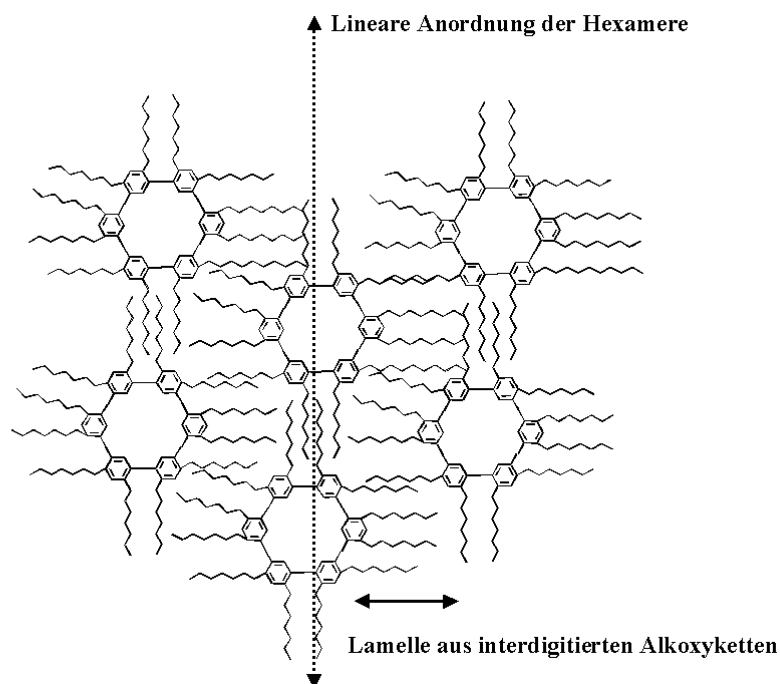


**Abb. 71.a** Schematische Darstellung der Anordnung der Molekülen in der Adsorbat-Monolage. Eine der beiden Alkoxyketten zeigt in Richtung Lösung und die andere bildet eine Lamellarstruktur.

**Abb. 71.b** zeigt die gleiche Überstruktur wie in Abb. 71.a in diesem Fall sind beide Alkoxyketten auf der Graphitoberfläche, wobei die eine lamellar organisiert und die andere anisotrop zwischen den Aromaten angelagert ist.

Eine Analyse der Organisation der  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle in der cyclischen Struktur wurde schon im Vorfeld erstellt. In der Abbildung 72 wird ein vereinfachtes Modell der entsprechenden Überstruktur gezeigt. In diesem Fall haben alle  $(C_{15}O)_2IsA$ -Molekülen, im Gegensatz zu den lamellaren Strukturen, die beide Alkoxyketten auf der Graphitoberfläche

liegen. Diese Hypothese konnte durch eine einfache Methode bewiesen werden. Es wurden in einem vergrößerten STM-Bild die Flächen, in denen sich die Aromaten und die Alkoxyketten befinden, herausgeschnitten und durch Ermittlung des Gewichts der Anteil der beiden verbleibenden Flächen gemessen. Im Fall der lamellaren Struktur beobachtete man ein Verhältnis von eins zu eins, für die cyclischen Strukturen dagegen einen Anteil von einem Aromaten zu zwei Alkoxyketten. In diesem Fall können zwei verschiedenartige Alkoxyketten unterschieden werden. Erster Art sind die, die parallel zu der Anordnung der hexagonalen Aggregate liegen. Sie füllen durch Interdigitation die Räume zwischen den hexameren Aggregaten und bilden somit eine lineare Organisation. Die zweite Art an Alkoxyketten befinden sich senkrecht zu dieser linearen Organisationen. Durch Interdigitation mit den Nachbaralkoxyketten füllen sie die Räume zwischen den kettenförmig organisierten hexagonalen Aggregaten aus.



**Abb. 72** Modell über die vermutliche Anordnung der  $(C_{15}O)_2IsA$ -Moleküle in der hexagonalen Struktur.

Schlußfolgerung aus der Organisation der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure in 2D und 3D

*Moessner*<sup>[65]</sup> wies in seiner Arbeit die Bildung von cyclischen Hexamerstrukturen von 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mit mittellangen ( $6 \leq n \leq 10$ ) Alkoxyketten nach. Bei Zunahme der Alkoxykettenlänge ( $n \geq 12$ ) ändert sich die Organisation in eine Lamellarstruktur. Die Selbstorganisation der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure im Kristall weist parallele

Beobachtungsmerkmale auf. So kristallisieren die  $(C_nO)_2IsA$  in einem monoklinen Kristallsystem bei einer Alkoxykettenlänge von  $n = 7$ . Die zig-zag-Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren bleibt die gleiche wie in der beobachteten Lamellarstruktur der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. Eine Alkoxykette der  $(C_nO)_2IsA$  organisiert sich auf der gleichen Ebene der Aromaten und bildet mit den homologen Nachbarn eine Herringbone-Struktur. Die zweite Alkoxykette orientiert sich fehlgeordnet aus dieser Ebene und interdigitiert mit den homologen Alkoxyketten aus der oberen oder unteren Ebene. Bei Zunahme der Alkoxykettenlänge ( $8 < n \leq 12$ ) kristallisieren die 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren in einem triklinen Kristallsystem. Der Hauptunterschied zwischen dieser Struktur und der zuvor beschriebenen ist die Anordnung der Alkoxykette in der Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten. Die Herringbone-Organisation wird durch eine Lamellarstruktur ersetzt. Dabei bleibt das Muster der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren unverändert. Die zweite Alkoxykette orientiert sich aus der Aromatenebene heraus und ordnet sich mit den homologen Seitenketten an, die aus den oberen oder unteren wasserstoffbrückengebundenen Strängen stammen. Mittels Röntgenpulverdiffraktogrammen konnten bei Alkoxyketten mit einer Länge größer als  $n_1$  ( $15 \leq n_1$ ) weitere Strukturänderungen im Festkörper nachgewiesen werden. Bei dieser Alkoxykettenlänge bilden die Moleküle erneut typische Lamellarstrukturen, die ebenso bei den langkettigen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren beobachtet wurden. Die beiden Seitenketten von  $(C_nO)_2IsA$  sind vermutlich parallel zueinander angeordnet.

Durch STM-Analyse wurden auch die 2D-Überstrukturen der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure untersucht. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde lediglich nur die 4,6-Di-*n*-pentadecylisophthalsäure-Monolage (**15**) visualisiert, die homologen Moleküle sind Gegenstand weiterer STM-Untersuchungen. Innerhalb einer Adsorbat-Monolage konnten drei verschiedene Anordnungen nachgewiesen werden. Trotz der Notwendigkeit weiterer Untersuchungen, um ein besseres Verständnis über die Molekularanordnung zu erlangen, ist es durchaus möglich, die Organisation der Moleküle zu erklären. Die Morphologie der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren können analog der bekannten Konformationen des Polyacetylen erläutert werden. Die Aromaten der Isophthalsäure nehmen durch ihre Wasserstoffbrücken-Bindungsorientierung eine zig-zag (trans-transoide), eine Dimer (cis-transoide) und eine Zyklische (cis-cisoide) Konformation ein. Bei der trans und der cis-transoiden Anordnung der Aromaten ist die Struktur lamellar, und nur eine einzige Alkoxykette der Moleküle liegt auf der Graphitoberfläche. Bei der trans-Konformation weist die zweite Alkoxykette sehr wahrscheinlich in Richtung Lösung. Diese Monolagen-Struktur

zeigt große Ähnlichkeiten zu den Beobachtungen des Kristalls mit Alkoxyketten von einer Länge von 9 oder 10 Kohlenstoffeinheiten auf. Die Beschreibung der Anordnung der zweiten Alkoxykette im Fall der cis-transoiden Konformation in 2D ist rein spekulativ. Es bestünde die Möglichkeit, ähnlich der trans Form, einer Ausrichtung der zweiten Alkoxykette in Richtung Lösung. Im STM-Bild sind zwischen den aromatischen Bereichen graue Räume zu beobachten. Diese Räume können eventuell durch die zweite Alkoxykette besetzt sein, in der sich dann die aliphatische Kette in einem isotropen Zustand befinden würde. In der letzten 2D-Struktur ist die Konformation der Isophthalsäure cis-cisoid bzw. bildet hexagonale Aggregate. In diesem Fall liegen beide Alkoxyketten auf der Adsorbat-Oberfläche. Sie interdigitieren vollständig mit den Alkoxyketten der Nachbaraggregate. Die Aromatenaggregate sind linear angeordnet, und ein Teil der Alkoxyketten befindet sich zwischen diesen hintereinander liegenden Aggregaten. Die anderen Alkoxyketten haben ihre Hauptachse senkrecht dazu und füllen die Räume zwischen dieser linearen Organisation der hexagonalen Aggregate. Makroskopisch gesehen kann man sie wieder als eine Lamellarstruktur bezeichnen.

Bei den 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren wurde im Vergleich zur 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure eine größere Polymorphie in 2D als in 3D beobachtet. Trotz ihrer symmetrischen Geometrie verursacht die eingeführte Alkoxykette Störungen in der Organisation. Erstmals konnte in solchen wasserstoffbrückengebundenen selbstorganisierten Überstrukturen ein Übergang von 2D in 3D beobachtet werden. Es bildet sich eine perfekt geordnete 2D-Organisation, aus der in periodischen Abständen eine Alkoxykette herausragt. In bezug auf das Phasenverhalten unterscheiden sich die 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren von den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren durch die nicht vorhandene Mesophase. Die erhöhte van-der-Waals-Wechselwirkung im aliphatischen Bereich der zwei verfügbaren Alkoxyketten pro  $(C_nO)_2IsA$ -Molekül könnte hierfür eine Erklärung sein.

### III Überstrukturen semifluorierter 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure- und semifluorierter 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure-Derivate

#### Motivation

Sterisch anspruchsvoll substituierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren wurden von *Moessner*<sup>[65]</sup> und *Meiners*<sup>[67]</sup> intensiv untersucht. Die von ihnen verwendeten endständig substituierten Phenoxy-, p-Nitrophenoxy- oder p-Nitrostilben-Derivate wiesen immer das gleiche Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv im Festkörper auf, das identisch mit dem der reinen Isophthalsäure oder der **C<sub>n</sub>OIsA** ist. Aufbauend auf diese Arbeiten ergibt sich die Fragestellung, ob durch Einführung einer partiell fluorierten Alkoxykette eine Überstruktur ausgebildet werden kann und, ob diese sich dann signifikant von der nicht fluorierten **C<sub>n</sub>OIsA** unterscheidet. Eine Prognose über die zu erwartenden Strukturen ist schwer zu erstellen, da es sich um polyphile Moleküle handelt, deren drei Strukturelemente (hydriertes-, fluoriertes Alkoxykettensegment sowie Isophthalsäure) sich physikalisch konkurrierend zueinander verhalten. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der sogenannte „fluorophobe Effekt“ nur unzureichend verstanden und soll daher Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sein.

Bevor die Organisation der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren im Festkörper detailliert diskutiert wird, sollen anhand von Beispielen der fluorophobe Effekt und dessen Auswirkungen auf supramolekulare Phänomene erläutert werden.

Eine Mischung aus 500 ml *n*-Perfluorohexan und 500 ml *n*-Hexan verursacht eine Volumenexpansion auf bis zu 1030 ml und unterliegt einer kompletten Phasentrennung ab einer Temperatur von 25 °C <sup>[142-144]</sup>. Diese Ergebnisse belegen die ausgeprägte Inkompatibilität der zwei Verbindungen. Eine makroskopische Phasentrennung kann nur dann erfolgen, wenn die inkompatiblen Komponenten nicht kovalent miteinander verknüpft sind. Besteht jedoch eine kovalente Bindung zwischen perfluoriertem und perhydriertem Baustein, so kann das Molekül als ein nicht-ionisches Tensid betrachtet werden<sup>[145]</sup>. Diese Phasenseparation führt im Festkörper zu geordneten Mikrodomänen wie z.B. doppelschichtigen lamellaren Morphologien<sup>[146]</sup>. In Wasser können derartige Tenside

ebenfalls verschieden geordnete Strukturen ausbilden, wie z. B. Monolagen, doppelschichtige Membranen, Vesikel oder Mikroemulsionen<sup>[147]</sup>.

Erstmals wurden in den 70iger Jahren von *Mahler* partiell fluorierte Alkane synthetisiert. 1985 konnte *Mahler* beweisen, daß  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_9\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$  eine lamellare Morphologie im Festkörper aufweist<sup>[148]</sup>. Seit 1988 wurden die Untersuchungen auf diesem Gebiet intensiviert. *Brady* veröffentlichte Ergebnisse über die Bildung von Aggregaten des  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-CH}_3$  in einer perfluorierten Kohlenwasserstofflösung<sup>[149]</sup>. *Kunitake* beschrieb 1989 am Beispiel eines Lipidmoleküls mit zwei perfluorierten Alkylsubstituenten die Bildung einer doppellagigen Membran und eines Vesikels in einer Kohlenwasserstofflösung<sup>[150]</sup>. 1991 wurde die Oberflächenaktivität von Alkanen mit einem kurzen perfluorierten Teil auf Vaseline-Öl veröffentlicht<sup>[151]</sup>. Weiterhin wurden die Kristallstrukturen partiell fluoriertes Alkane in verschiedenen Festphasen beschrieben<sup>[152-156;156-158]</sup>. 1989 berichtete *Viney* über detaillierte Strukturanalysen von flüssigkristallinen Phasen von  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_9\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ <sup>[159]</sup> (Abbildung 73). Ebenso wurde das Phasenverhalten des Binärsystems semifluorierter Alkane mit verschiedenen langen perfluorierten Segmenten von *Dorset* 1990 beschrieben<sup>[160]</sup>.

Im Anschluß an diese Studien haben verschiedene Arbeitsgruppen den fluorophoben Effekt zur Stabilisierung von Mesogenen in der Mesophase benutzt. *Nguyen*<sup>[161]</sup> erreichte die Erhöhung des Schmelzpunktes und den Übergang von kristallin-nematisch in eine smektische Mesophase, indem er am Mesogen die Alkoxykette durch eine semifluorierte Alkoxykette ersetzte. Das entspricht einer erhöhten Ordnung in der Mesophase (Abbildung 74 a). *Ringsdorf*<sup>[162]</sup> stabilisierte eine kolumnare Mesophase in einem dreifach höheren Temperaturbereich (Abbildung 74 b) und *Percec*<sup>[163]</sup> konnte eine kolumnare Mesophase induzieren (Abbildung 74 c), indem semifluorierte Alkoxykette anstatt reine Alkoxysubstituenten verwendet wurden.

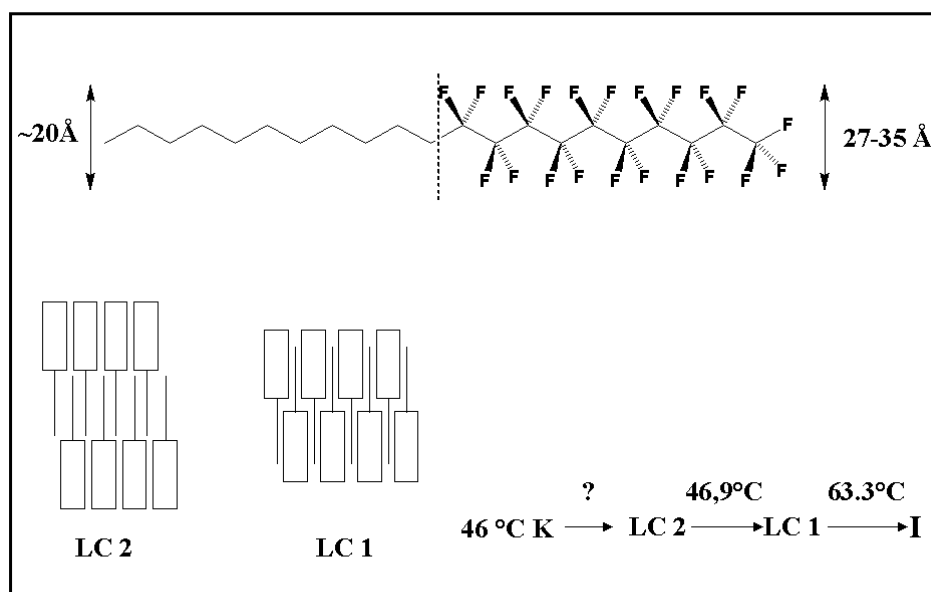


Abb. 73 Phasenverhalten der flüssigkristallinen Phasen von  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_9\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$ <sup>[159]</sup>

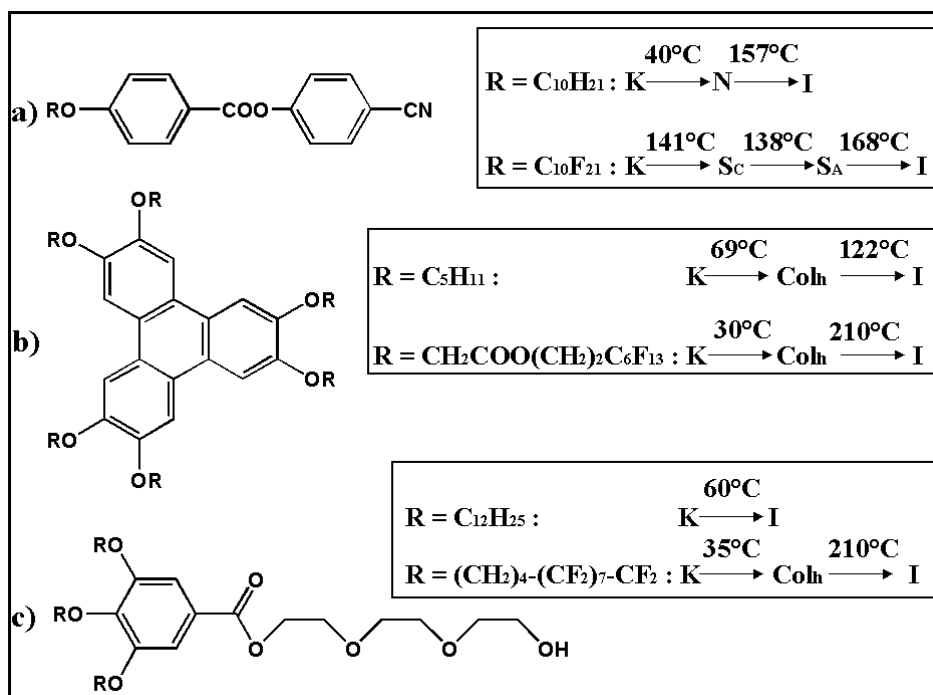


Abb. 74 Stabilisierung der smektischen<sup>[161]</sup> und kolumnaren<sup>[162;163]</sup> Mesophase durch den fluorophoben Effekt.

*Pospiech* und *Ober* analysierten die Eigenschaften von semifluorierten Polyestern bzw. von einem Polykondensat aus semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren oder 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäuren mit Hydrochinon. In ihren Untersuchungen variierte der Anteil an hydrierten und fluorierten Kohlenstoffen in den Alkoxyketten (jeweils  $\text{H}_6/\text{F}_6$ ,  $\text{H}_6/\text{F}_{10}$ ,  $\text{H}_{10}/\text{F}_8$ ,  $\text{H}_{10}/\text{F}_{10}$ ). Die fluorierten Alkoxykettensegmente waren immer endständig. Sie beobachteten

eine Erhöhung des hydrophoben Charakters dieser Polymere mit zunehmender Länge der fluorierten Kette. Bei den Polymeren mit Alkoxyketten H<sub>10</sub>/F<sub>10</sub> wurde über Röntgendiffraktometrie eine Mikrophasenseparation zwischen Hauptkette und Seitenketten beobachtet<sup>[164]</sup>. Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen soll ein Nachweis über die Selbstorganisation der Phthalsäure-Monomere der oben zitierten Polyester im Kristall und in der Monolage auf einer Graphitoberfläche erfolgen. Hierzu wurden verschiedene endständig semifluorierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren synthetisiert (**CF<sub>n</sub>CH<sub>m</sub>OIsA**) (Abbildung 75). Die zu synthetisierenden Verbindungen sollten sich in der Gesamtlänge der Alkoxykette nicht unterscheiden, dagegen im Anteil an perfluorierten und perhydrierten Kohlenstoffzentren (**CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** (**18**), **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** (**19**), **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** (**21**)). Ziel ist die Untersuchung des Einflusses des fluorophoben Effekts auf die Selbstorganisation in 2D und 3D. Die Überstrukturen der obengenannten Moleküle sollen durch Einkristallanalyse per Röntgenbeugung nachgewiesen werden, während Untersuchungen der Adsorbatmonolagen mittels STM erfolgen. Zusätzlich wird das Phasenverhalten bestimmt und mit dem der reinen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure **C<sub>n</sub>OIsA** verglichen. Um diesen Vergleich zu vervollständigen, wird eine semifluorierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure mit einer kürzeren Seitenkette dargestellt (**CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** (**20**)). Bei den zu synthetisierenden semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren handelt es sich um:

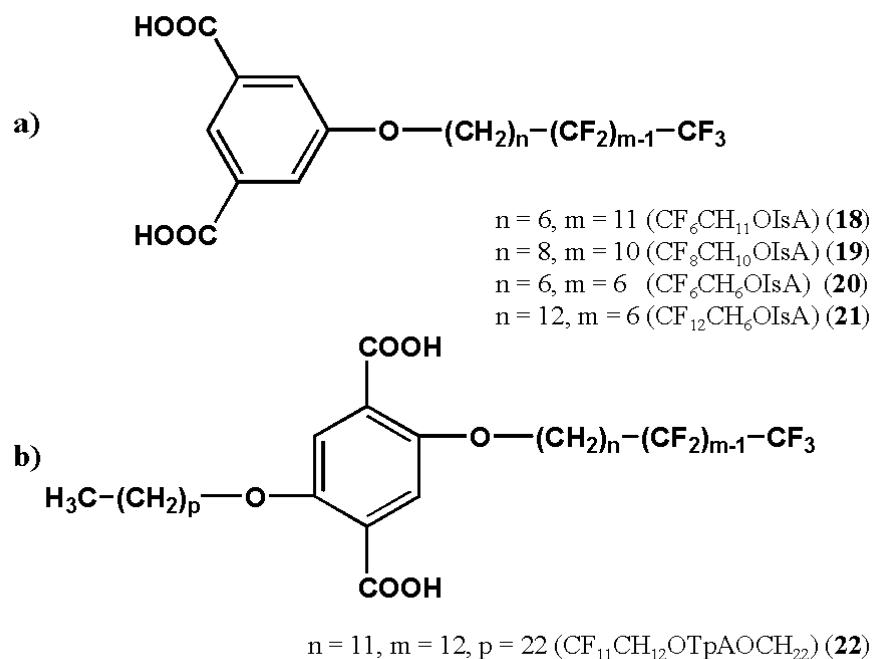
5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 17-Tridecafluoro-*n*-heptadecyloxy) isophthalsäure: **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** (**18**)

5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18-Pentacosafuoro-*n*-octadecyloxy)isophthalsäure: **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** (**21**)

5-(11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18-Heptadecafluoro-*n*-octadecyloxy)isophthalsäure: **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** (**19**)

5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-Tridecafluore-*n*-dodecyloxy)isophthalsäure: **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** (**20**)

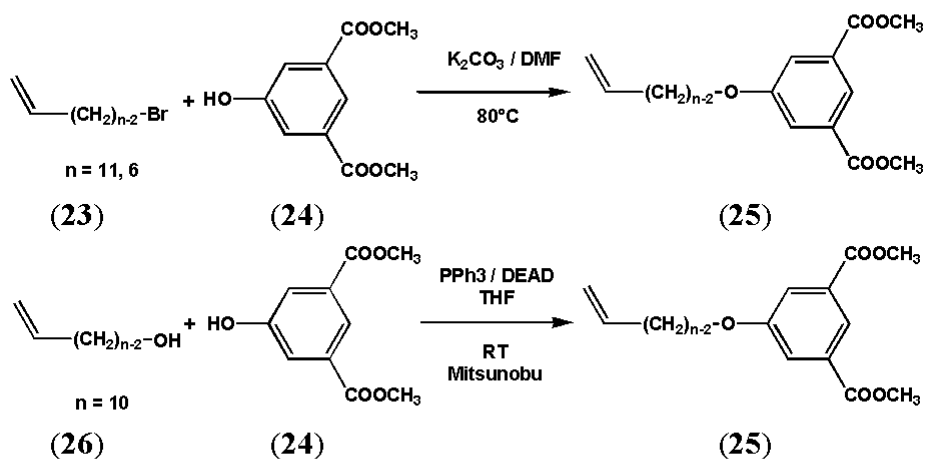
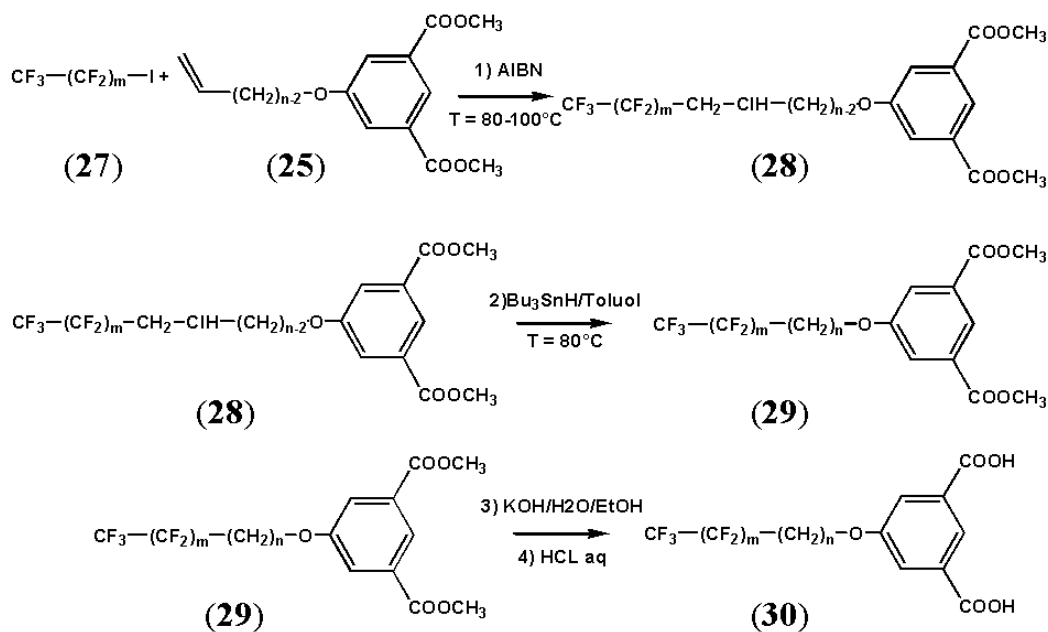
Für die Untersuchung mittels STM wird zusätzlich eine 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäure synthetisiert, in der nur eine Alkoxykette semifluoriert ist: 2-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 19, 19, 20, 20, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23-Pentacosafuoro-*n*-tricosyloxy), 5-*n*-Docosyloxyterephthalsäure: **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>** (**22**)



**Abb. 75** Die synthetisierten semifluorierten a) 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und b) 2,5-Di-*n*-Alkoxyterephthalsäure

### Darstellung der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure

Für die Herstellung von semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren sind vier Stufen erforderlich. Die perfluorierten Alkylketten werden durch eine radikalische Addition eines Perfluoroalkyliodids (**27**) an ein Dimethyl- $\omega$ -alkenyloxyisophthalat (**25**) angebracht. Diese Reaktion wird durch kontinuierliche Zugabe einer katalytischen Menge AIBN (2,2'-Azobisobuttersäurenitril) durchgeführt<sup>[165]</sup>. Das entstandene Methyliodid (**28**) wird nachträglich mittels *n*-Tributylzinnhydrid reduziert (Abbildung 77). Die Synthese der Dimethyl- $\omega$ -alkenyloxyisophthalats (**25**) verläuft über eine Phenolkupplung zwischen Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**24**) und 1-Bromalken (**23**) oder  $\omega$ -Alken-1-ol (**26**). Die Reaktionen mit dem 1-Bromalken werden unter Verwendung einer *Claisen*-Variante der *Williamson*-Ethersynthese<sup>[135]</sup> durchgeführt und die Phenolkupplung des  $\omega$ -Alken-1-ols durch eine *Mitsunobu*<sup>[166]</sup> Synthese (Abbildung 76). Eine Verseifung der Diester ergibt die erwünschten semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (**30**) (Abbildung 77).

Abb. 76 Darstellung der Dimethyl  $\omega$ -alkenyloxyisophthalate.Abb. 77 Additionsreaktion der perfluorierten Alkylkette an das Dimethyl 5- $\omega$ -alkenyloxyisophthalat. Anschließend erfolgt die Reduktion des Iodids zu dem semifluorierten Dimethyl 5-*n*-alkoxyisophthalat. Man erhält die Zielverbindung durch abschließende Verseifung.

Darstellung der 2-*n*-Semifluorierte alkoxy-5-*n*-alkoxyterephthalsäure

Die Synthese der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOC}_{22}$  (**22**) erfolgt in Anlehnung an die Darstellung der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure mit dem Unterschied, daß das Diethyl-2-*n*-docosyloxy-5-hydroxyterephthalat (**33**) im Vorfeld hergestellt werden muß (Abbildung 78.a) und b)). Diese Monoalkylierung wird durch einer ähnliche *Claisen*-Variante der *Williamson*-Ethersynthese<sup>[135]</sup> zwischen 1 Äquivalent Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat (**31**) mit 0.45 Äquivalent 1-Bromdocosan (**32**) durchgeführt. Die Isolierung des Produktes wird durch eine präparative HPLC (Säule Kromasil C18, Eluent THF/H<sub>2</sub>O 1:1) möglich. Die zusätzlichen Reaktionen, die zum Endprodukt führen, sind identisch mit der Synthese der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure.

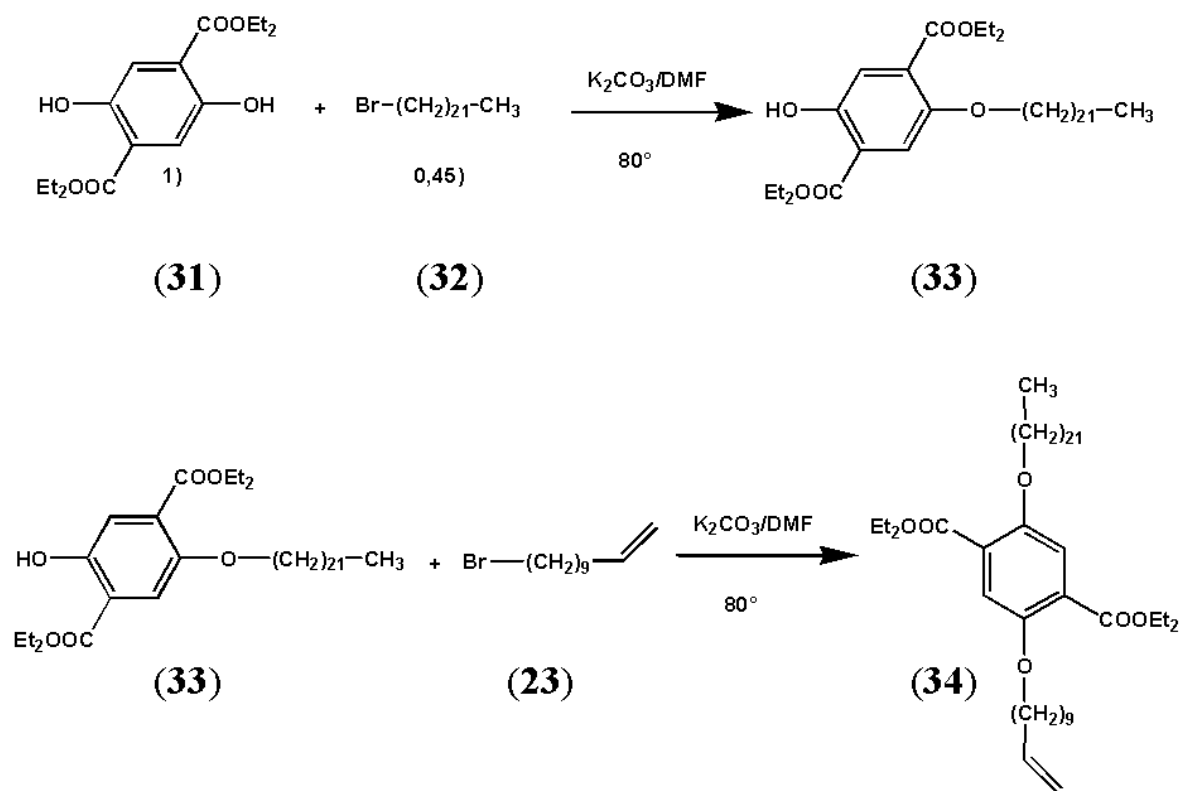


Abb. 78.a Darstellung der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOC}_{22}$  (**22**)

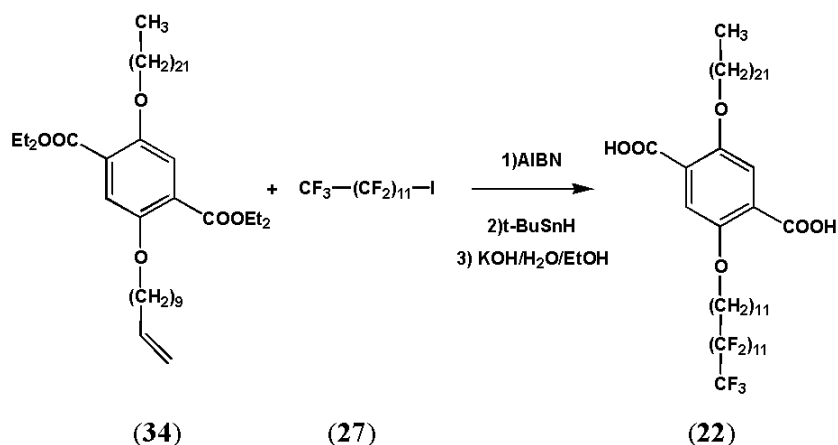


Abb. 78.b Darstellung der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOC}_{22}$  (22)

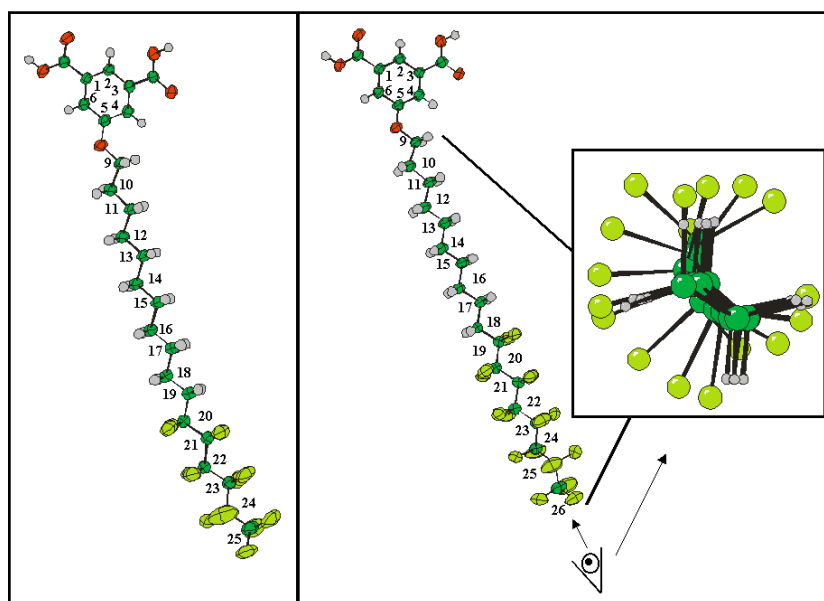
### III.1. Überstrukturen von semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten im Kristall

Die Züchtung der gesamten in dieser Arbeit diskutierten Einkristalle aus semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren erfolgt nach dem gleichen Herstellungsverfahren. Durch langsames Abkühlen einer Lösung aus ca. 50 mg  $\text{CF}_m\text{CH}_n\text{OIsA}$  in ca. 3 ml Essigsäureethylester von 50 °C auf Raumtemperatur werden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Alle  $\text{CF}_n\text{CH}_m\text{OIsA}$ -Moleküle kristallisieren in einem triklinen Kristallsystem. Die Raumgruppe der Einheitszelle ist immer P-1 und enthält zwei Moleküle. Die Zellparameter sind in der Tabelle 4 aufgelistet, und weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgeführt.

Die Anordnung der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ - und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ -Moleküle in ihren jeweiligen Kristallstrukturen sind fast identisch. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten wird nur die Struktur von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  (18) dargestellt. Die mit Klammer versehenen Parameter zeigen die Werte der Anordnung von  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ -Molekülen  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  unterscheiden sich sowohl voneinander, als auch von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ . Ihre jeweiligen Kristallstrukturen werden daher separat behandelt.

### III.1.1. Kristallstruktur von $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ und $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$

Die Konformationen der Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  in Abbildung 79 zeigen Ähnlichkeiten mit den  $\text{C}_n\text{OIsA}$ , deren Alkoxyketten mehr als 12 Kohlenstoffeinheiten beinhalten<sup>[64]</sup>. Das fluorierte Alkoxykettensegment ist hiervon ausgeschlossen, da es wegen des großen van-der-Waals Radius (1,4 Å) leicht verdreht vorliegt. Der Beginn einer Helix-Struktur ist bei  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  erkennbar und stellt eine für fluorierte Aliphate typische Konformation dar (Abbildung 79)<sup>[167]</sup>. Die semifluorierte Alkoxykette dieser Moleküle ist entlang ihrer Achse leicht gebogen, der Winkel dieses Bogens beträgt  $172.6^\circ$  ( $175.3^\circ$ ) und wird zwischen  $\text{C}_9\text{C}_{17}\text{C}_{25}$  ( $\text{C}_9\text{C}_{17}\text{C}_{26}$ ) (Abbildung 79) gemessen. Wie zu erwarten, bilden hier, wie auch bei den  $\text{C}_n\text{OIsA}$  und deren Derivate, die Kopfgruppen der Moleküle eine wasserstoffbrückengebundene Kette (Abbildung 80). Die aromatischen Ringe liegen innerhalb einer Kette vollkommen planar vor. Die Carbonsäuren liegen in der gleichen Ebene. Der Abstand zwischen zwei Säuregruppen zweier benachbarter Isophthalsäuren beträgt 2.62, 2.64 Å (2.62, 2.63Å) und liegt damit im üblichen Bereich für H-Brücken zwischen aromatischen Carbonsäuren.



**Abb.79** Konformation der Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  im Einkristall. Dazu wird die Helix-Konformation der semifluorierten Alkylkette von  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  entlang ihrer Achse gezeigt.

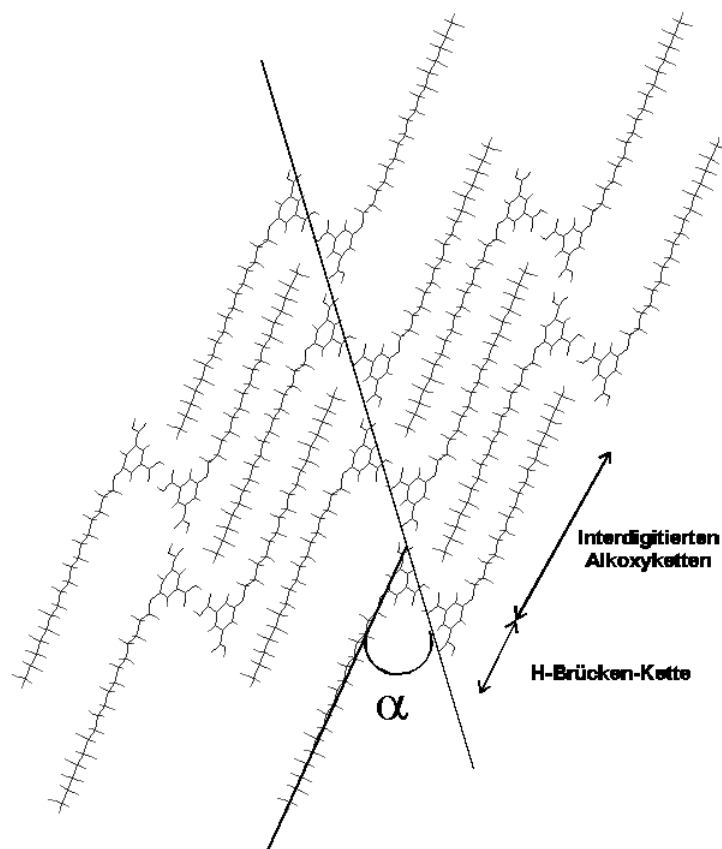
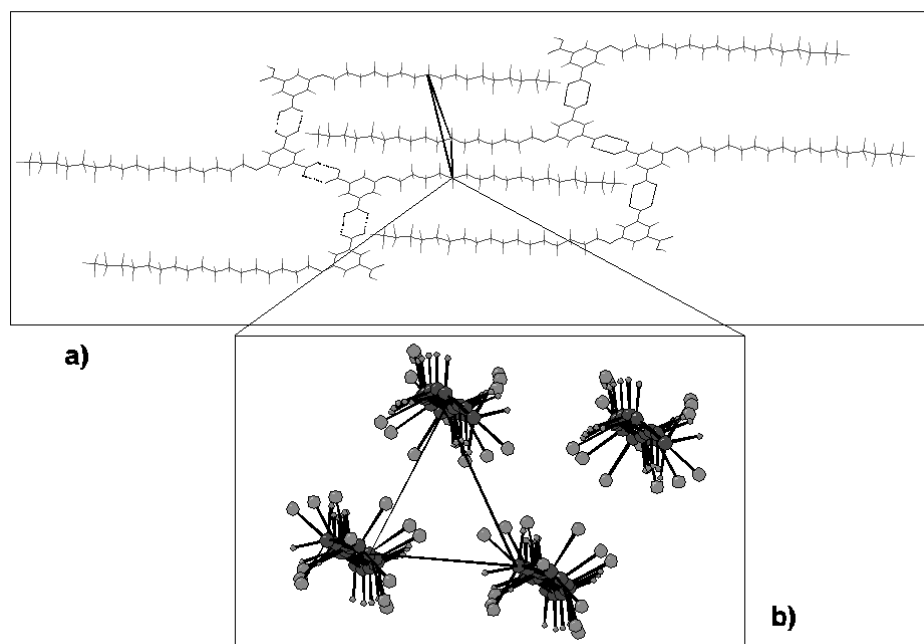


Abb. 80 Darstellung von zwei interdigitierten H-Brückensträngen und deren Vorkommen im Kristall der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  vorkommen.

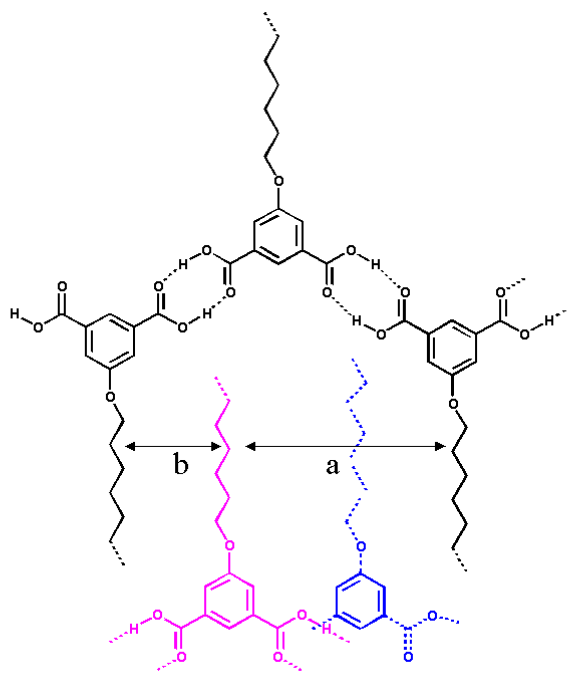
Der Diederwinkel zwischen der Ebene der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten und der Alkoxygruppe beträgt  $166.9^\circ$  ( $171.3^\circ$ ), d.h. das gesamte Molekül ist annähernd planar. Die Hauptachse der Alkylkette bildet zur Richtung der Wasserstoffbrückenkette einen Winkel  $\alpha$  von ca.  $65^\circ$  (ca.  $62^\circ$ ). Der Abstand zwischen zwei kristallographisch identischen Säuremolekülen eines wasserstoffbrückengebundenen Stranges (Identitätsperiode) beträgt  $16.44 \text{ \AA}$  ( $16.5 \text{ \AA}$ ). Die Seitenketten der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ -Moleküle innerhalb eines wasserstoffbrückengebundenen Stranges zeigen alternierend in entgegengesetzte Richtungen, wie in der Kristallstruktur in Abbildung 80 zu sehen ist. Die Seitengruppen von zwei benachbarten Strängen interdigitieren vollständig. Eine Projektion entlang der Alkoxyketten ist in Abbildung 81 zu sehen, wobei darauf hingewiesen werden sollte, daß die benachbarten Seitenketten in dieser Darstellung nicht auf gleicher Höhe angelegt sind, sondern alternierend. Der Raum zwischen den wasserstoffbrückengebundenen Ketten wird auf diese Art dreidimensional durch die Seitenketten besetzt.



**Abb. 81.a** Darstellung von zwei interdigitierten H-Brückensträngen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  in der Projektion der Aromatebene.

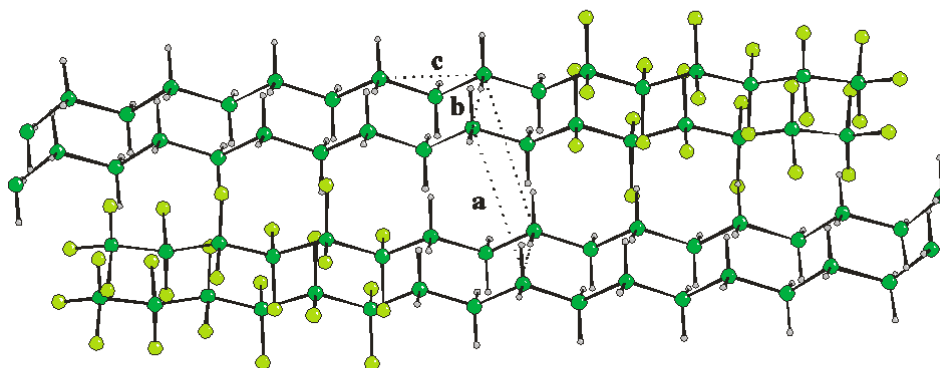
**Abb. 81.b** In der Projektion entlang der Alkoxykette ist klar zu erkennen, daß die Seitenketten von zwei nebeneinander liegenden wasserstoffbrückengebundenen Strängen nicht in einer Ebene liegen.

In Abbildung 82 ist die schematische Darstellung einer dreidimensionalen Packung der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  dargestellt. Mit diesem Bild soll verdeutlicht werden, wie die Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten gleichzeitig in der dritten Dimension eine kompakte Organisation der semifluorierten Alkoxyketten ermöglicht. Bei der Interdigitation von zwei wasserstoffbrückengebundenen Strängen (die violetten Moleküle gehören zu dem Strang, der sich oberhalb des schwarzen Stranges befindet, Abbildung 82) beobachtet man, daß die Alkoxyketten einen größeren „a“ und einen kleineren „b“ Abstand zueinander haben. Ursache dieses unterschiedlichen Abstandes ist eine leichte Verschiebung der interdigitierten Stränge in Richtung der Wasserstoffbrückenbindung. Des weiteren liegen diese beiden Stränge nicht in der gleichen Ebene, sondern in zwei gegeneinander versetzten Halbebenen. Um die Lücke im Bereich der Alkoxyketten zu füllen, ragt der Strang unter diese und zeigt eine gleiche Verschiebung in Richtung der Wasserstoffbrückenbindung (blaue liegen unterhalb der schwarzen Moleküle). Durch Stapelung der zweidimensionalen wasserstoffbrücken-gebundenen Stränge entsteht somit eine kompakte dreidimensionale Organisation der Alkoxyketten innerhalb der freien Räume der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten-Ketten.



**Abb. 82** Darstellung der dreidimensionalen Packung der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  Moleküle in der Kristallstruktur. (Die violetten Moleküle befinden sich oberhalb und die blauen Moleküle unterhalb der schwarzen).

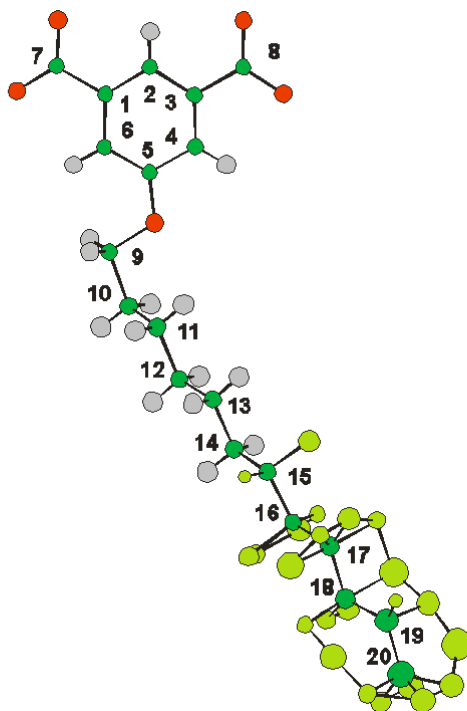
Nachdem die Anordnung der Seitengruppen diskutiert und in Abbildung 81 dargestellt wurde, erfolgt nun die Analyse der Subzelle der semifluorierten Alkoxyketten. Trotz relativ großer Abweichungen einzelner Parameter der Subzelle entlang der Ketten zeichnen sich Parallelen zu den im Vorfeld beschriebenen stabilen Subzellen des Polyethylen ab. Diese Abweichungen entlang der Ketten liegen in dem größeren Durchschnittsradius des fluorierten Kohlenstoffes begründet, die in einer leicht verdrehten Helix-Struktur anstelle einer *all-trans*-Konformation vorliegen. Abbildung 83 zeigt die Darstellung einer willkürlich ausgewählten Subzelle aus einem Bereich mit hydrierten Kohlenstoffen. In diesem Bereich sind die Parameter der Subzelle:  $a = 4.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.31 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.61^\circ$ ,  $\beta = 107.22^\circ$ ,  $\gamma = 109.57^\circ$  ( $a = 4.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.16^\circ$ ,  $\beta = 108.09^\circ$ ,  $\gamma = 114.53^\circ$ ). Nach einer Reduktion der Parameter dieser Subzelle nach *Delaunay*<sup>[168]</sup> ist sie näherungsweise monoklin. Das Subzellenvolumen beträgt  $57.4 \text{ \AA}^3$  ( $57.2 \text{ \AA}^3$ ), wie sich aus der Packungsdichte von 0.81 (0.81) errechnen läßt. Diese Dichte ist geringer als die des kristallinen Polyethylen von ca. 0.98. Die Gründe sind die oben erwähnten sterischen Einflüsse des fluorierten Alkoxykettensegments, die eine kompakte Organisation, wie es z.B. beim Polyethylen möglich ist, verhindern.



**Abb. 83** Darstellung der interdigitierten Alkylketten in der Kristallstruktur von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  sowie einer willkürlich ausgewählten Subzelle aus einem Bereich, in dem nur hydrierte Kohlenstoffe angeordnet sind.

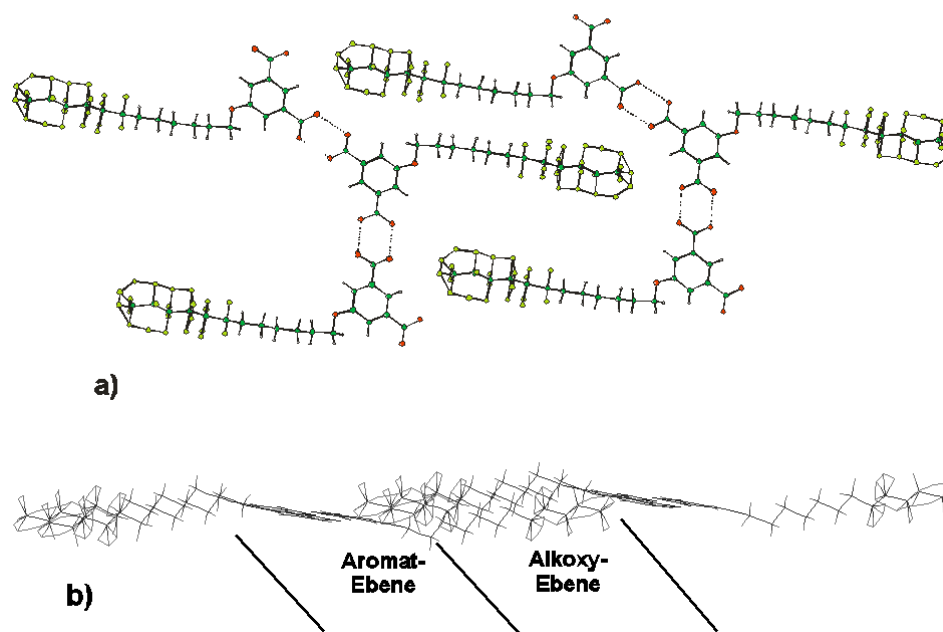
### III.1.2. Kristallstruktur von $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$

Die Konformation des Moleküls  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  wird in der Abbildung 84 gezeigt. Auf den ersten Blick scheint sie identisch mit derjenigen der Homologen  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  zu sein. Einzig bestehender Unterschied ist das fehlgeordnete fluorierte Alkoxykettensegment. Trotz dieses isotropen Charakters wirkt die gesamte Alkoxykette gestreckt und erweckt den Anschein einer annähernden *all-trans* Anordnung der Kohlenstoffatome. Zwischen der ersten und zweiten Methylengruppe ( $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ ) nach dem Sauerstoff besitzt die C-C-Bindung eine fast perfekte *gauche*-Konformation. In diesem Fall beträgt der Diederwinkel  $66^\circ$  und weicht somit von den Beispielen  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  ab.



**Abb. 84** Konformation der Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  im Kristall.

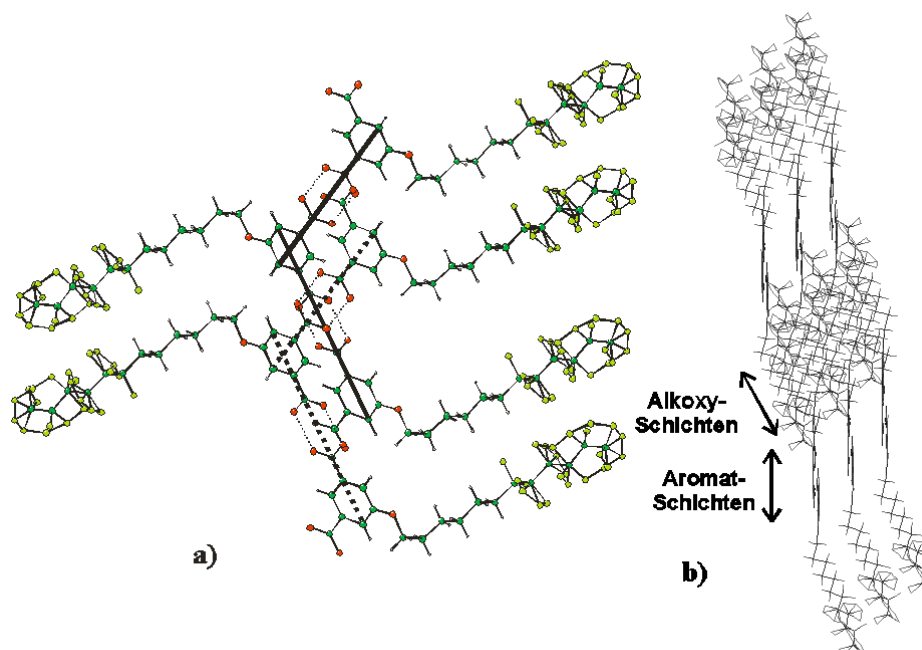
Die zwischen einzelnen Carbonsäurefunktionen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen bedingen eine planare Anordnung der Phenylringe. Der Abstand zwischen zwei Säuregruppen benachbarter Isophthalsäuremoleküle beträgt 2.57 und 2.53 Å und liegt damit im üblichen Bereich der Carbonsäure-Dimere. Die Identitätsperiode innerhalb eines H-brückengebundenen Stranges beträgt, wie bei den beiden anderen Homologen, 16.54 Å. Die Seitenketten einer wasserstoffbrückengebundenen Kette zeigen alternierend in entgegengesetzte Richtungen. Sie interdigitieren vollständig mit den Alkoxyketten der benachbarten H-brückengebundenen Ketten (Abbildung 85.a).



**Abb. 85.a** Darstellung von zwei interdigitierten wasserstoffbrückengebundenen Strängen in der Projektion senkrecht zu den Aromatebenen, wie sie in der Kristallstruktur von  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  zu beobachten sind.

**Abb. 85.b** Die gleiche Kristallstruktur wie in Abb. 85.a aber in der Projektion parallel zu den Aromatebenen.

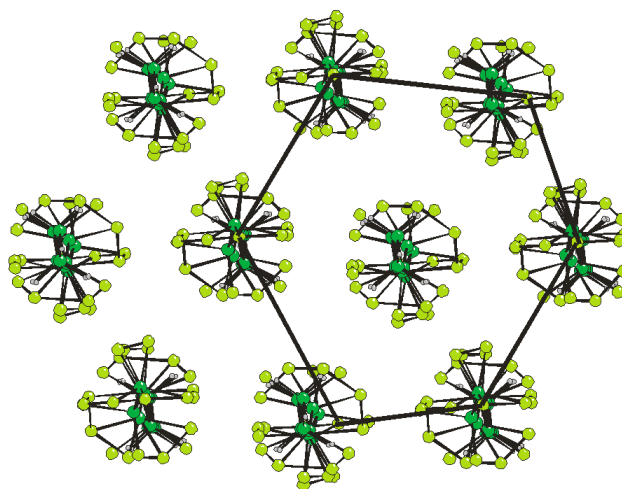
Die Kristallstrukturen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  weisen eine quasi planare Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Ketten und ihrer Alkoxyketten auf, die zwischen zwei benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Strängen interdigitieren. Die planaren wasserstoffbrückengebundenen Stränge sind nicht auf einer Ebene angeordnet, sondern leicht gegeneinander verschoben (siehe Abbildung 81). Diese Anordnung wurde in der Kristallstruktur von  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  nicht erreicht. Wie schon oben erwähnt und zudem in Abbildung 85.b zu sehen ist, bilden die Alkoxyketten mit den wasserstoffbrückengebundenen Aromaten einen Diederwinkel, und es findet eine Organisation der interdigitierten Alkoxyketten durch zwei nebeneinander liegende wasserstoffbrückengebundenen Stränge auf einer Ebene statt. Die Besetzung der dritten Dimension erfolgt durch Stapelung solcher gewölbter Ebenen, bestehend aus interdigitierten Strängen. Abbildung 86.a zeigt die Darstellung zweier übereinander liegender wasserstoffbrückengebundener Stränge. Die wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren sind übereinandergelagert und in Richtung ihrer Achse um eine halbe Einheit verschoben. Durch diese Stapelung von interdigitierten Strängen entsteht eine Nanophasentrennung zwischen Isophthalsäuren und semifluorierten Alkoxyketten im Kristall. (Abbildung 86.b).



**Abb 86.a** Zwei übereinander liegende wasserstoffbrückengebundene Stränge. Der untere Strang, der die Richtung der Wasserstoffbrücke angibt, ist mit einer gepunkteten Linie gekennzeichnet und der obere Strang mit einer durchgezogenen Linie.

**Abb 86.b** Stapelung von wasserstoffbrückengebundenen Strängen in der Projektion parallel zur Aromatenebene.

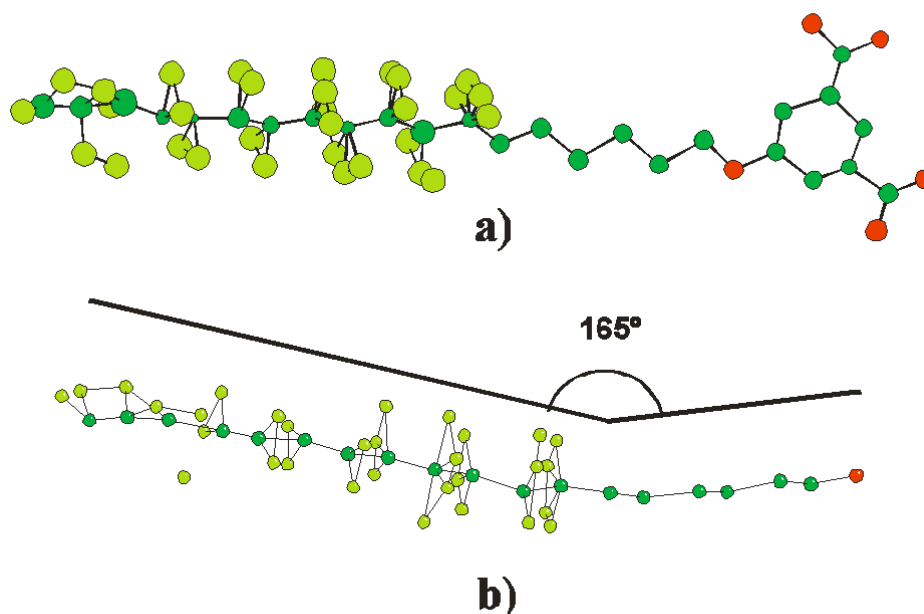
Durch die Fehlordnung der fluorinierten Alkoxykettensegmente in der Alkoxykette ändern sich die semifluorierten Alkoxyketten aus der definierten *all-trans*- oder Helix- Struktur in eine als „Zylinder“ zu bezeichnende Form. Die Anordnung dieser Alkoxyketten entspricht einer dichten Packung von Zylindern, d.h. einer Hexagonalstruktur (Abbildung 87.).



**Abb. 87** Packung der semifluorierten Alkoxykette im Kristall von  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$ . Zu beobachten ist die hexagonale Organisation, die typisch für ein solches dichtes Packungsverhalten von fehlgeordneten Alkoxyketten ist.

### III.1.3. Kristallstruktur von $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$

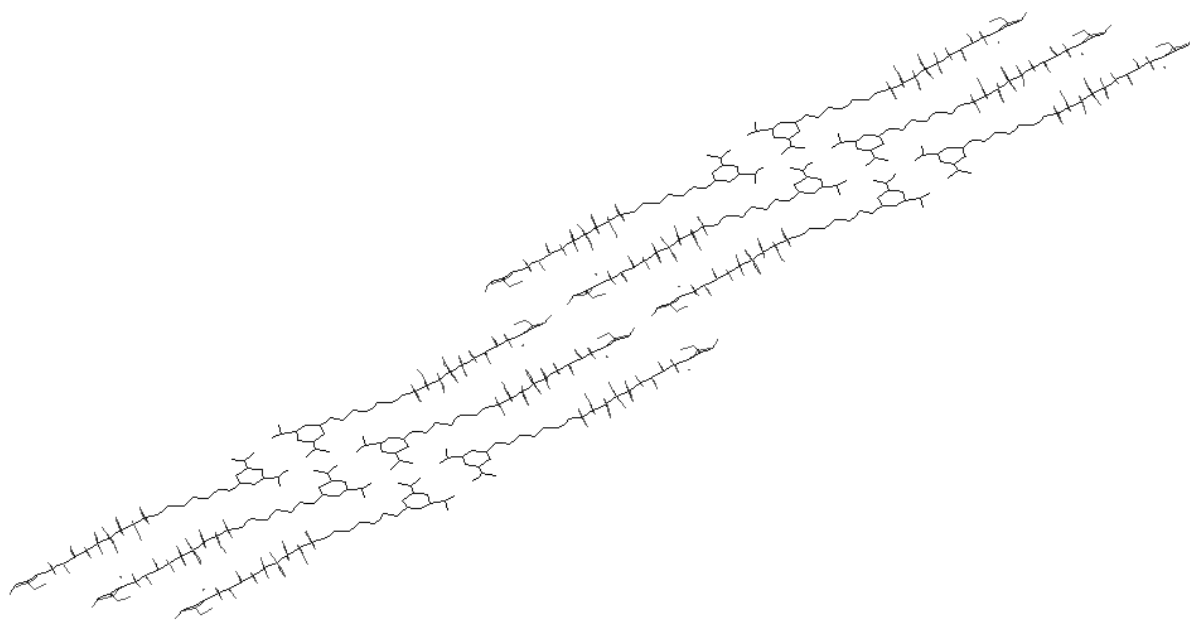
Abbildung 88.a zeigt die Konformation der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküle im Kristall. Der fluorierte Anteil der Alkoxykette ist wie bei  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  fehlgeordnet, dementsprechend zeigt die Röntgenbeugungsanalyse einen zu großen Anteil an Fluoratomen pro Kohlenstoff. Dieses fluorierte Alkoxykettensegment ist nicht planar zum hydrierten Teil angeordnet, sondern bildet einen Winkel von ca.  $165^\circ$  (Abbildung 88.b). Das hydrierte Alkoxykettensegment liegt mit dem Benzolring und den Carbonsäuregruppen in einer Ebene.



**Abb. 88.a** Molekulare Konformation von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  im Kristall.

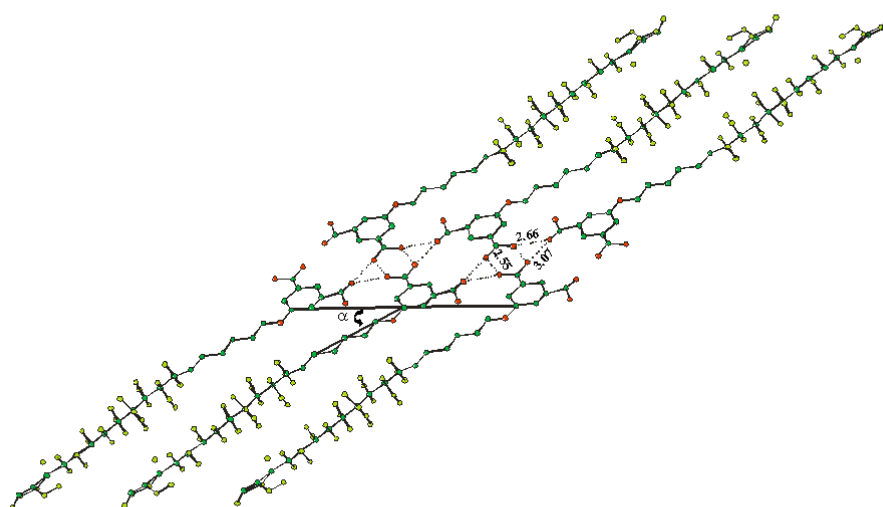
**Abb. 88.b** Konformation der semifluorierten Alkoxykette von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ .

Die Anordnung der Moleküle entspricht einer üblichen lamellaren Struktur mit Nanophasenseparation zwischen den hydrophilen Isophthalsäuren und den hydrophoben Alkoxyketten. Im Gegensatz zu den anderen Kristallen sind in diesem Beispiel die semifluorierten Alkoxyketten nicht interdigitiert. Wie in Abbildung 89 erkennbar, findet keine Verzahnung der semifluorierten Alkoxyketten statt, sondern es bildet sich eine Art Doppelschichtstruktur aus, die aus zwei nebeneinander liegenden wasserstoffbrücken- gebundenen Strängen besteht. Die entscheidende Ursache für die veränderte Anordnung der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküle in der Kristallstruktur, im Vergleich zu den anderen Homologen, ist der ausgeprägte fluorophobe Effekt, ausgelöst durch die 12 fluorierten Kohlenstoffatome.

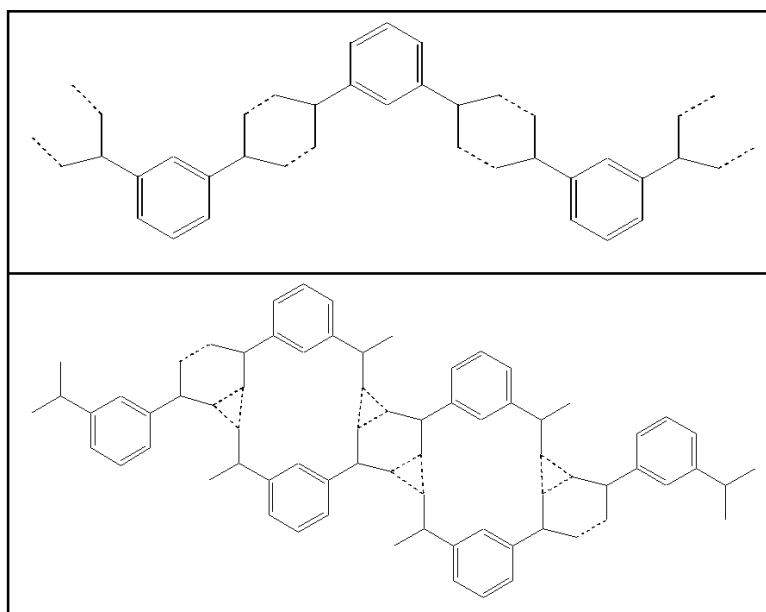


**Abb. 89** Schichtstruktur im Kristall von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ . Die semifluorierten Alkoxyketten verzahnen nicht im Vergleich zu den anderen Homologen.

Bedingt durch die fehlende Interdigitation der semifluorierten Alkoxyketten wäre bei einer üblichen zig-zag-Anordnung der Isophthalsäuren keine perfekte Packung der Moleküle möglich, da sich im aliphatischen Bereich freie Räume bilden würden. Aus diesem Grund ändern die Aromaten ihre wasserstoffbrückengebundene Anordnung und bilden eine Art Doppelschichtstruktur. In der Abbildung 90 ist der Aufbau der Wasserstoffbrückenverbindung der Isophthalsäure zu sehen. An der Wechselwirkung des Wasserstoffbrückenbindungsmotivs sind drei von vier Sauerstoffatomen pro Isophthalsäure beteiligt. Den Aufbau dieser H-Brückenstruktur kann man als eine Anordnung von Dimeren interpretieren, die von zwei Isophthalsäuren gebildet werden, deren Carbonsäuregruppen gegeneinander zentrosymmetrisch angeordnet sind und eine klassische Wasserstoffbrückenverbindung eingehen. Der Abstand dieser Bindung beträgt  $2.55 \text{ \AA}$ . Diese Dimere sind parallel zueinander angeordnet. Die freien Carbonsäuregruppen beteiligen sich jeweils mit einem Sauerstoffatom an der wasserstoffbrückengebundenen Organisation.



**Abb. 90** Zwei wasserstoffbrückengebundene Stränge der lamellaren Struktur von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  im Kristall.



**Abb. 91** Anordnung der Isophthalsäuren durch Wasserstoffbrückenverbindungen. Oberes Segment, die übliche Anordnung der  $\text{C}_n\text{OIsA}$  und viele ihrer Derivate. Unteres Segment, die Anordnung der beobachteten Kristallstruktur der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ .

Der Abstand der Sauerstoffatome zu der entgegengesetzten Carbonsäuregruppe beträgt 2.66 Å und 3.07 Å. In Abbildung 91 wird die Geometrie der zwei planaren wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren noch einmal nebeneinander aufgezeigt. Aus der letzten Abbildung geht eindeutig hervor, daß zwischen zwei  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Alkoxyketten innerhalb eines Stranges der Abstand von 8.68 Å viel geringer ist, als es bei der klassischen

zig-zag-Kettenstruktur der Fall war (16.5 Å). Des weiteren ist der Winkel  $\alpha$  zwischen der Hauptachse des hydrierten Alkoxykettensegments und der Richtung der nebeneinander liegenden Isophthalsäuren (Lamellachse) sehr klein  $37^\circ$  (Abbildung 90). Bei den  $C_nOIsA$ -Verbindungen beträgt dieser Winkel  $65^\circ$ . Durch diese Winkeländerung der semifluorierten Alkoxyketten im Vergleich zur Lamellenachse und die Änderung der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Isophthalsäuren eines Stranges wird eine optimale Packung ermöglicht. Die wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren befinden sich komplett mit den nebeneinanderliegenden perhydrierten Alkoxykettensegmenten in einer Ebene. Bedingt durch die nicht-lineare Ausrichtung der perfluorierten und perhydrierten Alkoxykettensegmente entsteht ein Diederwinkel zwischen den Ebenen der angeordneten fluorierten Alkoxykettensegmente und der der Aromaten. Es entsteht eine 2-D-Organisation mit gewölbter Ebene (Abbildung 92). Die dritte Dimension wird durch Stapelung dieser gewölbten Ebenen erreicht. Die wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren der verschiedenen Ebenen sind übereinander gelagert und um eine halbe wasserstoffbrückengebundene Aromateneinheit verschoben (Abbildung 93). Die Organisation der Stränge bewirkt eine Nanophasentrennung zwischen den Isophthalsäuren der perhydrierten- und der fluorierten Alkoxykettensegmente im Kristall (Abbildung 92).

Die Bezeichnung Subzelle ist bedingt durch die Fehlordnung des fluorierten Alkoxykettensegments nicht mehr anwendbar. Die semifluorierte Alkoxykette ist mit der Form eines „Zylinders“ vergleichbar, die lediglich durch hexagonale Anordnung eine dichte Packung erzeugen können (Abbildung 94).

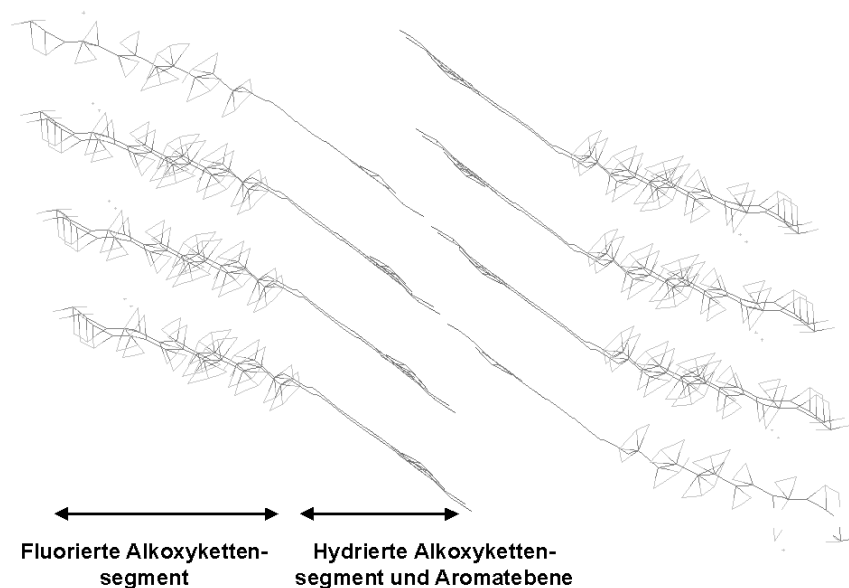
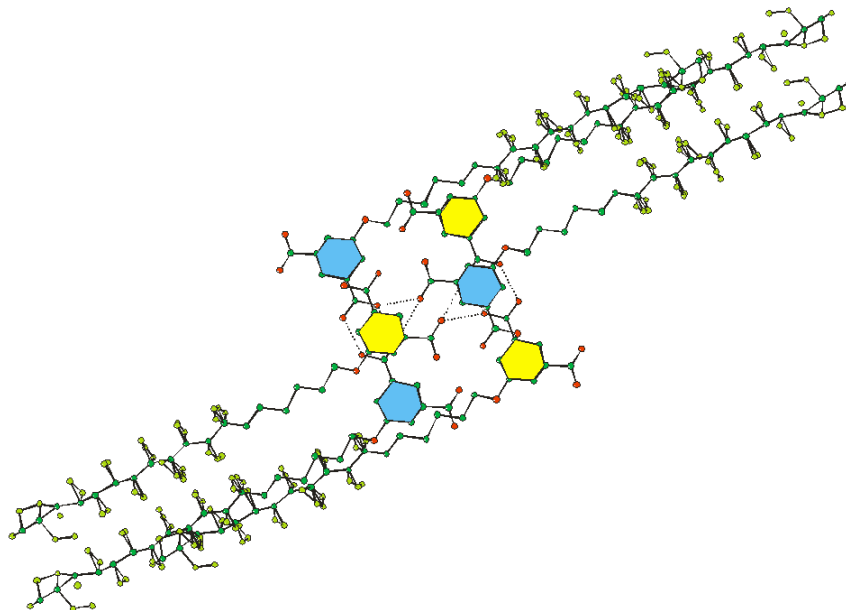
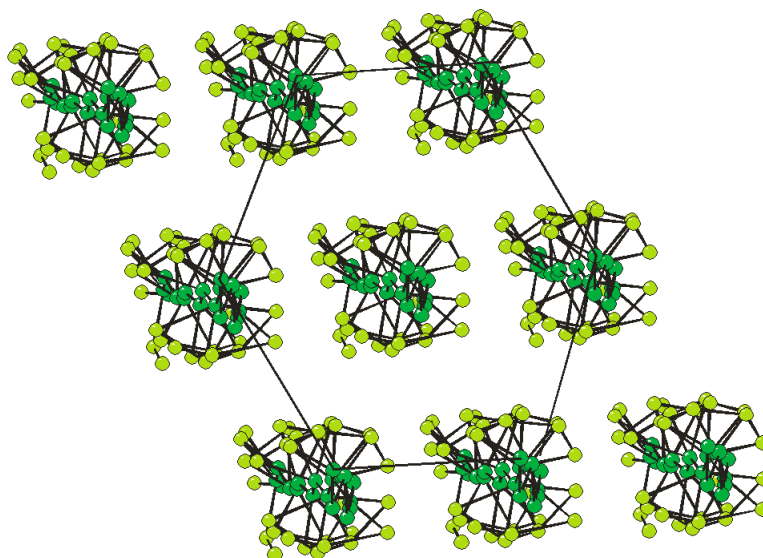


Abb. 92 Kristallstruktur von  $CF_{12}CH_6OIsA$  in der Projektion entlang der Aromaten.



**Abb. 93** Zwei übereinander liegende wasserstoffbrückengebundene Stränge von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Molekülen. Sie sind nicht deckungsgleich, sondern um eine halbe wasserstoffbrückengebundene Aromateneinheit verschoben. (blaue Aromaten befinden sich im oberen Strang und gelbe im unteren).



**Abb. 94** Packung der semifluorierten Alkoxykette der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküle im Kristall. Zu beobachten ist die hexagonale Anordnung, die typisch für solche dichten Packungen von fehlgeordneten Alkoxyketten ist.

	<b>CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA (18)</b>	<b>CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA (19)</b>	<b>CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA (21)</b>	<b>CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA (20)</b>
<b>a</b>	5.3129(5)	5.4547(2)	8.5966(5)	9.9284(5)
<b>b</b>	12.4668(8)	11.312(1)	5.5395(3)	20.109(1)
<b>c</b>	21.975(1)	25.096(2)	36.036(1)	6.0119(6)
<b>α</b>	73.904(1)	99.973(7)	91.845(3)	92.757(3)
<b>β</b>	88.509(1)	95.873(5)	88.751(3)	97.398(3)
<b>γ</b>	89.459(1)	96.093(5)	107.788(3)	89.948(4)
<b>V [Å<sup>-3</sup>]</b>	1398.0	1504.9(2)	1633.1	1188.9
<b>Z</b>	2	2	2	2
<b>D<sub>x</sub> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.555	1.629	1.961	1.632
<b>μ [cm<sup>-1</sup>]</b>	14.490	16.196	20.717	1.726
<b>λ<sup>Diffr</sup></b>	Cu <sup>cad4</sup>	Cu <sup>cad4</sup>	Cu <sup>cad4</sup>	Mo <sup>KCCD</sup>
<b>T [K]</b>	RT	RT	RT	215
<b>Raumgruppe</b>	P-1	P-1	P-1	P-1
<b>Zahl der Reflexe</b>	5579	6345	5548	6442
<b>Beob. Reflexe</b>	3413	3414	1984	4143
<b>R</b>	0.083	0.055	/ <sup>(*)</sup>	/ <sup>(*)</sup>
<b>R<sub>w</sub></b>	0.076	0.099	/ <sup>(*)</sup>	/ <sup>(*)</sup>

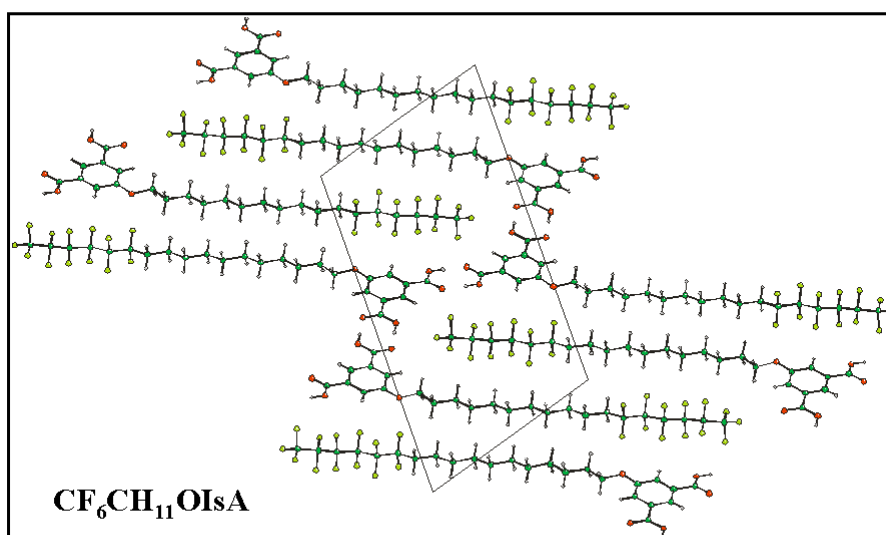
**Tabelle 4** Kristallographische Daten der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. /<sup>(\*)</sup> Die R und R<sub>w</sub> können wegen der Fehlordnung des fluorierten Alkoxykettensegments nicht bestimmt werden.

### III.1.4. Diskussion

Nach den Erläuterungen zu den Kristallstrukturen folgt ein Vergleich und eine Interpretation der Organisation der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure **CF<sub>m</sub>CH<sub>n</sub>OIsA** im Kristall. Wie in der Motivation schon erwähnt, wurden fluorierte Alkoxykettensegmente unterschiedlicher Größe in die Alkoxykette eingebracht, um die übliche lamellare Struktur der **C<sub>n</sub>OIsA**-Moleküle zu destabilisieren. Um den Einfluß des fluorophoben Effekts in der Überstruktur zu untersuchen, sollen nun die erhaltenen Kristallstrukturen untereinander wie auch mit denen der homologen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren verglichen werden. Die Selbstorganisation und die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Moleküle werden zusätzlich mit Unterstützung von DSC- und Röntgenpulverdiffraktogramm-Analysen erläutert.

In der Kristallstrukturanalyse von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** wurde gezeigt, daß die Organisation der Moleküle im Kristall gleichartig ist. Als auffällig erscheinen die

großen Gemeinsamkeiten im Vergleich zu den Kristallstrukturen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mit  $n > 12$ <sup>[64]</sup>. In der Abbildung 95 erfolgt eine Gegenüberstellung der Kristallstrukturen von **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA**. Das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren ist identisch. Sie gleichen der Organisation des Stammmoleküls und sind konform zu den Aussagen von *Desiraju* über die Anordnung der Dicarbonsäure-Synthone im Kristall<sup>[133]</sup>. Die Alkoxyketten-Organisationen sind ebenfalls übereinstimmend. Sie bilden lamellare Strukturen indem sie, in beiden Fällen, mit den aus den benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Strängen stammenden Alkoxyketten vollkommen interdigitieren. Die beiden Einheitszellen besitzen nicht nur die gleiche Raumgruppe P-1, sondern die Organisationsparameter der Moleküle weisen ebenfalls große Ähnlichkeiten zueinander auf. Die Identitätsperiode zwischen zwei Isophthalsäuren innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette beträgt z.B. immer  $16.5 \pm 0.05$  Å. Der einzige Unterschied zwischen den semifluorierten und rein perhydrierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren sind die Packungsparameter der aliphatischen Ketten. Aufgrund des größeren van-der-Waals-Radius des Fluoratoms (1.4 Å), im Vergleich zum Proton (1.1 Å), können die perfluorierten Alkoxykettensegmente keine *all-trans*-Konformation bilden, sondern organisieren sich in einer Helixkonformation. Dadurch bedingt ist die Querschnittsfläche des fluorierten Alkoxykettensegments mit 27 bis 35 Å<sup>2</sup> viel größer, als die einer perhydrierten Alkylkette, die nur ca. 20 Å<sup>2</sup> besitzt<sup>[169]</sup>.



**Abb. 95** Kristallstruktur von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**

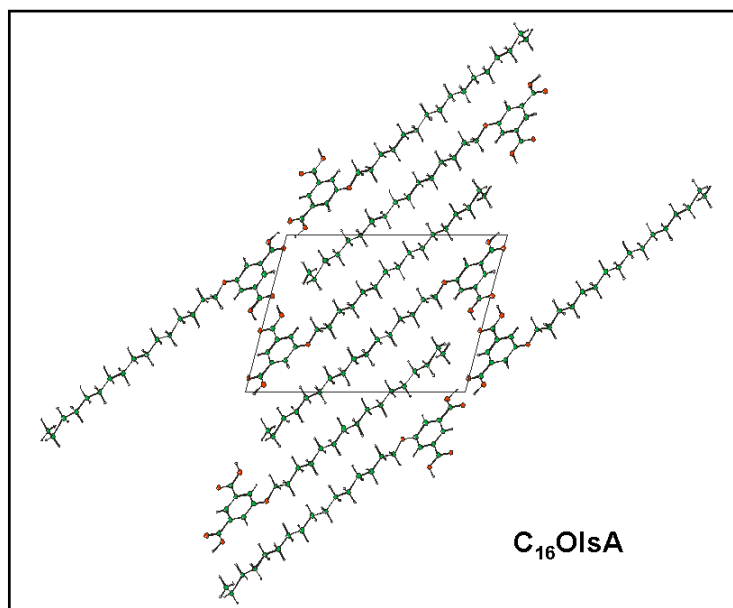
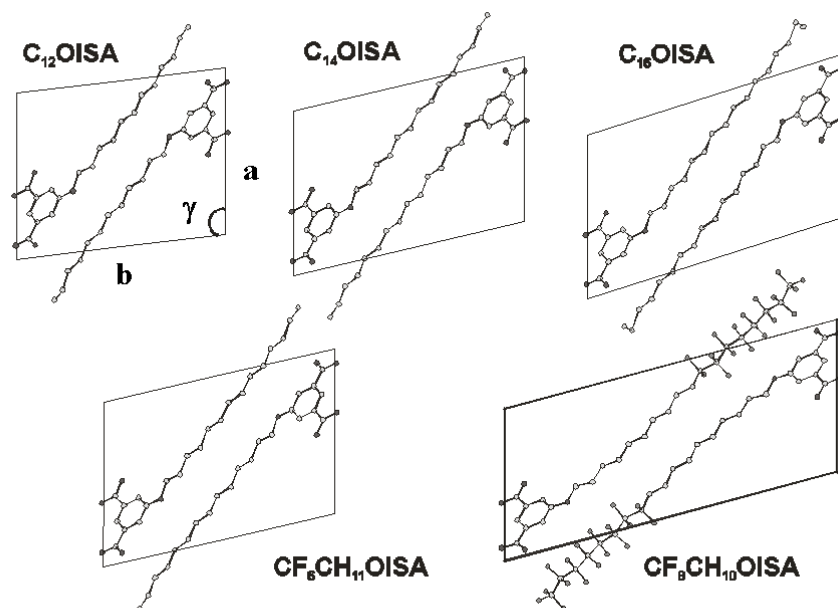
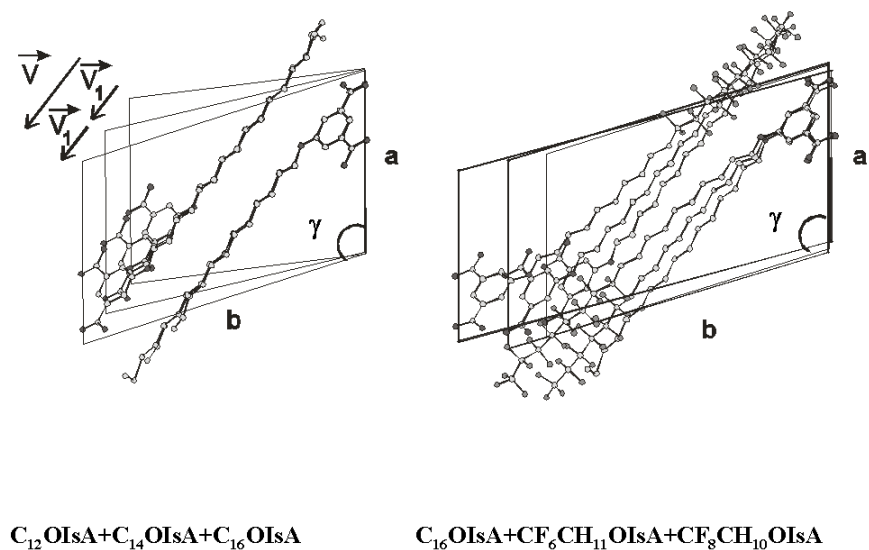


Abb. 95 Kristallstruktur von  $C_{16}OIsA$ .

Zur Erweiterung der Analyse von Kristallstrukturen der semifluorierten  $CF_6CH_{11}OIsA$ ,  $CF_8CH_{10}OIsA$  und nicht-semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mit  $n > 12$  erfolgt eine Gegenüberstellung der jeweiligen Elementarzellen in der Projektion entlang der *c*-Achse auf die  $[0, 0, 1]$ -Ebene. Moessner<sup>[65]</sup> zeigte bei einer Stapelung der Elementarzellen von  $C_{12}OIsA$ ,  $C_{14}OIsA$  und  $C_{16}OIsA$  bei der die *a*-Kanten zur Deckung kommen, daß keine Änderung in der Länge dieser *a*-Kante mit der Alkoxykettenlänge erfolgt (Abbildung 96.b). Die Länge der *b*-Kante sowie der Winkel  $\gamma$  werden hingegen größer. Diese Änderung kann von  $C_{12}OIsA$  zu  $C_{14}OIsA$  mit einem festen Vektor  $V_1$  gekennzeichnet werden, die von  $C_{12}OIsA$  bis  $C_{16}OIsA$  durch einen Vektor  $V$ . Da diese Moleküle eine homologe Serie bilden, ist der Wert des Vektors  $V = 2V_1$ . Der Vektor  $V_1$  verhält sich damit direkt proportional zur Änderungen der Kettenlänge  $\Delta n$ :  $V \sim \Delta n$ .



**Abb. 96.a** Elementarzelle der  $C_n\text{OIsA}$  ( $n = 12, 14, 16$ ) und der  $\text{CF}_n\text{CH}_m\text{OIsA}$  ( $n = 6, m = 11$ ;  $n = 8, m = 10$ ) in Projektion auf die  $[0, 0, 1]$ -Ebene.



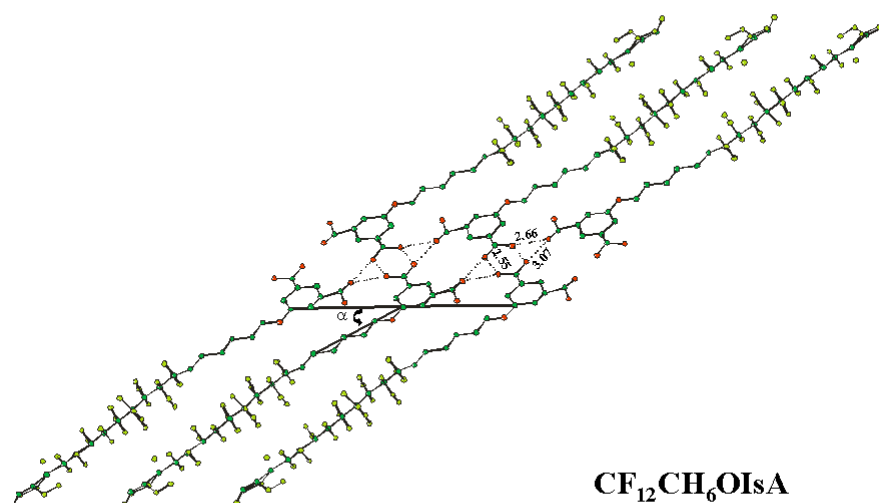
**Abb. 96.b** Überlagerung der Elementarzellen von  $C_{12}\text{OIsA}$ ,  $C_{14}\text{OIsA}$  und  $C_{16}\text{OIsA}$  Links,  $C_{16}\text{OIsA}$ ,  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  rechts in der Projektion auf die Ebene  $[0, 0, 1]$ .

Die Reihe der Untersuchungen sollte unter Verwendung der Elementarzellen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  mit ihren jeweiligen 17 bzw 18 Kohlenstoffeinheiten bei gleicher Vorgehensweise der Analysen der  $C_n\text{OIsA}$  erweitert werden, falls sie sich als Homologe der  $C_n\text{OIsA}$  erweisen. Hierzu werden die Elementarzellen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ ,  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  und  $C_{16}\text{OIsA}$  verglichen. Abbildung 96.b ist die Erweiterung der Reihe, die

bei den Elementarzellen von  $C_{12}OIsA$ ,  $C_{14}OIsA$  und  $C_{16}OIsA$  zu sehen war, nicht mehr zu beobachten. Die a- und b-Kanten bleiben annähernd deckungsgleich,  $\gamma$  bleibt auch unverändert, die Länge der a-Kante variiert in geringem Maße, die der b-Kante vergrößert sich proportional der Alkoxykettenlänge. Beim Vergleich der überlappenden Elementarzellen bleibt der Winkel zwischen der Hauptachse der Alkoxykette und der Isophthalsäuren bei den  $C_nOIsA$ -Homologen unverändert. Bei den semifluorierten 5-*n*-Alkoxyketten wird dieser Winkel mit steigender Anzahl der fluorierten Kohlenstoffatome immer kleiner. Die Ursache dafür ist die sterische Hinderung der fluorierten Alkoxykettensegmente. Wie schon oben erwähnt wurde, ist dieses Phänomen typischerweise wegen des erhöhten van-der-Waals-Radius des Fluoratoms im Vergleich zum Wasserstoff verursacht.

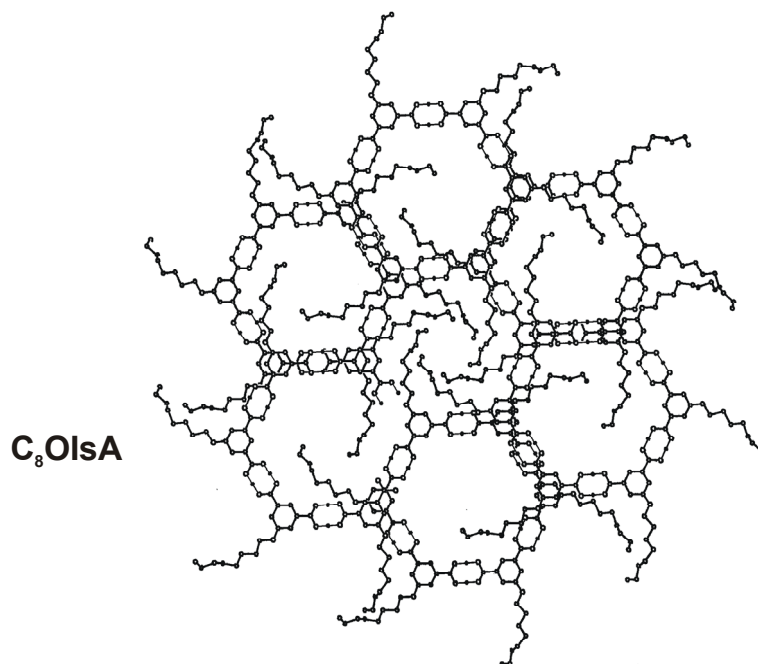
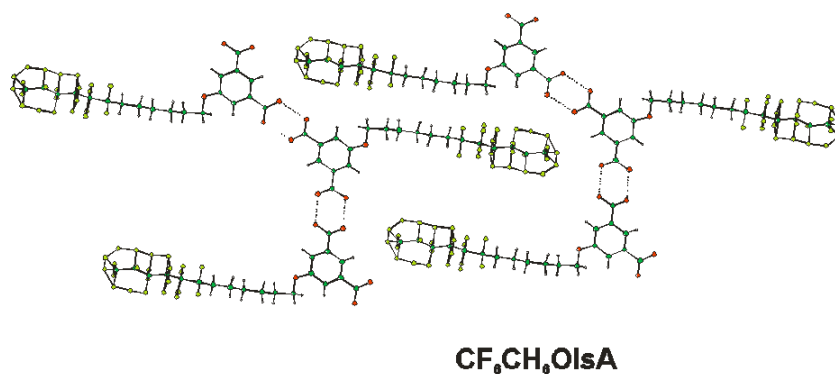
Die durchgeführten Analysen führen zu der Schlußfolgerung, daß  $CF_6CH_{11}OIsA$  und  $CF_8CH_{10}OIsA$  ähnlich den  $C_nOIsA$  (mit  $n > 12$ ) kristallisieren. Lediglich die Größe des fluorierten Alkoxykettensegments bewirkt einen Unterschied in der Anordnung der Moleküle. Der fluorophobe Effekt hat demnach keinen Einfluß auf das supramolekulare Verhalten.

Um den fluorophoben Effekt der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren zu erhöhen, wurde die  $CF_{12}CH_6O$ -haltige Isophthalsäure synthetisiert. In der Kristallstruktur der  $CF_{12}CH_6OIsA$  zeigen sich Auswirkungen des fluorophoben Effekts bei der Anordnung der Moleküle im Festkörper. Erstmals konnte eine nicht interdigitierte Anordnung der Alkoxyketten in der lamellaren Struktur beobachtet werden. Die  $CF_{12}CH_6OIsA$  Moleküle organisieren sich in einer Art Doppelschichtstruktur mit drei getrennten Nanophasen: Isophthalsäuren, perhydrierte Alkylketten und perfluorierte Alkylkettenbereiche (Abbildung 90). Da die Alkoxyketten nicht verzahnen, unterbleibt die Bildung der bekannten zig-zag-Wasserstoffbrücken-Struktur der Isophthalsäuren und verhindert die Ausbildung von Freiräumen zwischen den aliphatischen Ketten. Der fluorophobe Effekt bewirkt die Bildung von drei von vier üblichen Wasserstoffbrückenbindungen der Isophthalsäuren (Abbildung 97) und verkürzt somit den Abstand der Alkoxyketten innerhalb eines Stranges fast um die Hälfte ( $8.68 \text{ \AA}$  anstatt  $16.5 \text{ \AA}$  in der zig-zag-Organisation). Der Winkel der Aromatenrichtung zu der Hauptachse der Alkoxykette ist im Vergleich zu den üblichen interdigitierten Alkoxykettenstrukturen verringert ( $\alpha=37^\circ$  im Vergleich zu  $65^\circ$  bei den  $C_nOIsA$ ) und bewirkt somit eine dichtere Packung der semifluorierten Alkoxyketten.



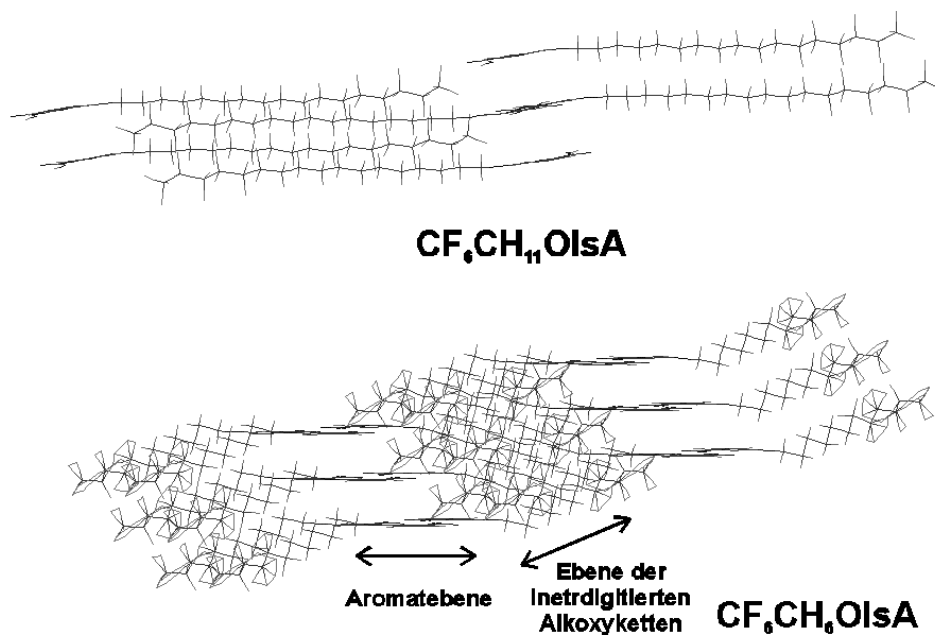
**Abb. 97** Organisation der wasserstoffbrückengebundenen-**CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**, die semifluorierten Alkoxyketten sind in dieser lamellaren Organisation nicht verzahnt.

In den Vorarbeiten (s. Kapitel I) wurden die cyclischen Strukturen der kurzkettigen **C<sub>n</sub>OIsA** aufgefunden. Durch die Synthese einer kurzkettigen semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** könnte eine zusätzliche Variante eingebracht werden, in der sich der fluorophobe Effekt in einer solchen cyclischen Struktur ausdrückt. Die Alkoxykette von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** beinhaltet 12 Kohlenstoffeinheiten, die von ihrer Größenordnung für die Organisation lamellarer oder hexamerer Strukturen im Grenzbereich lagen. Nicht-fluorierte Alkoxyketten-Homologe **C<sub>n</sub>OIsA**<sup>[65]</sup> mit weniger als 12 Kohlenstoffeinheiten kristallisieren in einer rhomboedrischen bzw. trigonalen Kristallstruktur (Abbildung 98). In dieser Anordnung organisieren sich die Isophthalsäuren in einer cyclischen hexameren Struktur, aus der die Alkoxyketten ausgelagert sind. Durch die Art der Anordnung der Hexameren im Kristall werden die freien Räume in der hexagonalen Struktur von den Alkoxyketten der Nachbar-Hexameren gefüllt. Fände eine derartige Organisation bei den **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Molekülen statt, wären die fluorierten Alkoxykettensegmente in den Hexameren separiert und somit stabilisiert. Erstaunlicherweise wird dies nicht beobachtet. Stattdessen bildet sich eine ähnliche wasserstoffbrückengebundene Kette aus, die schon bei den semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** beobachtet wurde (Abbildung 99).

Abb. 98 Kristallstruktur von C<sub>8</sub>OIsA.Abb. 99 Kristallstruktur von CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA

In der benannten Kristallstruktur ist das fluoriierte Alkoxykettensegment der aliphatischen Kette stark fehlgeordnet, und die Organisation der Seitenketten erfolgt in einer für C<sub>n</sub>OIsA und deren Derivate unüblichen Form. Die Organisation der Alkoxykette bei den C<sub>n</sub>OIsA erfolgt durch Interdigitation von wasserstoffbrückengebundenen Strängen, die nicht komplett auf der gleichen Ebene liegen sondern leicht verschoben sind. Die Anordnung der Alkoxykette erzeugt einen dreidimensionalen Charakter, ähnlich der Kristallstruktur von CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA und CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA. Diese 3D-Anordnung ist bei CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA nicht mehr

zu beobachten, die interdigitierten Alkoxyketten bilden Ebenen, die durch Stapelung die dritte Dimension besetzen (Abbildung 100). Die erhaltene Kristallstruktur der  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  zeigt nicht die erwartete cyclische Struktur, wie bei den  $\text{C}_n\text{OIsA}$  mit  $6 \leq n \leq 10$ , sondern erneut eine lamellare, die durch das störende fluoriierte Alkoxykettensegment eine atypische Organisation der semifluorierten Alkoxyketten verursacht.



**Abb. 100** Kristallstrukturen in der Projektion entlang der wasserstoffbrückengebundenen Ebene. Bei  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  sind diese Ebenen interdigitiert. Bei  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$  bilden sie einzelne Ebenen, die übereinander gestapelt sind.

### III.1.5. Phasenverhalten von semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren

Nachdem die verschiedenen Organisationen der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren im Kristall analysiert und der Einfluß des fluorophoben Effekts in der Anordnung dieser Molekülen beschrieben wurden, soll jetzt das Phasenverhalten der  $\text{CF}_m\text{CH}_n\text{OIsA}$  untersucht werden. Die Übergänge in den DSC-Kurven von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  weisen Parallelen sowohl bei der zweiten Heizkurve (Abbildung 101) als auch bei der ersten Kühlung auf. In der zweiten Heizphase weisen die  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$  zwei Übergänge der ersten Ordnung bei 80.2 °C und 43.3 °C sowie bei 163.7 °C bzw. 180.4 °C auf. Letzterer entspricht einer Isotropisierung der Substanz. Primär ergibt sich der Eindruck, daß zwischen den Übergängen eine Mesophase entstünde. Analysen

per Polarisationsmikroskop und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen einen kontinuierlichen kristallinen Zustand der Substanzen, der die Hypothese der Mesophase ausschließt. Die DSC-Kurve von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** weist im Gegensatz nur einen Schmelzpunkt auf. Zur exakten Beobachtung der Konformation des fluorierten Alkoxykettensegments wurde eine Tieftemperatur-Röntgenbeugungs-Analyse am Einkristall des letztgenannten Moleküls durchgeführt. Allerdings brach das Kristall bei tiefer Temperatur. Dies ist ein Indiz auf eine Änderung der Kristallstruktur. Die gleichen Einkristalle von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** wurden auch mittels DSC bei Tieftemperatur gemessen. Zwei Übergänge der ersten Ordnung bei  $-56.2\text{ °C}$  und  $-83.5\text{ °C}$  lassen sich beobachten. Diese Ergebnisse erhärteten die Vermutung einer Stabilisierung bei Kühlung und einer Destabilisierung bei Erwärmung der semifluorierten Alkoxykettensegmente, da sich offensichtlich die Organisation der Moleküle im Kristall ändert. Diese Vermutungen widersprechen nicht den Beobachtungen der Kristallstrukturen. Alle Einkristalle wurden bei Raumtemperatur erzeugt. Bei **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** bilden die fluorierten Alkoxykettensegmente eine perfekte Helixstruktur, bei **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** ist sie fehlgeordnet. Somit können die fluorierten Alkylketten bei Erwärmung über Raumtemperatur bei **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** nur destabilisiert, bei Kühlung der **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** nur stabilisiert werden. Die Anordnung der fluorierten Alkylketten, in der komplett interdigitierten Lamellarstruktur der **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** sollte sich wegen des fluorophoben Effektes als ungünstig erweisen. Normalerweise wird im Vergleich zu den homologen **C<sub>n</sub>OIsA** durch diesen Umstand der Übergang in die Isotropisierung erniedrigt. Die Isotropisierungen von **C<sub>12</sub>OIsA**, **C<sub>17</sub>OIsA** und **C<sub>18</sub>OIsA** liegen bei jeweils  $162.0\text{ °C}$ ,  $159.0\text{ °C}$  und  $160.0\text{ °C}$ , die von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**, **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** sind hingegen bei  $186.0\text{ °C}$ ,  $175.18\text{ °C}$  und  $180.4\text{ °C}$ . Diese Ergebnisse widersprechen den Erwartungen. *Pfaad* und *Moessner*<sup>[73]</sup> konnten durch Festkörper <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie eines **C<sub>18</sub>OIsA**-Kristalls den Nachweis erbringen, daß erst bei Temperaturen oberhalb  $130\text{ °C}$  eine große Mobilität der Sauerstoff-Kopfgruppen entsteht. Die Bewegungsaktivität der Alkoxyketten in diesem Temperaturbereich ist im Gegensatz dazu stark eingeschränkt. Die Isotropisierung in zwei Stufen konnte bei allen **C<sub>n</sub>OIsA** mit langen Alkoxyketten (oberhalb 14 Kohlenstoffeinheiten) nachgewiesen werden. Diese Beobachtung erbrachte eindeutig den Nachweis, daß die Isotropisierung nicht durch Zerstörung der Wasserstoffbrückenbindung der Isophthalsäure, sondern durch die van-der-Waals-Wechselwirkung der Alkoxyketten mit ausreichend großer Kettenlänge erfolgt. Diese Ergebnisse lassen ein Ausbleiben der Interdigitation der semifluorierten Alkoxyketten vor dem isotropen Zustand vermuten. Die perfluorierten und die perhydrierten Alkoxyketten separieren ähnlich der Kristallstruktur von

$\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  (Abbildung 89). Die Wechselwirkung unter den fluorierten Alkoxykettensegmenten könnte durch eine derartige Organisation die Struktur stabilisieren. Beobachtungen dieser Art waren wie es in der Motivation dieses Kapitels erwähnt wurde (Seite 89), an kalamitischen<sup>[161;170]</sup> oder kolumnaren<sup>[162;163;171]</sup> Mesogenen möglich, und könnten die Entstehung eines erhöhten Schmelzpunktes der  $\text{CF}_m\text{CH}_n\text{OIsA}$  im Vergleich zu den Homologen  $\text{C}_n\text{OIsA}$  erklären.

Bei der DSC der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  bei Tieftemperatur wurde ein Übergang bei  $-80.4\text{ }^\circ\text{C}$  während der zweiten Heizphase beobachtet, der auf eine Stabilisierung der Kristallstruktur bzw der fluorierten Alkoxykettensegmente zurückzuführen ist. In der gleichen Heizkurve sind zwei nahegelegene Schmelzübergänge bei  $196.8\text{ }^\circ\text{C}$  und  $202.9\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet worden, die eventuell auf eine getrennte Isotropisierungstemperatur der perfluorierten und der perhydrierten Alkylkette zurückzuführen sind.

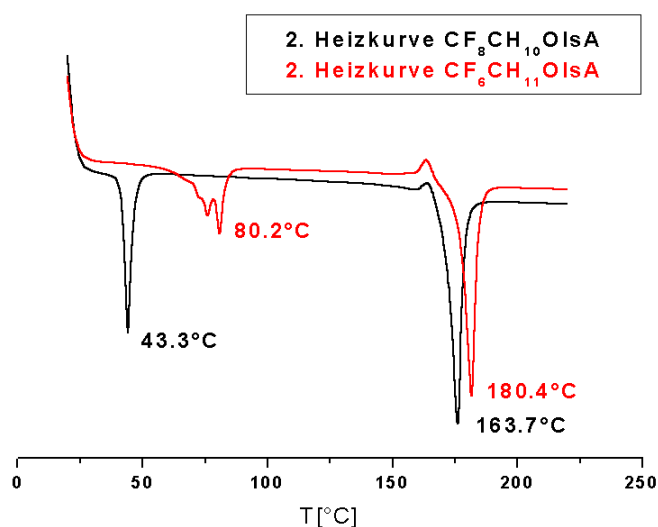


Abb.101 Zweite Heizkurve der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$

	Fest/Fest	Isotropisierung
<b>CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA</b> Zweites Heizen		186.0 °C
<b>Kristall CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA</b> Erste Kühlung	-56.2 °C , -83.7 °C	
<b>CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA</b> Zweites Heizen	43.37 °C	175.18 °C
<b>CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA</b> Zweites Heizen	80.26 °C	180.4 °C
<b>CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA</b> Zweites Heizen	196.8 °C	202.9 °C
<b>Kristall CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA</b> Erste Kühlung	-80.40 °C	

**Tabelle 5** Die beobachteten Übergängen in den DSC-Analysen sind alle endotherm. Die Produkte, die in der zweiten Heizphase analysiert wurden, waren im Pulverzustand, die im kristallinen Zustand Einkristalle.

Es wurden ebenfalls Röntgenpulverdiffraktogramme in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Eine Analyse des [0, 0, 1]-Reflexes, der dem Abstand der Lamellen zuzuordnen ist, sollte Auskunft über die Temperaturbereiche geben, in denen eine Nanophasenseparation der semifluorierten Alkoxykette erfolgt. Reproduzierbare Ergebnisse konnten bei verschiedenen semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren nicht gewonnen werden. Der Polymorphismus dieser polyamphiphilen Moleküle erweist sich als Ursache für diese Ergebnisse. Einige Pulverdiffraktogramme von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** wiesen keine Schichtstruktur auf, was möglicherweise als ein Hinweis für eine cyclische Struktur, ähnlich der Kristallstrukturen von **C<sub>n</sub>OIsA** mit  $n < 12$ , aufgefaßt werden kann (Abbildung 98).

### **III.2. Überstrukturen von semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren in 2D**

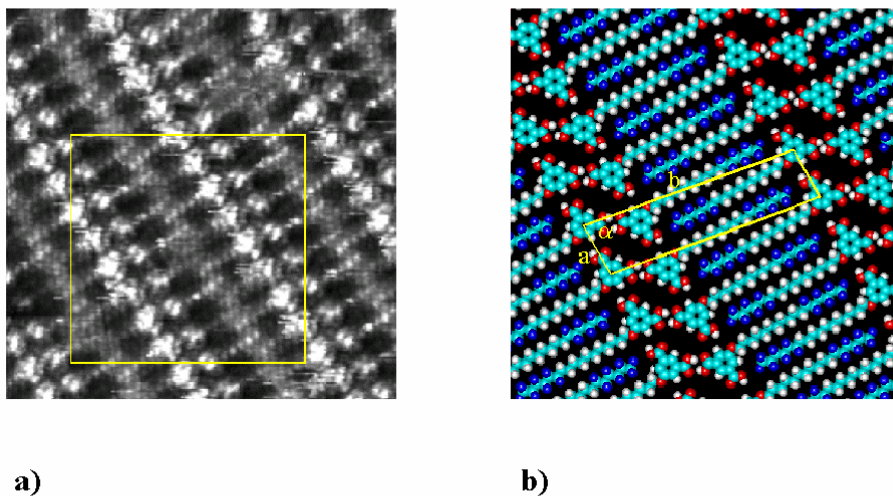
Nach den Analysen der Überstrukturen der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (**CF<sub>n</sub>CH<sub>m</sub>OIsA**) im Kristall (3D) sollte die Untersuchung dieser Selbstorganisation in 2D erfolgen. Die Rastertunnelmikroskopie ist ein geeignetes Verfahren, um die 2D-Organisation von Molekülen auf Oberflächen zu beobachten. Im Zuge der Arbeiten über Strukturbildung von amphiphilen Isophthalsäurederivaten stellte sich die 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure **C<sub>n</sub>OIsA**

[69] als ein besonders guter Grundbaustein zur Erzeugung von Monoschichten dar, die mittels STM visualisiert werden konnten.

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Überstrukturbildung der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure wurden zusammen mit Mohamed *Abdel-Mottaleb* aus der Gruppe von Prof. *De Schryver* an der Universität von Leuven erarbeitet<sup>[172]</sup>.

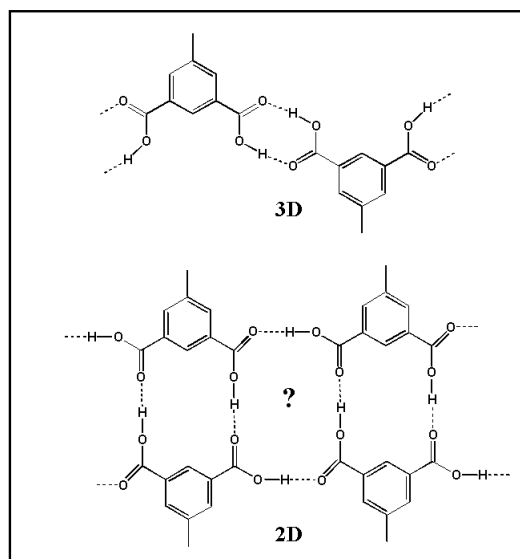
### Überstruktur der Monolage von $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$

Das in 1-Octanol gelöste  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  bildet an der Grenzfläche zwischen HOPG und der darüberliegenden Lösung eine Adsorbat-Monolage aus, die mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie in submolekularer Auflösung visualisiert werden konnte. Dem Kristall gleich, bilden die Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  lamellare Überstrukturen, deren verschiedene Bestandteile wie die der Aromaten und aliphatischen Ketten, klar erkennbar sind. Identisch mit den schon erwähnten  $\text{C}_n\text{OIsA}$ -Molekülen, bilden die Isophthalsäuren über die Wasserstoffbrücken eine lineare Organisation, die als hellerer Kontrast zu erkennen ist. Die weniger hellen Spots entsprechen den Methylengruppen, die dunklen Regionen entsprechen den fluorierten Kohlenstoffen (Abbildung 102.a). Diese Kontrastunterschiede zwischen fluorierten und hydrierten Kohlenstoff wurde schon von *von Seggern*<sup>[173]</sup> und *Rabe*<sup>[174]</sup> beobachtet. Aufbauend auf der Ergebnisse der durch STM visualisierten Monoschichtstruktur wird die Organisation der Moleküle simuliert und anhand dieser Simulation die Konstanten der Einheitszelle bestimmt (Abbildung 102.b). Die Parameter  $a$ ,  $b$ , und  $\alpha$  haben die Werte  $9.48 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ,  $38.66 \pm 0.6 \text{ \AA}$  und  $87.7 \pm 1^\circ$ . Die Identitätsperiode in der 2D-Struktur beläuft sich auf  $9.48 \pm 0.1 \text{ \AA}$  im Vergleich zum Kristall mit  $16.44 \text{ \AA}$ . Hieraus ergibt sich der Rückschluß, daß das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster zwischen den Carboxygruppen in der 2D-Monoschicht nicht mit dem im 3D-Kristall übereinstimmt. Dies entspricht den Aussagen von *Moessner* und *De Feyter*<sup>[65]</sup>, die für die Isophthalsäuren eine Art Doppelschichtstruktur in der 2D-Monolage und zig-zag-förmige H-Brückenstränge im 3D-Kristall beobachteten (Abbildung 103).



**Abb. 102.a** STM-Bild einer  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ -Monolage auf HOPG an der 1-Octanol/Graphitgrenzfläche ( $10.6 \times 10.6 \text{ nm}^2$ ).

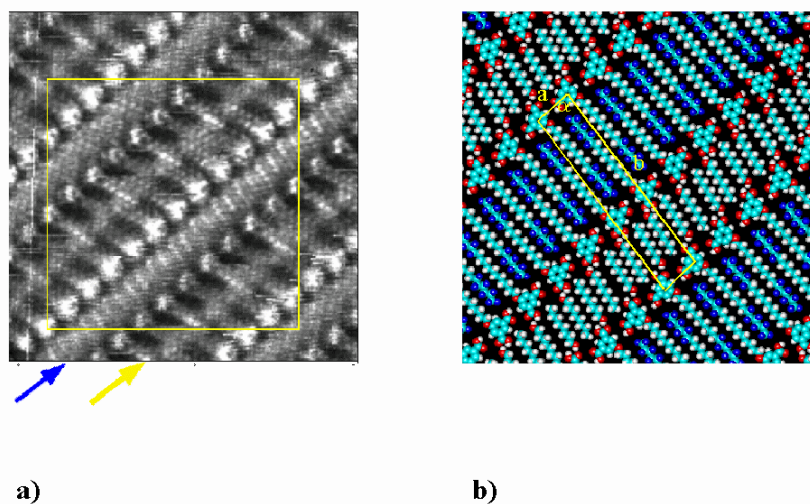
**Abb. 102.b** Modell der Molekülanordnung nach dem STM-Bild (a).



**Abb. 103** Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren der  $\text{C}_n\text{OIsA}$ -Moleküle in der 2D- und 3D-Organisation.

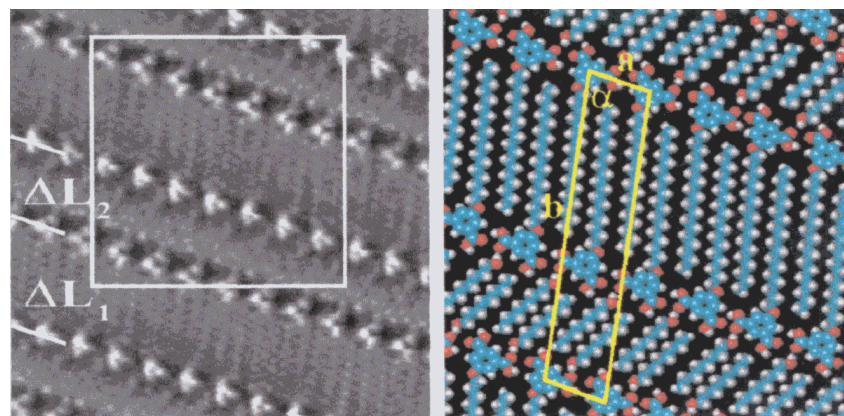
Der interlamellare Abstand beträgt in der Monolage  $38.6 \pm 0.6 \text{ \AA}$ . Demzufolge muß die Alkoxykette eine *all-trans*-Konformation haben, während das fluorierte Alkoxykettensegment keine Fehlordnung aufweist. Dem Kristall gleich, verzahnen die aliphatischen Segmente vollständig.

Im Gegensatz bildet  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  in 1-Octanol eine Monolage, die aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Breiten besteht (Abbildung 104.a). Diejenige, die breitere intralamellare Abstände aufweist, wird durch das Molekül  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  aufgebaut, wobei die Breite mit der Länge des vollständig ausgestreckten Moleküls übereinstimmt. Die andere Komponente wird durch das Lösungsmittel 1-Octanol gebildet. In dieser Monolage sind die Lösungsmittelmoleküle völlig verzahnt, wobei eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Alkohol und der Isophthalsäure nicht auszuschließen ist. Der Winkel, den die Lösungsmittelmoleküle mit den Alkoxyketten bilden, beträgt  $75 \pm 2^\circ$ . Dieser Wert stimmt mit den bisherigen Ergebnissen zur Monolage von  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  und 1-Octanol<sup>[65]</sup> überein. Auch hier ist es möglich, anhand einer Simulation (Abbildung 104.b) die Einheitszelle der 2D-Struktur zu bestimmen. Diese enthält zwei Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und zwei Moleküle Lösungsmittel. Die Zellparameter werden zu  $a = 9.48 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 50.07 \pm 0.7 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 87.7 \pm 2^\circ$  berechnet (Abbildung 104.b). Vergleicht man diese Einheitszellenparameter mit denen von  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  1-Octanol (Abbildung 104.c) ( $a = 9,50 \pm 0.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 48.0 \pm 2 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 87.7 \pm 2^\circ$ ), so beobachtet man nur geringe, von den fluorierten Alkoxykettensegmenten verursachte Abweichungen (Querschnittsoberflächen von Alkylketten ca.  $20 \text{ \AA}^2$ , Perfluoroalkylketten ca.  $27\text{-}35 \text{ \AA}^2$ ).



**Abb. 104.a** STM-Bild einer geordneten Coadsorbat-Monolage von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und 1-Octanol. Der blaue Pfeil zeigt die lamellare Organisation von 1-Octanol und der gelbe Pfeil die von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ . Die Abmessungen des Bildes betragen  $10.4 \times 10.4 \text{ nm}^2$ .

**Abb. 104.b** Modell der Molekülanordnung und der Einheitszelle, in der sich zwei Moleküle  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und zwei Moleküle 1-Octanol befinden.



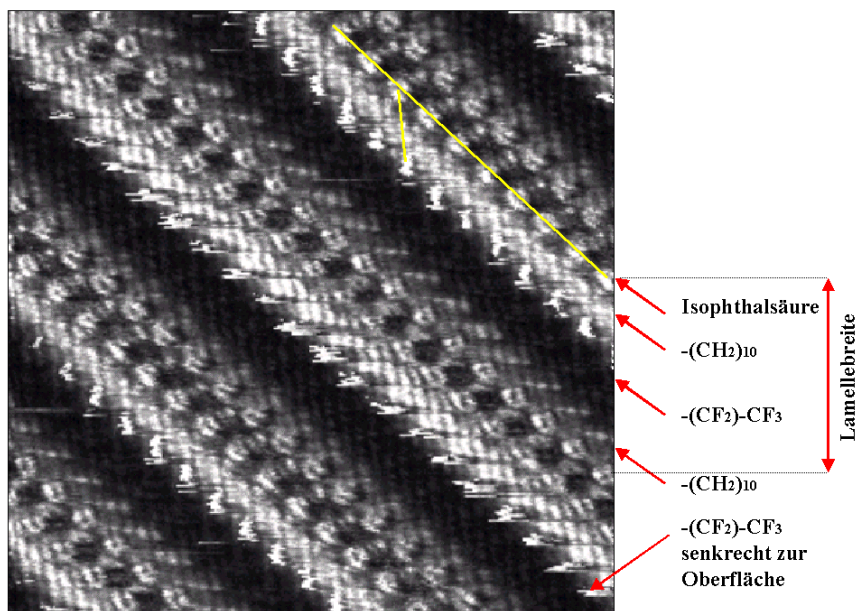
**Abb. 104.c** STM-Bild einer geordneten Coadsorbat-Monolage von  $C_{18}OIsA$  und 1-Octanol ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ) Simulation des weiß umrahmten Bereichs im STM-Bild ( $\Delta L_1$  = lamellare Organisation von  $C_{18}OIsA$  und  $\Delta L_2$  = lamellare Organisation von 1-Octanol).

**Abb. 104.d** Modell der Molekülanordnung und der Einheitszelle, in der sich zwei Moleküle  $C_{18}OIsA$  und zwei Moleküle 1-Octanol befinden

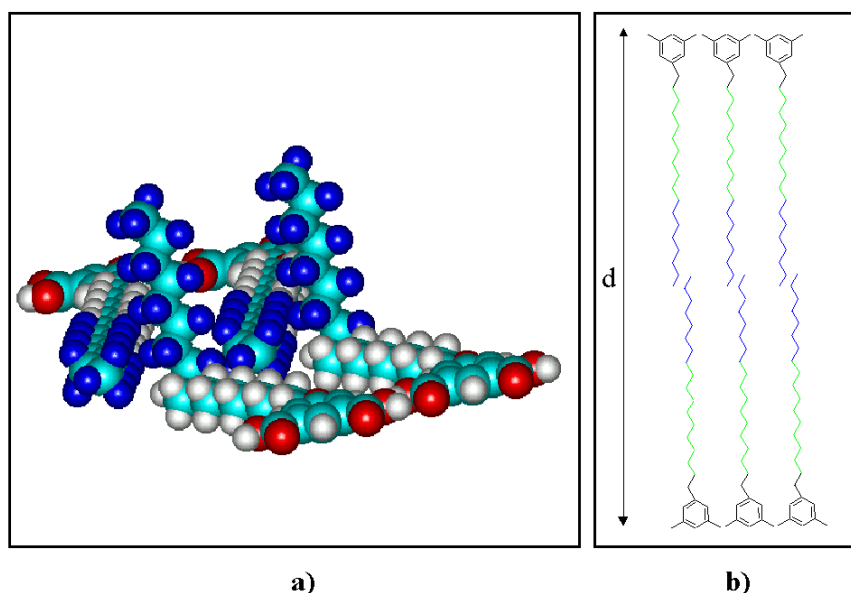
### Überstruktur der Monolage von $CF_8CH_{10}OIsA$

Die Monolage, die sich an der Grenzfläche zwischen HOPG und der darüberliegenden Lösung aus  $CF_8CH_{10}OIsA$  in 1-Octanol befindetet, zeigt eine schlechte submolekulare Auflösung (Abbildung 105). Trotzdem läßt sich eine klare Phasentrennung zwischen den fluorierten Alkoxykettensegmenten und dem Rest der Moleküle in der lamellaren Anordnung beobachten. Diese Phasentrennung wird durch die dunklen Regionen in der Mitte der lamellaren Struktur erkennbar. Bei einem hypothetischen Vergleich des Abstandes der Lamellen mit der einer Anordnung, in der die Moleküle nicht interdigitieren und flach auf der Oberfläche lägen (Abbildung 106.b) (komplette Phasentrennung), ist die Breite der Lamellen im STM-Bild um ca.  $10 \text{ \AA}$  zu klein. Der Winkel zwischen der Hauptachse der Alkoxykette und der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäure (Lamellenachse) beträgt  $45^\circ$ . Er ist in diesem Fall viel kleiner als bei den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (Winkelwert  $90^\circ$ ) und den sterisch anspruchsvoll substituierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten, deren Winkelwert bei  $70^\circ$  liegt. In der Abbildung 105 sind helle kreisförmige Punkte sichtbar. Diese punktförmigen Aufzeichnungen entstehen durch Kollision zwischen STM-Spitze und einem weiteren Objekt. Da die Punkte linear geordnet entlang der Lamelle verlaufen, liegt die Vermutung einer senkrechten Position des perfluorierten Alkoxykettensegments der Alkoxykette in der Lösung nahe. Die oben genannten Erkenntnisse und der scharf ausgeprägte Winkel zwischen den Alkoxyketten und der Lamellenachse sind vermutlich die Gründe für den um  $10 \text{ \AA}$  geringeren Abstand der Lamelle im Vergleich zu der in Abbildung 106.b

gezeigten Organisation. Die reduzierte Bildqualität kann ihren Ursprung in der schlechten Wechselwirkung der fluorierten Alkoxykettensegmente mit dem Graphit und demzufolge in der Bildung einer instabilen Struktur haben. Diese Problematik ist Gegenstand weiterer Forschungsaktivitäten. Die Abbildung 106.a zeigt ein Modell einer möglichen Organisation der Moleküle.



**Abb. 105** STM-Bild einer geordneten Monolage von  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ , gerastert in einer Lösung aus 1-Octanol auf einer HOPG-Oberfläche. Mit den gelben Linien werden die Richtungen der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäuren und der einer semifluorierten Alkoxykette gekennzeichnet.



**Abb. 106.a** Hypothetisches Modell der Anordnung der  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ -Moleküle in der Lamellarstruktur.

**Abb. 106.b** Organisation eine komplett phasenseparierten  $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ -Lamelle, wobei sich die semifluorierten Alkoxyketten flach auf der Oberfläche befinden und nicht interdigitieren.

### Überstruktur der Monolage von $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$

Es erwies sich als unmöglich, ein STM-Bild einer Monoschicht von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  zu erstellen. Die Lösung des Moleküls sowohl in 1-Octanol als auch die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie z. B. 1-Heptanol oder 1-Phenylloctan, führten zu keiner stabilen Monolage auf dem HOPG-Substrat.

Es ergeben sich zwei mögliche Erklärungen hierfür. Zum einen könnte die Temperatur eine ausschlaggebende Komponente darstellen. N. Ebel<sup>[173]</sup> beschrieb schon bei der Untersuchung von vollständig perfluorierten Alkoholen das Ausbleiben der 2D-Kristallbildung bei Raumtemperatur. Zum anderen erreicht eine Monolage nur dann Stabilität, wenn die Moleküle eine gute Wechselwirkung untereinander und zum Substrat haben (s. Kapitel I.5). In diesem Fall sind wahrscheinlich beide Wechselwirkungen ungünstig. Die fluorierten Zentren befinden sich sowohl neben den Isophthalsäuren als auch neben den hydrierten Alkylketten und weisen zusätzlich eine abstoßende Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat auf.

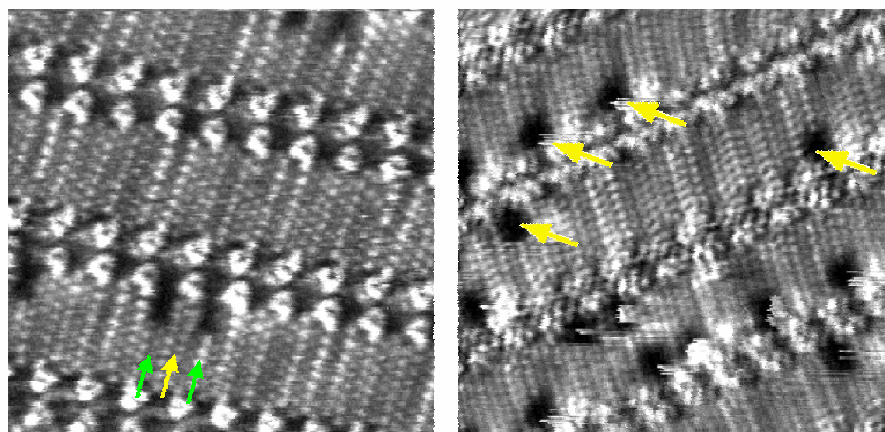
#### III.2.1. Überstrukturen von Mischungen der aus 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure in 2D

Die Ergebnisse des vorherigen Kapitels zeigten die Bedeutung des fluorierten Alkylkettenanteils zur Destabilisierung einer Adsorbat-Monoschicht auf Graphit. Ist der Anteil an fluorierten Methylengruppen in der Alkoxykette zu hoch, so können keine stabilen Monolagen auf dem HOPG-Substrat ausgebildet werden. Unterschreitet der fluorierte Teil allerdings eine kritische Größe, so werden Monolagen ausgebildet, die denen der  $\text{C}_n\text{OIsA}$  ähnlich sind.

Zur weiteren Aufklärung dieses Phänomens werden verschiedene Mischungsverhältnisse von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  bzw.  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  mit der nicht-fluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure ( $\text{C}_n\text{OIsA}$ ) untersucht. Die Länge der Alkoxykette der reinen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure sollte gleich oder kleiner als die der semifluorierten  $\text{CF}_n\text{CH}_m\text{OIsA}$  sein. Ziel dieser Experimente ist die Untersuchung des fluorophoben Effekts auf die Organisation zweier Isophthalsäure-Derivate, die sich in der chemischen Struktur der Alkoxykette unterscheiden.

Überstruktur der Monolage von der Mischung aus  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$ 

Zur Herstellung einer als Nr.1 gekennzeichneten Mischung werden 1.6 mg  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  ( $1.55 \cdot 10^{-3}$  M) und 1.00 mg  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  ( $1.56 \cdot 10^{-3}$  M) in 1.3 g 1-Octanol gelöst. Wie in den schon vorher erwähnten Experimenten wurde ein Tropfen dieser Lösung auf die HOPG-Oberfläche aufgetragen und direkt mit der STM-Spitze abgerastert. Im STM-Bild (Abbildung 107.a) zeichnet sich sehr deutlich eine lamellare Monoschichtstruktur ab. Die Isophthalsäuren, die am hellen Kontrast zu erkennen sind, bilden H-Brückenstränge, während die Alkoxyketten ineinander verzahnen. Innerhalb dieser lamellaren Struktur kommt es zu einer kompletten Mischung der fluorierten mit der nicht-fluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. Eine Interdigitation zwischen  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ - und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$ -Molekülen wird erzielt. Die  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ -Molekülen sind im Bild deutlich an den dunkleren Kontrasten des fluorierten Alkoxykettensegments (grüner Pfeil) zu erkennen. Sie zeigen das gleiche Strukturmotiv, das schon in der Abbildung 102 zu sehen ist. Die submolekulare Auflösung in Abbildung 107.a ist so deutlich, daß jede einzelne Alkoxykette von  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  bzw.  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  gut differenzierbar ist (gelber Pfeil)



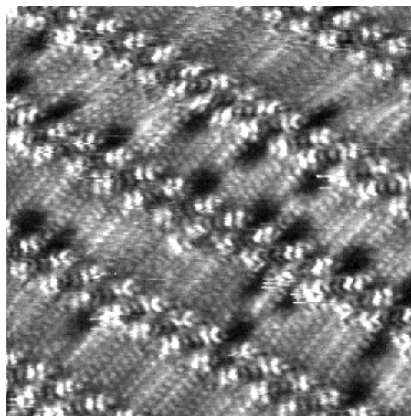
**Abb. 107.a** STM-Bild der Mischung Nr.1 aus  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  in 1-Octanol. Die Monolage zeigt eine lamellare Organisation von  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  (gelber Pfeil), in der statistisch ein Molekül  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  von einem Molekül  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  ersetzt wird (grüner Pfeil) ( $9.7 \times 9.7 \text{ nm}^2$ ).

**Abb. 107.b** Das STM-Bild der gleichen Monolage in einem größeren Meßbereich zeigt die statistische Anordnung von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  in dem Coadsorbat mit  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$ .

Die Organisation der Mischung aus  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  zeigt in der Monoschicht eine statistische Verteilung beider Moleküle. Diese entspricht allerdings nicht der äquimolaren Ausgangszusammensetzung, da die fluorierten Verbindungen, wie oben schon erwähnt, auf HOPG schlechter adsorbieren. Diese ungünstige Adsorptionfähigkeit der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ -Moleküle ist deutlich in einem größeren Meßbereich erkennbar (Abbildung 107.b).

In weiteren Untersuchungen wurde eine Mischung, die als Nr.2 gekennzeichnet ist, aus 1.7 mg ( $2.16 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und 0.2 mg ( $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ )  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  in 1.0 g 1-Octanol hergestellt. Direkt nach dem Auftragen der Lösung auf die Graphitoberfläche wurden die STM-Messungen durchgeführt (Abbildung 108).

Primär läßt sich kein Unterschied zwischen den beiden STM-Bildern (Abbildung 107.b und 108) und den darauf abgebildeten Monoschichten erkennen. Einzig bestehender Unterschied ist eine größere Anzahl von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ -Molekülen in der Monolage der Mischung Nr.2. Diese kann auf den 20-fach größeren Anteil an  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  im Vergleich zur Mischung Nr.1 zurückgeführt werden.



**Abb. 108** STM-Bild der Mischung Nr.2 aus  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  in 1-Octanol. In dieser Abbildung ist eine größere Anzahl an  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  zu erkennen als in der Abb. 107.b. Dieser Unterschied kann auf den 20-fach größeren Anteil an  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  im Vergleich zu  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  in der Mischung zurückgeführt werden

Im Folgenden wurde eine Reihe unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  vermessen, die zwischen den Konzentrationsverhältnissen der Mischung Nr.1 und Nr.2 lagen. In diesen Untersuchungen konnte keine Korrelation zwischen der Anzahl der Moleküle von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  im STM-Bild und den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen nachgewiesen werden. Diese Beobachtung kann erneut darauf zurückgeführt werden, daß die fluorierten Alkoxykettensegmente eine schlechtere Wechselwirkung zum Graphit aufweisen als die reinen kohlenwasserstoffhaltigen

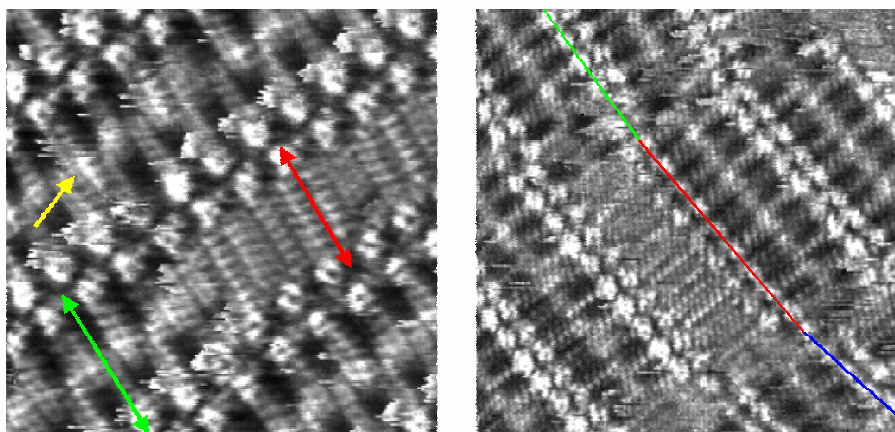
Alkylketten. Folgendessen ist die Zahl an **C<sub>16</sub>OIsA** in der Monolage generell größer als in Lösung.

### Überstruktur der Monolage der Mischung aus CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA und C<sub>14</sub>OIsA

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über die Codeposition von semifluorierten und nicht-semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren wurde die Länge der Alkoxykette der **C<sub>n</sub>OIsA** variiert. Neben dem fluorophoben Effekt sollte sich auch die Länge der Alkoxyketten auf das Organisationsverhalten auswirken. Daher wurde zunächst die **C<sub>14</sub>OIsA** mit **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** gemischt. 1.0 mg ( $1.23 \cdot 10^{-3}$  M) **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und 0.1 mg ( $2.22 \cdot 10^{-4}$  M) **C<sub>14</sub>OIsA** wurden in 1.03 g 1-Octanol gelöst. Die Alkoxykettenlänge von **C<sub>14</sub>OIsA** ist um 3 Kohlenstoffzentren gegenüber der **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** verringert.

Das erhaltene Bild (Abbildung 109.a) dieser Mischung zeigt klare Kontraste, die eine eindeutige Zuordnung ermöglichen. So entsprechen die hellen Kreisen den Isophthalsäuren, die dunklen Gebiete den fluorierten Alkoxykettensegmenten, und die weniger hellen Regionen repräsentieren die Methylengruppen der Alkylketten.

In der Monoschicht sind zwei verschiedene Domänen zu beobachten. Zum einen ist eine lamellare Organisation aus **C<sub>14</sub>OIsA**-Molekülen erkennbar (gekennzeichnet durch den roten Pfeil) (Abbildung 109.a), des weiteren eine ähnliche Organisation (grüner Pfeil), die ausschließlich aus **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**-Molekülen besteht. Zudem werden unterschiedliche Abstände in den verzahnten Strukturen beobachtet, die denen entsprechen, die in der Simulation für die verzahnten Strukturen zweier **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**-Moleküle bzw. zweier **C<sub>14</sub>OIsA**-Moleküle berechnet wurden ( $35.42 \text{ \AA}$  für die breitere **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und  $31.88 \text{ \AA}$  für die schmalere **C<sub>14</sub>OIsA**). In der Monoschicht-Struktur bildet **C<sub>14</sub>OIsA** kleinere Domänen, die sich zwischen den in der Überzahl befindlichen **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**-Molekülen anordnen.



**Abb. 109.a** STM-Bild der Monolage aus  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  (grüner Pfeil) und  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  (roter Pfeil). Beide Moleküle bilden ihre eigene lamellare Organisation. Zusätzlich werden einzelne  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  in der lamellaren Organisation von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  beobachtet (gelber Pfeil).

**Abb. 109.b** Beim Übergang der Domänen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}/\text{C}_{14}\text{OIsA}$  bildet sich ein Winkel zwischen den Lamellenachsen aus.

In den Grenzbereichen der Domänen  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}/\text{C}_{14}\text{OIsA}$  (Abbildung 109.b) ist die submolekulare Auflösung geringer. Es entstehen unscharfe Kontraste auf Grund von Lücken in den Domänenübergängen, die durch die unterschiedlich langen Alkoxyketten bedingt sind. Die Lamellenachsen der  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und der  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  sind nicht parallel angeordnet, sondern schließen den in Abbildung 109.b abgebildeten Winkel ein. Beim Domänenübergang von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  in  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  beträgt dieser Winkel  $4^\circ$ , beim Übergang von  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  in  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  dagegen  $7^\circ$ . Die Ursache der Differenz von  $3^\circ$  ist noch nicht geklärt. Dieser Effekt ist an allen Monolagen der Mischung beobachtbar und somit vollständig reproduzierbar.

Trotz der Trennung der unterschiedlichen Moleküle (Abbildung 109.a) werden teilweise einzelne  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$ -Moleküle (gelber Pfeil) ohne Veränderung des Lamellenabstandes in die Domänen von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  integriert.

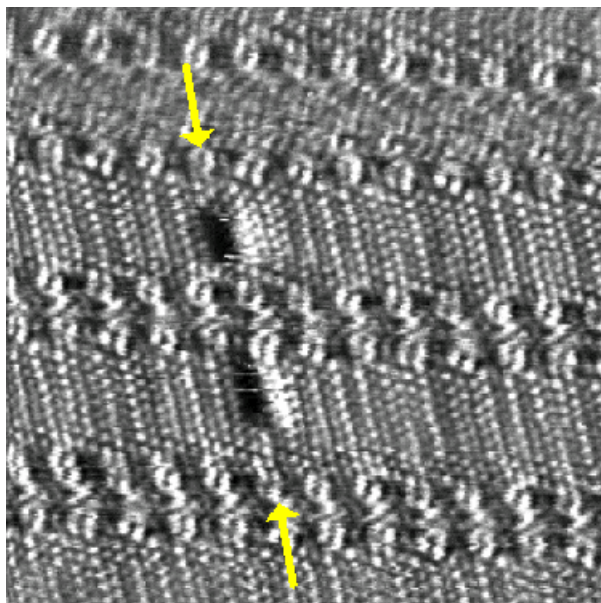
Zusammenfassend ergeben sich folgende Resultate: im Gegensatz zu der Mischung von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  führt die Codeposition von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{14}\text{OIsA}$  zu einer Phasentrennung. Der fluorophobe Effekt ist in beiden Fällen nicht maßgeblich am

Aufbau der Monoschicht beteiligt. Die Mischung von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA** erbringt den Nachweis einer schlechteren Adsorption von fluorierten Verbindungen auf Graphit im Vergleich zu hydrierten, zeigen jedoch fast identisches Packungsverhalten beider Moleküle. Bei einer Mischung von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>14</sub>OIsA** werden getrennt geordnete Domänen beobachtet, die durch die kürzere Alkoxykettenlänge der **C<sub>14</sub>OIsA** verursacht sind.

#### Überstruktur der Monolage von der Mischung aus **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** und **C<sub>14</sub>OIsA**

Eine Mischung von 0.9 mg ( $9.98 \cdot 10^{-4}$ M) **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** und 0.1 mg ( $2.25 \cdot 10^{-4}$ M) **C<sub>18</sub>OIsA** in 0.85 g 1-Octanol wurde erstellt, um zu sehen ob die Bildung eines Coadsorbats zwischen den beiden Molekülen, wie im Fall **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA**, möglich ist. Die aus dieser Lösung erhaltenen hochaufgelösten STM-Bilder lassen eine eindeutige Zuordnung der Moleküle zu. Abbildung 110 zeigt erneut eine lamellare Struktur, deren Adsorbatmonolage durch ineinander verzahnte Moleküle stabilisiert wird. Der Hauptbestandteil der 2D-Struktur setzt sich aus **C<sub>18</sub>OIsA**-Molekülen zusammen. Lediglich bei weitläufig gerasterten Domänen treten dunkle Kontraste zwischen den jeweiligen **C<sub>18</sub>OIsA** auf, die den einzelnen **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** entsprechen. Selbst bei höheren **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** Konzentrationen in der Ausgangsmischung, bleibt die Anzahl der dunklen Kontraste nahezu konstant. Trotz des geringen Anteils an **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Molekülen ist es gelungen, die **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Moleküle in einer Adsorbat-Monolage zu stabilisieren, im Gegensatz zum Versuch bei dem reine **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Moleküle in 1-Octanol auf eine HOPG-Oberfläche aufgebracht wurden.

Die Ausrichtung der **C<sub>18</sub>OIsA**-Moleküle im Gemischt mit **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** unterscheidet sich im Vergleich mit reinen **C<sub>18</sub>OIsA** um 19°. Der jeweilige Winkel zwischen der Hauptachse der Alkoxykette in Relation zur Lamellenachse beträgt  $71.1 \pm 2^\circ$  und  $90^\circ$ <sup>[71]</sup>. Die Ursache hierfür kann der größere Platzbedarf der fluoroalkylkette im Vergleich zu den hydrierten sein. Die so verursachte Störung in der Struktur wird durch eine Neigung der Alkoxykettenhauptachse ausgeglichen. Ähnliche Beobachtungen wurden schon an flüssigkristallinen smektischen Phasen beschrieben. *Ostrovskii*<sup>[175]</sup> konnte beispielsweise durch Einführung von semifluorierten Alkoxyketten an Mesogenen eine smektische C-Phase induzieren. Gleiches beobachteten *Coles*<sup>[176]</sup> und *Naciri*<sup>[177]</sup>, die ein Mesogen mit einem Siloxansubstituenten versahen.



**Abb. 110** STM-Bild der äquimolaren Mischung aus  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  in 1-Octanol gelöst, aufgetragen auf eine Graphitoberfläche. Nachweis einer lamellaren Organisation der  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$ , in der statistisch ein Austausch eines der Moleküle durch  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  erfolgt (gelber Pfeil).

Die gute Auflösung der STM-Bilder ermöglicht die Längenbestimmung der fluorierten Alkoxyketten. Die Größe des dunklen Kontrastes in der Mischung von  $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$  (Abbildung 111) wird mit  $6.1 \text{ \AA}$  bestimmt. Dieser Wert korreliert sehr gut mit dem per Simulation berechneten  $6.4 \text{ \AA}$  (im Kristall  $6.6 \text{ \AA}$ ). Abbildung 111 zeigt die Mischung von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  und  $\text{C}_{16}\text{OIsA}$ , die Länge der schwarzen Kontraste beträgt  $15.0 \text{ \AA}$ . Vergleichsweise beträgt die Länge der fluorierten Alkoxykettensegmente Kristall  $15.2 \text{ \AA}$

### III.2.2 Visualisierung eines Austauschprozesses mittels Video-STM

Das STM ermöglicht neben der Visualisierung organisierter Adsorbat-Monolagen auch die Untersuchung der Dynamik von Molekülen und deren Organisation auf Oberflächen. Das technische Verfahren des STM ist in der Geschwindigkeit der Reihenaufnahme von Bildern begrenzt und kann aus dieser fehlenden Dynamik keine realistische Wiedergabe über die Geschehnisse auf der Graphitoberfläche wiedergeben. Bislang konnten verschiedene spontane dynamische Phänomene beobachtet werden. *Stabel* <sup>[132]</sup> untersuchte 2D-Strukturen von 2-Hexadecylanthrachinon. Die Analyse ergab eine Umorientierung der Moleküle auf der Oberfläche aufgrund von schlechten Molekül-Molekül-Wechselwirkungen. Dies konnte mittels dynamischen STM-Untersuchungen gezeigt werden, die einen Kompromiß zweier stabiler Organisationen aufzeigten. Ein anderer dynamischer Prozeß wurde mit „Fast-STM“

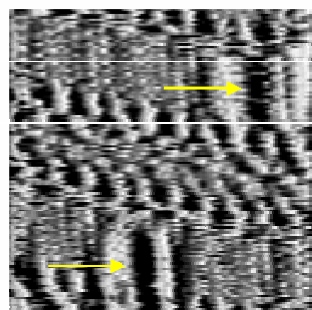
visualisiert (STM-Apparatur die sich durch eine erhöhte Geschwindigkeit beim Oberflächenrastern von den konventionellen STM-Apparaturen unterscheidet) <sup>[178]</sup>. In diesem Fall konnten geordnete und ungeordnete Phasenübergänge von Alkanen im Grenzbereich zwischen Lösung und Graphitoberfläche beobachtet werden. Durch Erwärmung der lamellaren Organisation der Alkane tritt die Bildung einer kolumnaren Phase vor dem Eintreten der Isotropisierung auf. Venkataraman<sup>[179]</sup> beobachtete bei der STM-Untersuchung einer Mischung von Triacontan und Triacontanol zwei verschiedene Organisationsmuster, die durch eine Phasentrennung bedingt sind. Die Alkohole bilden eine stabilere Struktur auf der Oberfläche als die Alkane. Sie stellten fest, daß sich nach einer bestimmten Zeit nur noch Triacontanol auf dem Substrat befand. Das Triacontan war komplett desorbiert. Ein ähnliches Experiment wurde von Elbel<sup>[173]</sup> durchgeführt. Sie visualisierten eine doppel-lamellare Monolage, die aus einer Mischung von Octadecanol und Tetracosanol auf HOPG bestand. Der dynamische Prozeß zeigte während des Untersuchungszeitraums eine Schwankung der Morphologie der lamellaren Struktur. Da die beiden Moleküle keine stabilen 2D-Kristallstrukturen erzeugen können, sondern nur zwei metastabile, schwanken die Organisationen kontinuierlich zwischen beiden Zuständen. Dieser Prozeß wurde durch ein Desorptions/Readsorptionsphänomen von Octadecanol und Tetracosanol als Paar-Molekül erklärt.

In den vorliegenden Untersuchungen wird ein STM-Apparat vom Typ Topometrix Discover benutzt. Der Standardmodus des Gerätes hat eine Höchstgeschwindigkeit von 7 Sekunden, um ein Bild von 200 Linien und 200 Pixel zu erstellen. Durch Veränderungen am Gerät wird es möglich, zwei Bilder pro Sekunde zu rastern. Für die dynamischen Prozesse, die in dieser Arbeit untersucht werden, wird der obengenannte modifizierte Apparat verwendet. Die Neuheit dieses Verfahrens bestand in der Verbindung der STM-Apparatur mit einem Videogerät. Mit dieser Änderung ist es möglich, über eine längere Zeitskala das Geschehen auf der HOPG-Oberfläche zu beobachten. Die einzelnen Bilder des Videos sind im Computer gespeichert und können somit analysiert werden.

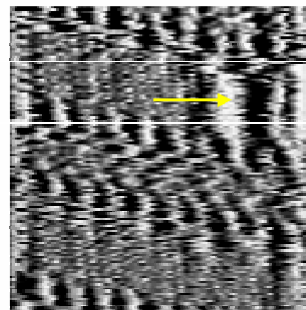
Bezugnehmend auf die Ergebnisse des vorherigen Kapitels weisen Mischungen aus **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** und **C<sub>18</sub>OIsA** keine Phasentrennung der beiden Moleküle auf. Die 2D-Struktur wird hauptsächlich aus **C<sub>18</sub>OIsA** gebildet, in der statistisch eines dieser Moleküle durch eine **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** ersetzt wird. Unter Verwendung des Video-STM als geeignetes Untersuchungsverfahren wird die Stabilität dieser 2D-Cokristalle über einen längeren Zeitraum beobachtet. Für dieses Verfahren wird eine Monolage auf einer HOPG-Oberfläche, bestehend aus einer 1:1-Mischung von **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** und **C<sub>18</sub>OIsA**, in einer

1-Octanol-Lösung hergestellt. Über einen bestimmten Zeitraum wird immer der gleiche Bereich gerastert, der in Abbildungen 111-113 gezeigt ist. Wie im Vorfeld schon erwähnt, ist eine Untersuchung von  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  und  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  gut möglich, da die fluorierten Alkoxykettensegmente bedingt durch ihren schlechten Tunnelstrom einen dunklen Kontrast aufweisen und so die eindeutige Zuordnung von hydrierten und fluorierten Ketten im STM-Bild möglich macht. In der ersten Abbildung 111 sind die zwei semifluorierten Moleküle durch einen Pfeil zu erkennen. Bei den hellen Kanten im Randbereich der semifluorierten Moleküle handelt es sich um Artefakte. In der Abbildung 113 ist ein Austausch eines der beiden  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküle durch ein  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$ -Moleküle zu beobachten. Der komplette Ersatz von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ - durch  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$ -Moleküle ist in Abbildung 113 dargestellt.

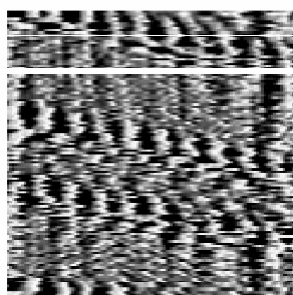
Die konventionelle STM-Messung ist eine visuelle Bestimmung der molekularen Organisation an der Grenzfläche Graphit/Lösung. Am Beispiel dieses Experimentes zeigt das Video-STM dagegen, daß das dynamische Gleichgewicht zwischen adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche und desorbierten in der Lösung verfolgt werden kann. Trotz dieses Erfolgs muß die durch die Zeitskala des Video-STM ein eingeschränkte Aufzeichnung der Dynamik betont werden.



0 sec  
Abb. 111



8 sec  
Abb. 112



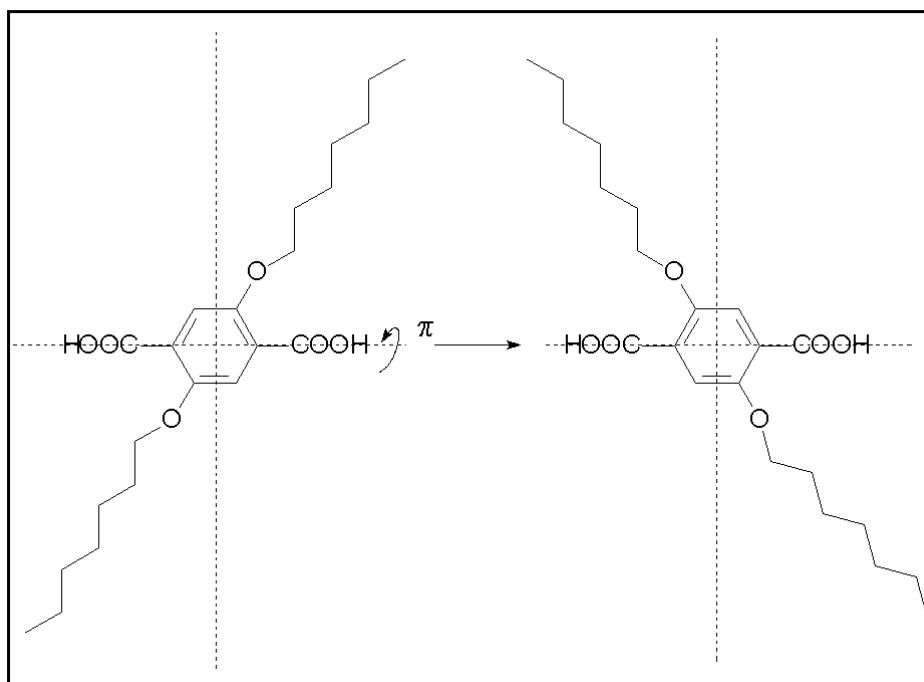
12 sec  
Abb. 113

**Abb. 111-113** Beim Video-STM-Verfahren zu beobachtende STM-Bilder. Die Zeit  $t = 0$  sec wurde willkürlich gewählt, und alle Bilder haben eine Größe von  $9.4 \times 9.4 \text{ nm}^2$ . Die zwei gelben Pfeile zeigen die  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküle, die mit den  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$ -Molekülen eine Monolage bilden. In Bild 112 ist der Verbleib eines weiteren  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Moleküles zu sehen. Im dritten Bild 113 wird auch das letzte  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$ -Molekül desorbiert und gegen  $\text{C}_{18}\text{OIsA}$  ausgetauscht.

### III.3. Überstrukturen einer 2-*n*-semifluorierte alkoxy-5-*n*-alkoxyterephthalsäure in 2D

#### Überstruktur der Monolage von $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOCH}_{22}$

Wie schon in der Einleitung vom Kapitel II erwähnt wurde, unterscheidet sich die Selbstorganisation der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure im Vergleich zu den 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren nicht nur durch die Bildung einer linearen wasserstoffbrückengebundenen Kette, sondern auch durch die Bildung einer lamellaren Struktur, in der ein 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure-Molekül mit seinen zwei Alkoxyketten an zwei Lamellen beteiligt ist<sup>[67]</sup>. Solange die Seitengruppen an der Terephthalsäure identisch sind, besitzt das Molekül eine Gleitspiegel-Ebene als Symmetrieelement (Abbildung 114), wobei in der lamellaren Struktur nicht differenziert werden kann, welche Seite des Moleküls auf der Ebene aufliegt.

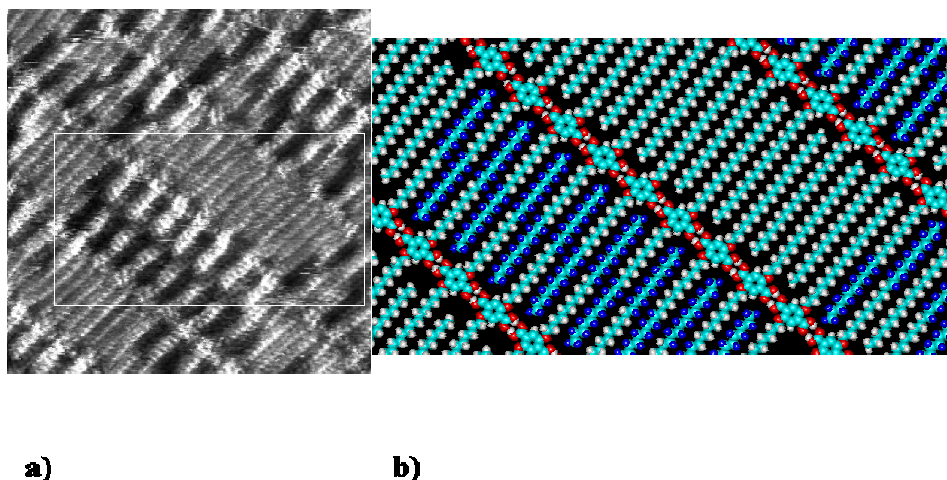


**Abb. 114** Darstellung einer 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäure mit zwei identischen Seitenketten. Nach einer Rotation von 180° entlang der Achse der Carbonsäure ergibt sich eine spiegelbildliche Darstellung der beiden Moleküle

Im Unterschied dazu brechen zwei ungleiche Alkoxyketten die Symmetrie dieser Moleküle, so daß ihre Ausrichtung in der Adsorbat-Monolage differenziert werden kann. Als Beispiel für ein solches Molekül dient hier das bereits vorgestellte Terephthalsäurederivat

**CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>**. Es besitzt zwei Alkoxyketten fast identischer Länge, von denen jedoch nur eine semifluoriert ist.

In der Abbildung 115 wird ein STM-Bild einer geordneten Adsorbat-Monolage von **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>** nach Auftragen eines Tropfens einer Lösung bestehend aus **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>** in 1-Heptanol auf eine HOPG-Oberfläche gezeigt. In diesem 2D-Kristall organisieren sich die **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>**-Moleküle in einer lamellaren Struktur. Die Terephthalsäuren bilden wie üblich eine lineare wasserstoffbrückengebundene Kette, die durch ihren hellen Kontrast erkennbar sind. Die Identitätsperiode innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette beträgt 9.58 Å und ist identisch mit den Terephthalsäuren mit zwei symmetrischen perhydrierten Alkoxyketten ((C<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>TpA: 9.60 Å)<sup>[67]</sup>. Die beiden Seitenketten interdigitieren mit den Seitenketten der nebenliegenden wasserstoffbrückengebundenen Stränge. Es ergibt sich kein fluorophober Effekt bzw. keine wirkliche Phasentrennung zwischen den perfluorierten Alkoxykettensegmenten und den anderen Segmenten der Moleküle. Die dunklen Kontraste der fluorierten Alkoxykettensegmente sind, wie es in der Abbildung 115 zu sehen ist, statistisch verteilt. Trotzdem entstehen Domänen, in denen sich semifluorierte oder perhydrierte Alkoxyketten untereinander innerhalb einer Lamelle organisieren. Diese Art der Nanophasentrennung tritt vereinzelt in der Überstruktur auf und könnte durch sterische Gründe verursacht sein. Die Abstände der Lamellen, bestehend aus reinen semifluorierten Alkoxyketten, beträgt 36.8 Å wogegen die Lamellen, die perhydrierte Alkoxyketten beinhalten, haben eine Länge von 35.5 Å aufweisen. Da die Moleküle permanent an der HOPG-Oberfläche adsorbieren und desorbieren, befindet sich die Überstruktur in einem Gleichgewicht. Trotz dieses Phänomens entsteht keine eindeutige Phasentrennung, auch nicht im Sinne einer Interdigitation der semifluorierten und perhydrierten Seitenketten untereinander. Die Anordnungen decken sich exakt mit den Beobachtungen, die bei der Mischung von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA** gemacht wurden.



**Abb. 115.a** STM-Bild der Adsorbat-Monolage von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOCH}_{22}$  aus einer Lösung von 1-Heptanol auf einer HOPG-Oberfläche. Die Struktur ist identisch mit den schon bekannten Beobachtungen der 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäure mit einer lamellaren Struktur.

**Abb. 115.b** Modell der Anordnung der Moleküle, die in dem weißen Viereck des Bildes in Abbildung 115.a zu sehen ist.

Im Gegensatz zu  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  bilden die  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOCH}_{22}$ -Moleküle unabhängig von ihrem langen fluorierten Alkoxykettensegment eine stabile Adsorbat-Monolage. Das Terephthalsäure-Derivat gewinnt erstens durch die bestehende Wasserstoffbrückenbindung der Terephthalsäure und zweitens durch die gute Wechselwirkung der hydrierten Alkoxyketten untereinander und zur Graphitoberfläche an Stabilität. Das Ausbleiben einer stabilen Strukturmonolage der  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  ist daher eventuell durch die einzelnen Alkoxyketten und ein zu kurzes hydriertes Alkoxykettensegment zwischen dem Aromat und dem fluorierten Alkoxykettensegment verursacht.

Es konnte weder ein Einkristall von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_{11}\text{OTpAOCH}_{22}$  noch von  $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OTpAOCH}_6$  hergestellt werden. Ein Vergleich der Selbstorganisation dieser Moleküle in 2D und 3D bleibt somit aus.

#### III.4. Schlußfolgerung und Vergleich der Organisation der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und 2-*n*-semifluorierten Alkoxy-5-*n*-Alkoxyterephthalsäure in 2D und 3D

*Moessner*<sup>[65]</sup> nutzte die amphiphilen Eigenschaften der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren **C<sub>n</sub>OIsA**, um die interdigitierte Lamellarstruktur im Festkörper wie auch in der Adsorbat-Monolage zu stabilisieren. Hierauf aufbauend wurde ein fluoriertes Alkoxykettensegment an das Ende der Alkoxykette angebracht. Anhand des polyamphiphilen Charakters des Moleküls wurde die Selbstorganisation im Kristall wie auch in der Monolage mittels STM-Experiment analysiert. Drei semifluorierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren (**CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**, **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA** und **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**) mit etwa der gleichen aliphatischen Kettenlänge fanden Anwendung. Variationen bestanden lediglich im Anteil der perfluorierten zu den perhydrierten Kohlenstoffen der Alkoxykette. Demzufolge war ein Anstieg des fluorophoben Effektes in der Organisation der Moleküle zu erwarten. Im Falle von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**, dessen fluorierte Alkoxykette am kürzesten ist, besteht eine große Ähnlichkeit in der Kristallstruktur (Abbildung 80) und der Selbstorganisation der Monolage (Abbildung 102) auf der HOPG-Oberfläche. Die Molekülanordnung weist eine lamellare Struktur identisch mit der von **C<sub>n</sub>OIsA** (*n*>12) auf. Einzig bestehender Unterschied bei der 2D- und 3D- Organisation ist die Art der Wasserstoffbrückenbindung der Isophthalsäuren. Im Kristall besteht die klassische zig-zag-Struktur, vergleichbar dem des Stammoleküls. In der Monolage sind zwei Organisationen nachweisbar. In der ersten Organisation befinden sich zwei gegeneinander gelagerte wasserstoffbrückengebundene Isophthalsäureketten, die vermutlich untereinander eine Wasserstoffbrückenbindung bilden (Abbildung 103). In der zweiten zeigt sich das Lösungsmittel (1-Octanol) als interdigitierte Lamelle zwischen den Isophthalsäureketten. Eine Mitbeteiligung der Hydroxygruppen in der Wasserstoffbrückenbindung ist nicht auszuschließen. Bei nur geringfügiger Erhöhung des fluorierten Anteils in der Alkoxykette, so z.B. bei **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA**, läßt sich keine Änderung im Kristall beobachten. Die Kristallstruktur ist gleich derjenigen von **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA**, die wiederum ähnlich dessen von **C<sub>n</sub>OIsA**'s ist (*n*≥12). Im STM-Experiment wird konträrer Weise eine eindeutige Änderung der Selbstorganisation beobachtet. Das STM-Bild (Abbildung 105) zeigt eine Phasentrennung verursacht durch den fluorophoben Effekt. Die schlechte Auflösung im submolekularen Bereich läßt zur Zeit nur eine hypothetische Beschreibung der Anordnung der Moleküle zu, die in der Abbildung 105 als Modell dargestellt ist. In der Analyse der 2D- und 3D- Kristalle von **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** spielt der fluorophobe Effekt eine entscheidende Rolle. Im Einkristall

zeigt sich innerhalb des aliphatischen Bereiches eine Phasentrennung, in der die Alkoxyketten keine Interdigitation mehr aufweisen (Abbildung 89). Die lamellare Struktur verändert sich unter Verlust von Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Isophthalsäuren in einer Doppelschichtstruktur (Abbildung 89). Folglich werden nur noch drei von vier möglichen Wasserstoffbrückenbindungen pro Isophthalsäure gebildet. Im STM-Bild konnte zu keinem Zeitpunkt eine Organisation der **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Moleküle beobachtet werden. Bei der Molekülorganisation der Adsorbatmonolage spielen nicht nur die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, wie es im Kristall der Fall ist, sondern auch zum Graphitsubstrat eine entscheidende Rolle. Da der fluorophobe Effekt auch in Wechselwirkung mit dem Graphit zum Tragen kommt, stellt sich die 2D-Struktur von **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** im STM-Experiment wesentlich instabiler dar als im Kristall. Dieses Phänomen erklärt auch warum schon bei **CF<sub>8</sub>CH<sub>10</sub>OIsA**-Molekülen der fluorophobe Effekt einen Einfluß auf die Organisation der Moleküle in der Monolage ausübt. Im Kristall konnte diese Beobachtung lediglich nur bei **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Molekülen gemacht werden.

*Moessner*<sup>[64]</sup> beobachtete im Kristall neben der lamellaren Schichtstruktur von **C<sub>n</sub>OIsA** bei kurzkettigen Alkoxygruppen ( $6 \leq n < 12$ ) auch eine cyclische Struktur. In dieser Struktur würde sich eine semifluorierte 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mit kurzer Alkoxykettenlänge als besonders stabil finden. Der Grund dafür ist, daß die Isophthalsäuren eine hexagonale Struktur bilden, deren Alkoxyketten sich außerhalb der Hexamere richten und jeweils das Innere der benachbarten hexagonalen Strukturen der Isophthalsäuren füllen (Abbildung 99). In einer derartigen Anordnung der Moleküle wären die fluorierten Alkylketten separiert und somit stabilisiert. Zur Bestätigung dieser Aussage wurde **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** synthetisiert, dessen kurze aliphatische Kette, mit einem Anteil von 6/6 an perfluorierten zu perhydrierten Kohlenstoffatomen, die Voraussetzungen zum Nachweis der obengenannten Theorie erbringen sollten. Das erzeugte Einkristall der **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** weist nicht die erwünschte cyclische Struktur auf, sondern bildet erneut eine lamellare Struktur, in der die Alkoxyketten komplett interdigitiert sind. In dieser Anordnung zeigen sich große Fehlordnungen der fluorierten Alkoxykettensegmente. Eine DSC-Messung bei Tieftemperatur dieser Einkristalle zeigte zwei Übergänge bei  $-56.2\text{ °C}$  und bei  $-98.4\text{ °C}$ , die einer Stabilisierung der Kristallstruktur zuzuordnen sind. Bei Röntgenpulverdiffraktogrammen von **CF<sub>6</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** zeigte sich ein hoher Polymorphismus. In einem dieser Diffraktogramme ist keine lamellare Struktur zu entdecken, sie zeigte eher eine cyclische Struktur an, was mit der oberen Hypothese in Einklang steht.

Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens dieser semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mittels DSC wurde eine erstaunliche Erhöhung der Isotropisierungstemperatur bis zu 20 °C im Vergleich zu den Homologen **C<sub>n</sub>OIsA** beobachtet. Die Ergebnisse von *Pfaadt* und *Moessner*<sup>[73]</sup> könnten eine Erklärung dafür liefern. Sie beobachteten bei der Erwärmung von **C<sub>18</sub>OIsA**-Kristallen mittels Festkörper <sup>2</sup>H-MNR ein frühzeitiges Schmelzen der Isophthalsäure im Vergleich zu den aliphatischen Ketten. Bestünde ein ähnliches Segmentverhalten bei den semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren, ergäbe sich eine Phasentrennungstendenz für die perfluorierten und die perhydrierten Alkylketten. Bei solchen phasenseparierten Überstrukturen ist die Erhöhung der Schmelztemperatur bekannt und damit der stabilisierende Effekt auf flüssigkristalline Phasen<sup>[161-163;170]</sup>. Zusätzlich zu diesen Schmelzpunkten zeigten sich bei den semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren weitere Übergänge, die auf die Polymorphie im Festkörper hinweisen.

Es folgten STM-Untersuchungen von Mischungen aus semifluorierten und nicht-semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren in der Adsorbatmonolage u.a. anhand von gleich langen Alkoxyketten (**CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA**). Es konnte ein identisches Verhalten der Moleküle in der Monolage beobachtet werden, wobei Phasentrennungen jeglicher Art unterblieben. Eine statistische Anordnung der Moleküle in der lamellaren Struktur wurde beobachtet. Einzig bestehender Unterschied war die Häufung der nicht-semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren im Vergleich zu den semifluorierten. Der Grund dafür ist der fluorophobe Effekt des semifluorierten Alkoxykettensegments mit der HOPG-Oberfläche und mit den jeweiligen Nachbarmolekülen. Als weitere Variante wählte man eine Mischung aus Systemen mit nicht gleich langen Alkoxyketten (**CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>14</sub>OIsA**). In diesem Fall konnte eine Phasentrennung zwischen den kürzeren und längeren Alkoxyketten-Molekülen aufgezeigt werden. Die Ursache dieser Trennung ist in dem Unterschied der Aliphatenkettenlänge und nicht in der chemischen Inkompatibilität der Bestandteile dieser Moleküle begründet.

Unter dem Thema Mischung von perfluorierten und perhydrierten Alkoxykettensegmenten in 2D-Überstrukturen fand ebenfalls die Synthese einer 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure mit einer semifluorierten und einer perhydrierten Alkoxykette von fast identischer Länge statt **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>**. Da sich die perhydrierten und semifluorierten Alkoxyketten bei **CF<sub>12</sub>CH<sub>11</sub>OTpAOCH<sub>22</sub>** am gleichen Molekül befinden, ist die Orientierung des Moleküls auf dem Substrat im Vergleich zu den homologen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren eingeschränkt. Auch in diesem Fall bleibt der fluorophobe Effekt aus,

und es findet eine statistische Anordnung der perfluorierten und der perhydrierten Alkoxyketten in den Lamellen statt.

Abschließend wurde der Austauschprozeß von Molekülen in der Adsorbatmonolage mittels Video-STM verfolgt. Einzelne **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA**-Moleküle organisieren sich in der lamellaren Struktur der **C<sub>18</sub>OIsA**. Durch den hoch instabilen Zustand der **CF<sub>12</sub>CH<sub>6</sub>OIsA** in dieser Überstruktur erfolgt im Laufe der Zeit ein Austausch durch **C<sub>18</sub>OIsA**-Moleküle. Unter Verwendung eines Video-STM Gerätes war der Nachweis des Austauschprozesses durch die Aufzeichnung von jeweils 2 Bildern pro Sekunde möglich (Abbildung 111-113).

## IV. 2D-Überstrukturen von chiralen 5-*n*-alkoxylierten Isophthalsäuren und 2,5-Di-*n*-alkoxylierten Terephthalsäuren

### Motivation

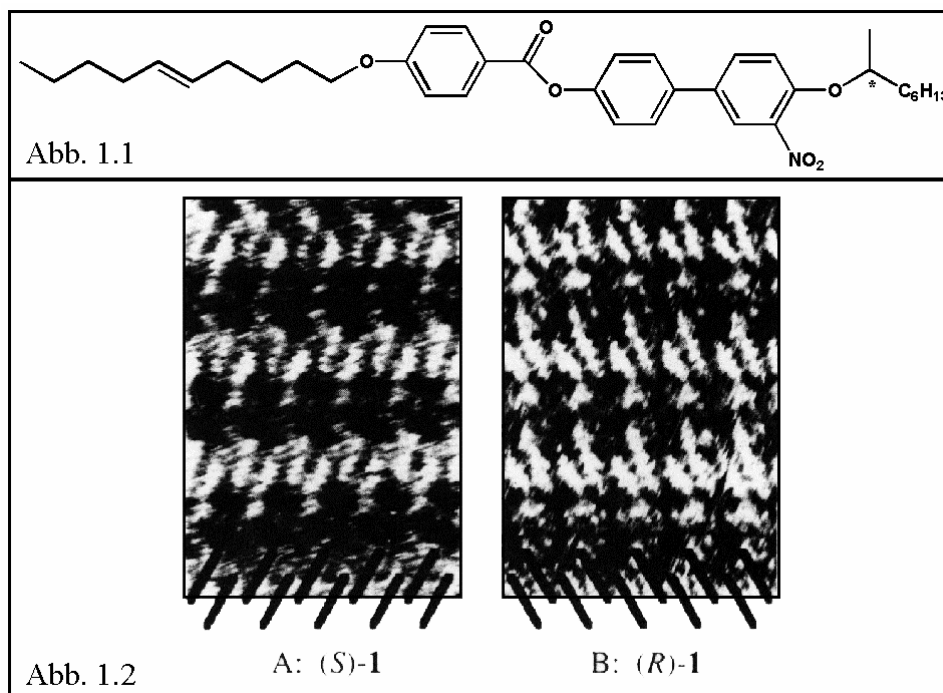
*Pasteur*<sup>[180]</sup> beobachtete vor 150 Jahren, daß optisch inaktive, racemische Natriumammonium-Salze der Weinsäure durch Kristallisation zwei spiegelbildliche Kristalle erzeugen. Sie entsprechen den Kristallen der reinen enantiomeren Weinsäure-Moleküle. Seit diesem Zeitpunkt sind Chemiker vom Prinzip der Chiralität fasziniert. Zwei Jahrzehnte später griffen als erster *van't Hoff*<sup>[136]</sup> und kurze Zeit später von *LeBel*<sup>[84]</sup> diese Beobachtungen auf und entwickelten die Vorstellung der tetrahedralen Bindungsumgebung von Kohlenstoffatomen als Voraussetzung für das Auftreten von Chiralität. Die Trennung von zueinander spiegelbildlichen Molekülen spielt in der Biologie, vor allem aber in der pharmazeutischen Chemie<sup>[181]</sup>, eine bedeutende Rolle. Daher werden auch in der heutigen Zeit noch immer neue Methoden entwickelt, um reine Enantiomere aus einer racemischen Mischung zu gewinnen.

Der Versuch von *Pasteur* kann als 2-Stufen-Experiment verstanden werden. Die erste Stufe umfaßte die spontane Trennung der beiden Enantiomere aus der racemischen Mischung und die Bildung zweier enantiomorpher Kristalle. Die zweite Stufe bestand in der manuellen Trennung der beiden spiegelbildlichen Kristalle. Damit gelang *Pasteur* der Nachweis von Chiralität auf makroskopischer Ebene. Erst später konnte *Bijvoet et al.*<sup>[182]</sup> mittels Röntgenstreuung nachweisen, daß die beiden enantiomorphen Kristalle jeweils aus reinen Enantiomeren bestehen, womit ein Molekularnachweis der Chiralität gegeben war. Dieses Phänomen warf die Fragestellung auf, ob eine in Kristallen beobachtete Trennung auch in 2D-Überstrukturen auf Oberflächen möglich wäre. Tatsächlich zeigten sich moderne, analytische Geräte, wie scanning probe microscopy (SPM)<sup>[183;184]</sup> oder grazing incidence X-Ray diffraction (GIXD)<sup>[185-187]</sup> geeignet spontane Trennungen von Enantiomeren in 2D-Kristallen oder im Grenzbereich Oberfläche/Lösung darzustellen. *Weis* und *McConnell*<sup>[188]</sup> haben durch Epifluoreszenz-Messungen nachweisen können, daß Monolagen von amphiphilen reinen enantiomeren Molekülen auf Wasseroberflächen ein chirales Muster aufweisen. Mit der gleichen Methode stellten *Rietz*<sup>[90]</sup> fest, daß eine racemische Mischung von Diolen auf einer wäßrigen Oberfläche zwei zueinander spiegelbildliche Muster zeigen. *Lunquist*<sup>[91]</sup> beobachtete

2D-Anordnungen in LB-Monolagen von racemischen und reinen enantiomeren amphiphilen Molekülen, durch Aufzeichnung der Oberflächenspannung/ isothermische-Grungfläche, Epifluoreszenz und Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIXD) konnte er in der racemischen Mischung zwei spontane enantiomorphe Domänen aufweisen. Aufgrund dieser Beobachtungen führten *Arnett* und *Steward*<sup>[189]</sup> das gleiche Experiment mit einer racemischen Mischung von Myrisothylalanine durch. Es bildeten sich Inseln, die spiegelbildliche Muster aufwiesen. Diese racemische Trennung wurde von *Rondelez*<sup>[185]</sup> mit dem GIXD Verfahren analytisch untersucht und bestätigt. Das Problem der racemischen Trennung wurde auch theoretisch von *Andelmann* und *de Gennes*<sup>[190]</sup> untersucht, die eine Studie über die Wechselwirkungen von chiralen Molekülen in Lösung und in 2D-organisierten LB-Filmen durchführten. Sie kamen zur Schlußfolgerung einer bevorzugten Paarung unterschiedlicher Enantiomere in Lösung, die in kristalliner Phase ausbleibt. Durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall wird eine racemische Trennung bevorzugt. Neben energetischen Aspekten wurden auch Symmetrieprinzipien bei der 2D-Kristallisation theoretisch berücksichtigt. In einer zweidimensionalen Anordnung von chiralen Molekülen an der Grenzfläche ist die spontane Trennungen von Enantiomeren aufgrund der erniedrigten Symmetrie ein einfacherer Prozeß als in drei Dimensionen. Diese Beobachtung trifft besonders bei amphiphile Moleküle diese zu, die sich auf Luft-Wasser-Grenzflächen ausrichten. In solchen Monolagen sind die Inversionszentren, die Gleitspiegelebenen und die Schraubenachsen, die parallel zur Wasseroberfläche verlaufen, auszuschließen. Ebenso sind die Symmetrieachsen, die senkrecht zur Oberfläche liegen, unwahrscheinlich, da sie eine dichte Packung der Moleküle verhindern. Das bedeutet, daß die einzigen noch verbleibenden kristallographischen Symmetrieelemente der Flächen-Gruppen Translationen und die Gleitspiegelebenen senkrecht zur Grenzfläche sind. Um die 2D-Trennung von chiralen Substanzen in zwei enantiomere Bereichen zu ermöglichen, müssen die Gleitspiegelsymmetrien und die Bildung von Mischkristallen zwischen den beiden Enantiomeren verhindert werden<sup>[191]</sup>.

Die bisher genannten Beispiele basieren auf der Strukturcharakterisierung von 2D-Monolagen, die als LB-Filme durch Epifluoreszenzmikroskopie und Röntgenstreuung untersucht wurden. Dabei wird nur eine gemittelte Information über die Organisation der Moleküle geliefert. Die Anordnung einzelner Moleküle oder Molekülsegmente, wie zum Beispiel der stereogenen Zentren, konnten hingegen mit diesen Methoden nicht untersucht werden. Eine geeignete Sonde zur Visualisierung einzelner Moleküle stellt die STM dar<sup>[94]</sup>.

Eine Untersuchung von Überstrukturen eines chiralen Mesogens als Adsorbatschicht auf der HOPG-Oberfläche mittels STM hatte schon *Walba*<sup>[183]</sup> durchgeführt. Er beobachtete eine 2D-Racematspaltung, wobei sowohl die racemische Mischung als auch die reinen Enantiomere unverdünnt auf die HOPG-Oberfläche aufgetragen werden. Die Oberfläche wird bis zur Mesophase des Moleküls erwärmt und dann mit der STM-Spitze gerastert. Diese Methode erlaubt lediglich eine sehr schlechte submolekulare Auflösung, in der das Stereozentrum nicht erkennbar ist (Abbildung 116).



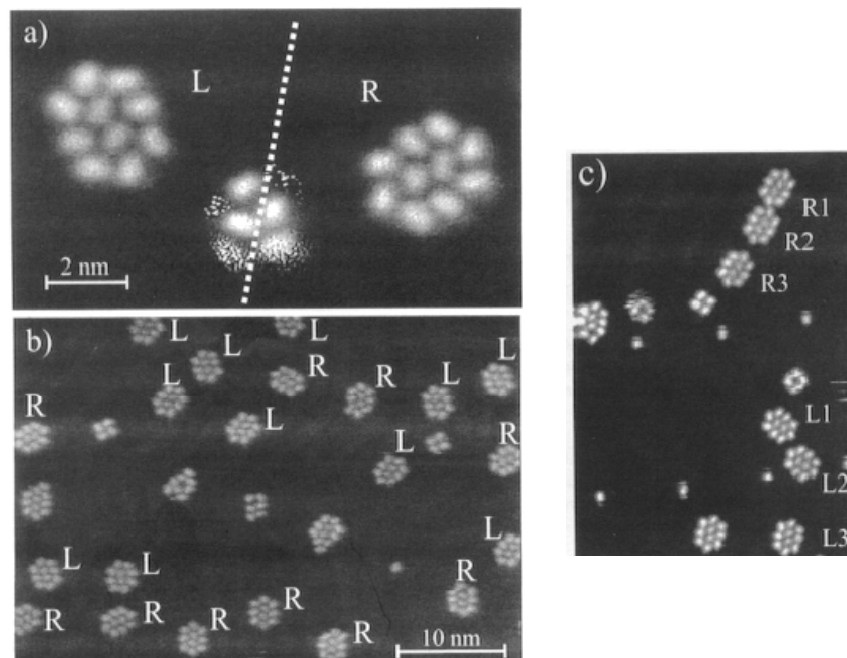
**Abb. 116.a** Struktur des chiralen Mesogens, dessen Racemattrennung von *Walba* mittels STM auf einer HOPG beobachtet wurde.

**Abb. 116.b** Im STM-Bild links werden die (*S*)-Enantiomere gezeigt und rechts die (*R*)-Enantiomere. Das Enantiomer wurde unverdünnt auf die HOPG-Oberfläche aufgetragen und in der Mesophase gemessen.

Die helleren Kontraste im STM-Bild sind Biphenylbenzoat-Einheiten. Die (*S*)-Enantiomere weisen einen Winkel von  $+30^\circ$  nach rechts (Uhrzeigersinn) im Vergleich zur Lamellennormale auf. Konträr dazu bilden die (*R*)-Enantiomere einen Winkel von  $-30^\circ$ . Da die Elementarzellenparameter bei den beiden Strukturen identisch sind, verhalten sich die Domänen spiegelbildlich zueinander und sind daher enantiomorph. Das Racemat zeigt bei gleichen Bedingungen die gleichen Domänen wie die reinen Enantiomere. Der Beweis einer Racematspaltung in der Mesophase wird somit erbracht.

In jüngster Zeit führten *Berndt* und *Schneider*<sup>[99;192]</sup> ein dem Pasteur-Versuch ähnliches Experiment in der Monolage durch, indem Sie ein aus 1-Nitronaphthalin bestehendes Gas auf eine Gold-Oberfläche (Au (111)) sprühten und mittels STM analysierten.

Die Moleküle bilden auf der Oberfläche Cluster mit monomolekularer Dicke. 85 % dieser Aggregate sind Decamere mit chiraler Anordnung. In der Abbildung 117.a sind die selbstorganisierten an sich achiralen 1-Nitronaphthalene als chirale Cluster zu beobachten. Ein enantiomorpher Charakter der Decamere ist durch die vorhandenen rechtshändigen und linkshändigen Morphologien begründet. Es gelang mit der STM-Spitze diese Cluster, auf der Oberfläche zu bewegen, ohne sie dabei zu zerstören. Mit diesem Verfahren konnten wie in *Pasteurs* Experiment beide enantiomorphen 2D-Aggregate getrennt werden (Abbildung 117.c). Anhand dieses Beispiels wird der hohe Stellenwert der STM-Untersuchungen in der supramolekularen Chemie deutlich. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit der Nanomanipulation mittels STM. Das heißt, daß molekulare Objekte willkürlich auf einer Oberfläche bewegt werden können.



**Abb. 117.a** STM-Bild der chiralen Decamere aus 1-Nitronaphthalin. Beide Enantiomere sind mit L und R gekennzeichnet.

**Abb. 118.b** STM-Bild bei der Aggregation von 1-Nitronaphthalin. 85 % sind Decamere mit monomolekularer Dicke.

**Abb. 118.c** Durchführung des *Pasteur*-Experiments in 2 Dimensionen, bei dem die beiden enantiomorphen Decamere mit der STM-Spitze getrennt wurden.

In Rahmen dieser Arbeit wurden durch eine Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. De Schryver* von der Universität Leuven (Belgien) Untersuchungen über die Anordnung von chiralen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäure mittel STM durchgeführt. In achiraler Form wurden die gleichen Substanzen schon ausführlich durch

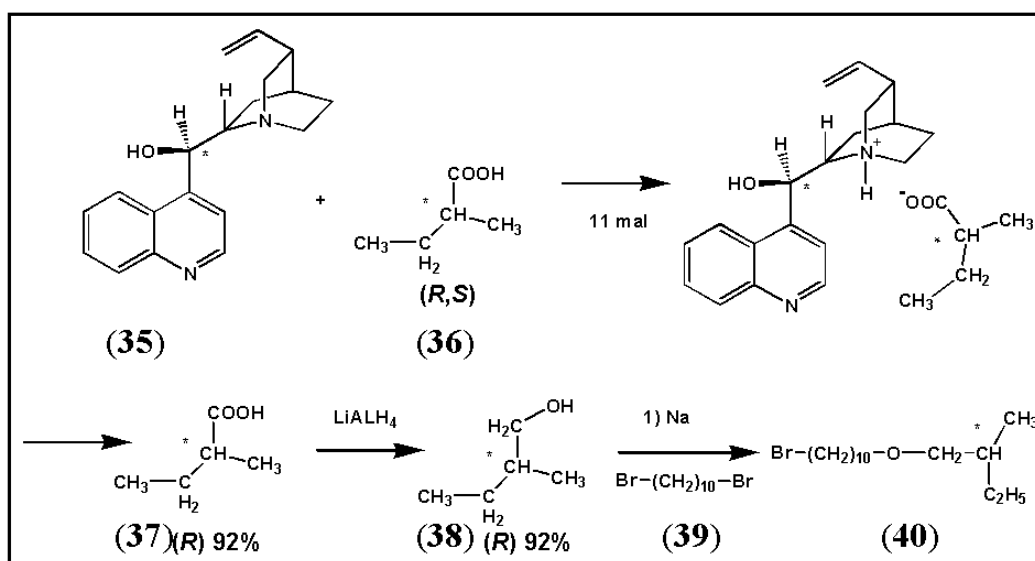
STM in Lösung auf Graphitoberflächen analysiert<sup>[65;67]</sup>. Durch ihren amphiphilen Charakter bilden sie an Hand von Wasserstoffbrücken und van-der-Waals-Kräfte stabile lamellare monomolekulare Schichten, die eine optimale submolekulare Auflösung ergeben. Mit diesen hochgeordneten 2D-Überstrukturen konnten nach Funktionalisierung in der Alkoxykette phototopochemische Reaktionen durchgeführt werden, so zum Beispiel lichtinduzierte Polymerisation von Diacetylenen<sup>[70]</sup> oder cis-trans Isomerisierung von Azobenzolen<sup>[193]</sup>. Bei der Untersuchung dieser chiral funktionalisierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und 2,5-Di-*n*-Alkoxyterephthalsäuren wurden zwei enantiomorphen Domänen in der 2D-Überstruktur beobachtet. Die beiden Domänen entsprechen der gebildeten Überstruktur der beiden reinen enantiomeren Moleküle bzw. einer Trennung der racemischen Mischung. Zusätzlich zu dieser Separation ist eine direkte Visualisierung eines stereogenen C-Atoms in der 2D-Überstruktur der chiralen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren Moleküle gelungen.

## Darstellung

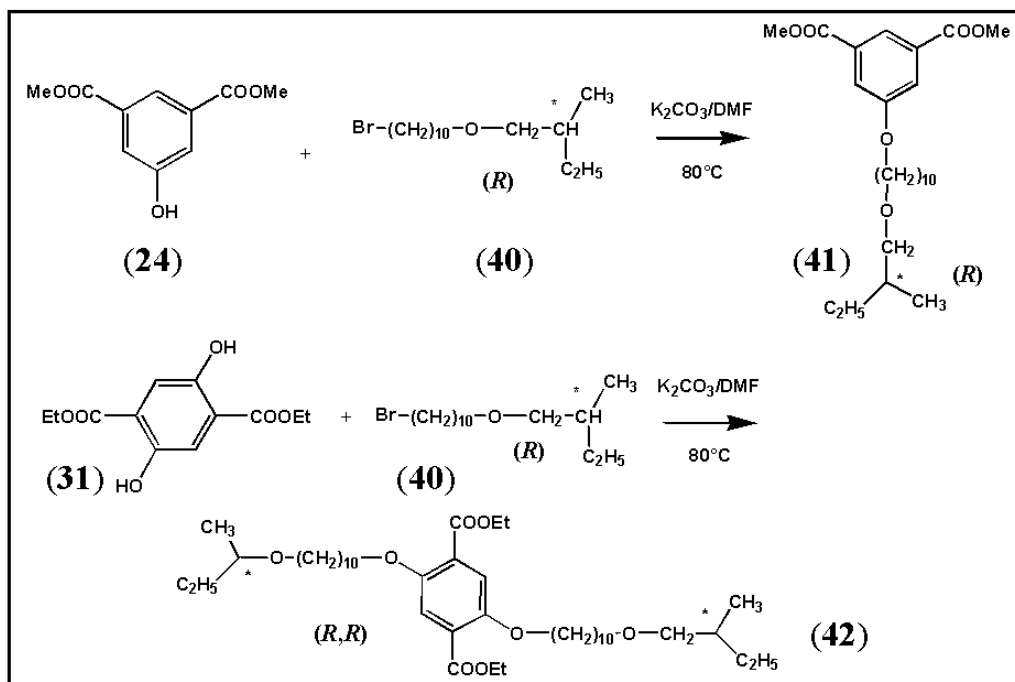
Die (*R*)-5-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]isophthalsäure ((*R*)-Chir-C<sub>10</sub>OIsA) (**43**) und (*R,R*)-2,5Bis[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]terephthalsäure ((*R,R*)-Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA) (**44**) (Abbildung 120) wurden durch Phenolkupplung von Dimethyl 5-hydroxyisophthalat mit dem Alkylierungsreagenz (*R*)-10-(2-Methylbutoxy)-1bromdecan (**40**) mit Kaliumcarbonat durchgeführt. Anschließend erfolgte die Verseifung des gebildeten Esters mit KOH in wäßrigem Ethanol (Abbildung 119). Das (*S*)-Enantiomer und die (*RS*)-Racemate wurden in Rahmen der Promotions von Meiners<sup>[67]</sup> synthetisiert.

Um das Alkylierungsreagenz zu synthetisieren, mußte zunächst das (*R*)-2-Methylbutanol dargestellt werden. Die racemische Spaltung der 2-Methylbuttersäure (**36**) wurde nach einer Vorschrift von Freudenberg und Lwowski<sup>[194]</sup> durchgeführt. Die racemische 2-Methylbuttersäure (**36**) wurde mehrmals hintereinander mit dem chiralen Cinchonidin (**35**) in wäßrigem Methanol (4:7) umkristallisiert (Abbildung 118). Da die Kristallisation des Salzes der (*R*)-2-Methylbuttersäure (**37**) mit Cinchonidin wesentlich schneller ist als die des (*S*)-Enantiomers, konnte auf diese Weise eine Anreicherung des (*R*)-Enantiomers nach 11-maliger Umkristallisation bis auf 92 % erreicht werden. Der 92 %ige Überschuss des (*R*) Enantiomers wurde mittels GC mit chiralen stationären Phasen ermittelt. Eine Wiedergewinnung der (*R*)-2-Methylbuttersäure (**37**) erfolgte durch Versetzen des entsprechenden Cinchonidin-Salzes mit 10 % wäßriger HCl. Die Reduktion zu (*R*)-2-Methylbutanol (**38**) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether durchgeführt<sup>[103]</sup>.

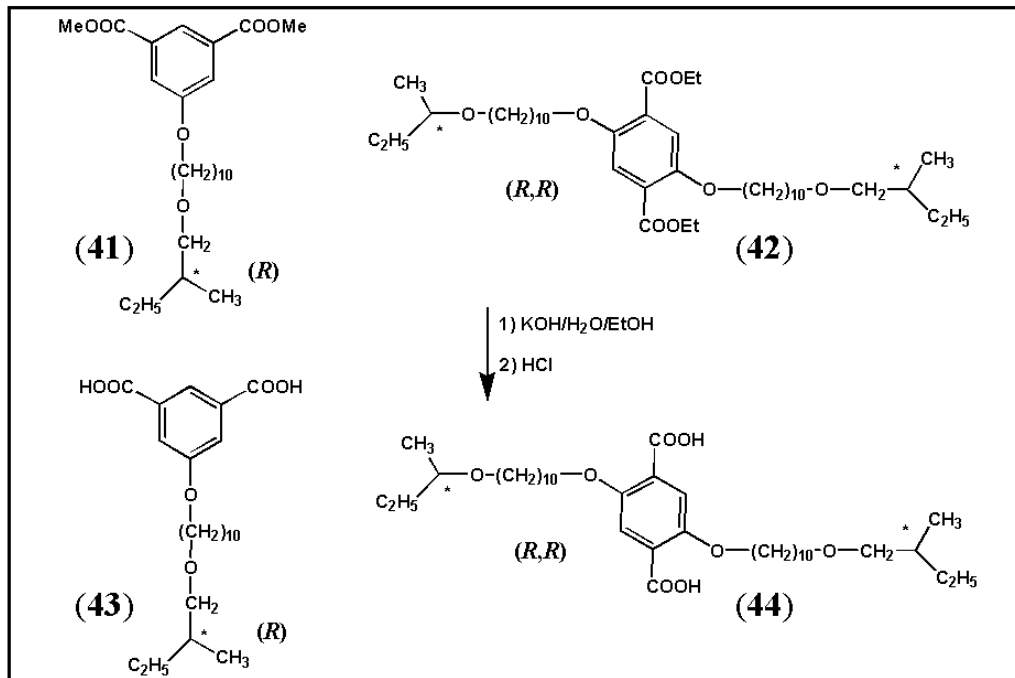
Das Alkylierungsreagenz (**40**) wurde in einer *Williamson*-Ethersynthese aus Natrium-2-methyl-1-butanolat und 1,10-Dibromdecan (**39**) dargestellt. Um eine Racemisierung in dieser Stufe auszuschließen, wurde das käufliche (*S*)-2-Methylbutanol in einem Testansatz für 6 Stunden mit Natriumdraht zur Reaktion gebracht. Laut GC mit chiraler stationärer Phase, blieb das (*S*)-2-Methylbutanol mit exakt demselben Enantiomerenverhältnis wie im angesetzten Edukt zurück.



**Abb. 118** Racemische Spaltung der 2-Methylbuttersäure durch Cokristallisation mit Cinchonidin. Die (*R*)-2-Methylbuttersäure wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  in dem entsprechenden Alkohol reduziert, der wiederum durch eine *Williamson*-Ether Synthese mit 1,10-Dibromodecan zum Zielprodukt, des Alkylierungsreagenz umgesetzt wird.



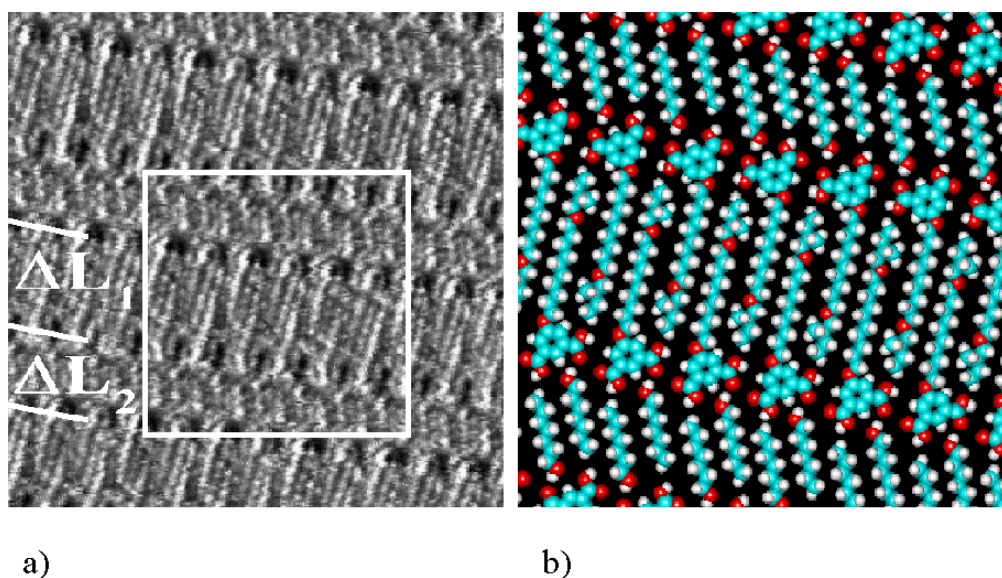
**Abb. 119** Phenolkupplung des chiralen Alkylierungsreagenz mit Dimethyl-5-hydroxyisophthalt und Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat.



**Abb. 120** Verseifung der Ester zu den entsprechenden enantiomeren (*R*) Isophthalsäure und (*R,R*) Terephthalsäure-Derivaten.

## IV.1 2D-Struktur von 5-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]-isophthalsäure (Chir-C<sub>10</sub>OIsA)(23) <sup>[140]</sup>

Direkt nach Auftragen eines Tropfens der Lösung von (*R*)-Chir-C<sub>10</sub>OIsA in 1-Heptanol auf die hochorientierte pyrolytische Graphit HOPG-Oberfläche erfolgte das Rastern mittels der STM-Spitze. Wie es in der Abbildung 121.a zu sehen ist, wird eine sehr gute submolekulare Auflösung beobachtet. Auf diesem STM-Bild sind die Isophthalsäuren an den größeren hellen Punkten erkennbar. Bedingt durch ihre Aromatizität liefern sie den stärksten Tunnelstrom. Die Struktur der Monolage ist in Abbildung 121.b als Simulation dargestellt. Die wasserstoffbrückengebundenen Ketten der Isophthalsäuren sind durch die Linie der hellen großen Punkte zu sehen. Beim Übergang von einer wasserstoffbrückengebundenen Kette in eine andere können unterschiedlich lange Abstände beobachtet werden. Große Abstände ( $\Delta L_1$ ) entsprechen der Lamellenbreite von paarweise antiparallel interdigitierenden Isophthalsäuremolekülen. Die kleinen Abstände ( $\Delta L_2$ ) entsprechen der Lamellenbreite von interdigitierenden 1-Heptanol-Molekülen. Das Muster dieser Monolage entspricht einer Schichtstruktur, wobei die Schichten alternierend einmal aus interdigitierenden Isophthalsäuremolekülen und anschließend aus interdigitierenden Lösungsmittelmolekülen gebildet werden. Da reines 1-Heptanol keine Adsorbat-Monolage bildet, ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Alkohol hier durch H-Brückenbindung mit der Isophthalsäure in der Struktur stabilisiert wird. Derartige Coadsorbate von Isophthalsäurederivaten mit Lösungsmittelmolekülen wurden bereits bei achiralen C<sub>n</sub>OIsA beobachtet<sup>[71]</sup>



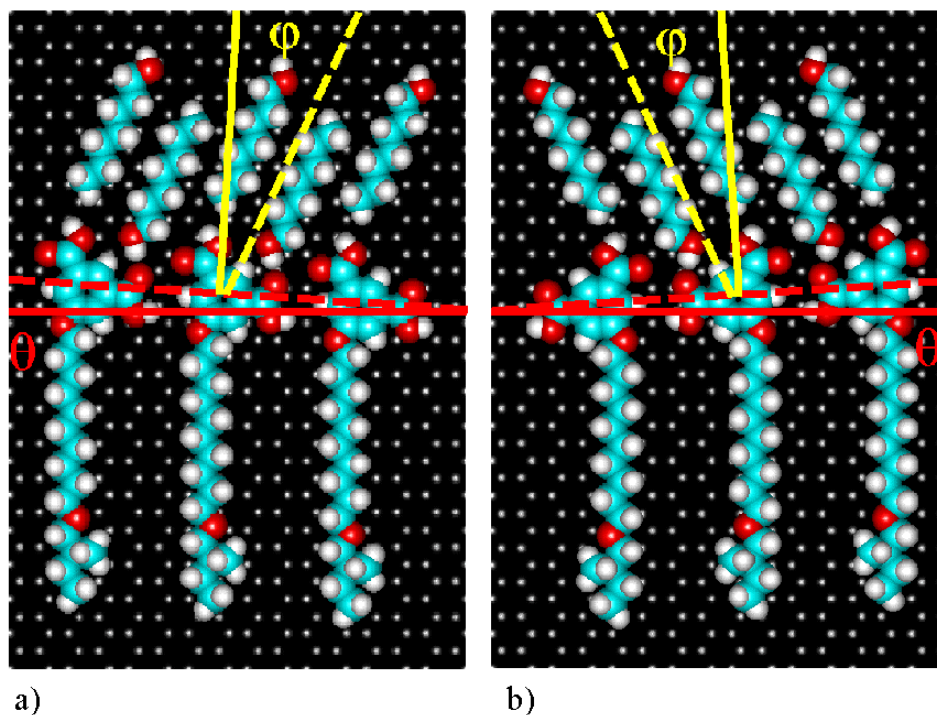
**Abb. 121.a** STM-Bild einer geordneten Coadsorbat-Monolage von (*R*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA** mit 1-Heptanol (11.7×11.7 nm).  $\Delta L_1$  ist der Abstand der interdigitierten (*R*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA** und  $\Delta L_2$  ist der Abstand der interdigitierten 1-Heptanol Moleküle.

**Abb. 121.b** Das molekulare Modell des weiß umrahmten Bereichs in Bild a).

Im Gegensatz zu den achiralen **C<sub>n</sub>OIsA**-Coadsorbat<sup>[65]</sup> mit den entsprechenden Alkoholen ist bei den chiralen Isophthalsäuren eine Orientierung der Lösungsmittelmoleküle gegeben. In der Abbildung 122 wird anhand eines Modells dargestellt, wie die Dimensionen der abgebildeten Moleküle und die eingeschlossenen Winkel der Adsorbat-Monolagen bestimmt werden können. Unterhalb der Moleküle wird das Graphitsubstrat dargestellt. Die Kohlenstoffe des Graphitgitters sind durch ihre hexamere Struktur deutlich zu erkennen. Die Visualisierung dieses Graphitgitters erfolgt beim Rastern der Adsorbatmonolage durch Erhöhung der angelegten Spannung zwischen Gegenelektrode und STM-Spitze. Dieses Graphitgitter dient im Verlauf der Untersuchungen als 2D-Referenz.

Die Hauptachse der Alkoxykette von **Chir-C<sub>10</sub>OIsA** verläuft parallel zu einer der Hauptachsen des Graphitgitters, in Abbildung 122 an der gelben durchgezogenen Linie zu erkennen. Der Grund einer solcher Anordnung der Alkoxyketten auf der HOPG-Oberfläche ist ausführlich im Kapitel I.5 erklärt<sup>[113]</sup>. Die hierzu verlaufende Senkrechte ist ebenso eine Hauptachse des Graphitgitters und wird durch eine rote, durchgezogene Linie dargestellt. Die rot punktierte Linie in der Abbildung entspricht der Lamellenachse, die durch die

Aromatenkopfguppe verläuft. Sie schließt mit der Graphithauptachse (rote Linie) einen Winkel  $\theta$  ein. Der Wert dieses Winkels beträgt für das (*R*)-Enantiomer  $-3.8 \pm 0.6^\circ$ . Das negative Vorzeichen entspricht einer Drehung im Uhrzeigersinn und wird somit im Text als negative Domäne bezeichnet.



**Abb. 122** Modell der Anordnung der (*S*)-Chir- $C_{10}$ OIsA (a) und der (*R*)-Chir- $C_{10}$ OIsA (a) jeweils auf einem HOPG-Substrat. Die rot punktierte Linie entspricht der Lamellenachse, die rot durchgezogene Linie einer Graphithauptachse senkrecht zur Alkoxykette. Die gelb durchgezogene Linie stellt die Alkoxyhauptachse dar.  $\theta$  ist der Winkel zwischen einer der Graphithauptachsen und Lamellenachse,  $\varphi$  entspricht dem Winkel zwischen Alkoxyhauptachse und der Hauptachse des Lösungsmittels.

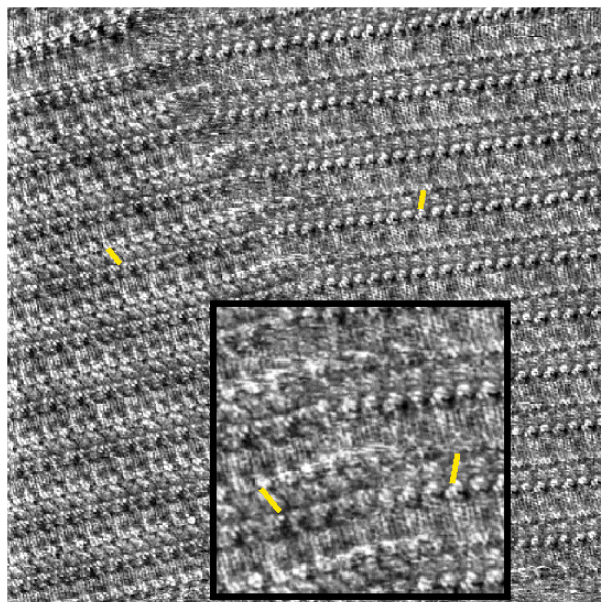
Ein weiterer Parameter, der die Anordnung in der Monolage charakterisiert, ist der Winkel  $\varphi$ .  $\varphi$  entspricht dem Winkel zwischen der Achse von 1-Heptanol und der Alkoxyketten-Achse von **Chir- $C_{10}$ OIsA**. In Abbildung 123.a beträgt dieser Wert  $\varphi = -18 \pm 3^\circ$ . Der Absolutwert dieses Winkels variiert zwischen  $-7^\circ$  und  $-25^\circ$ . Der Ursprung für diese Abweichung könnte auf die Natur der Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden, die zwischen den Alkoholmolekülen und den Isophthalsäuren bestehen. Für das (*R*)-**Chir- $C_{10}$ OIsA**-Enantiomer ist das Vorzeichen von  $\varphi$  immer negativ. Bei den Coadsorbatmonolagen von achiralen  $C_n$ OIsA und 1-Alkoholen ist die gleiche Anordnung beobachtet worden.  $\theta$  und  $\varphi$  besitzen in einer Monolage immer den selben Winkelwert, das Vorzeichen ist dagegen statistisch. Der

Neigungswinkel der Lösungsmittelmoleküle ist demnach ein Indikator für die chirale Überstruktur.

Die Lamellenbreite  $\Delta L_1$  der interdigitierten Isophthalsäuremoleküle beträgt  $28 \pm 2 \text{ \AA}$ . Daraus läßt sich schließen, daß die Alkoxyketten planar zu der Oberfläche liegen und dadurch eine maximale attraktive Adsorbat-Wechselwirkung ausüben. Der Abstand von zwei benachbarten Isophthalsäuremolekülen kann, da die verzahnten Alkoxyketten regelmäßig angeordnet sind, unter Zuhilfenahme der intralamellaren Moiré-Periode berechnet werden. Der Wert beträgt nach Korrektur des Winkels  $\theta = 9.60 \pm 0.05 \text{ \AA}$ .

Coadsorbat-Monolagen von (*S*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA** und racemischen (*RS*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA** wurden in Rahmen der Promotion von Meiners<sup>[67;140;140]</sup> hergestellt und ausführlich diskutiert. Das (*S*)-Enantiomer weist in STM-Untersuchungen dieselben Parameter wie das (*R*)-Enantiomer auf. Lediglich das Vorzeichen von  $\theta$  und  $\varphi$  kehrt sich um.

Um einen sicheren Nachweis für die racemische Spaltung analog zum *Pasteur*-Experiment zu erhalten, erfolgte eine Untersuchung der 2D-Überstruktur des Racemats (*R,S*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA**. Nach den Ergebnissen von Meiners<sup>[67]</sup> bildet die racemische Mischung zwei verschiedene Domänen in der Monolage aus. Die Parameter  $\theta$  und  $\varphi$  in diesen beiden Domänen stimmen mit denen der reinen Enantiomere überein. Dies spricht wiederum für eine spontane Trennung der beiden Enantiomere in zwei enantiomorphe, zweidimensionale Kristalle (Abbildung 123).



**Abb. 123** STM-Bild einer geordneten Monolage aus einer Lösung der racemischen Mischung (*RS*)-**Chir-C<sub>10</sub>OIsA** in 1-Heptanol auf einer Graphitoberfläche. Auf der linken Seite des Bildes ist die „negative“ Domäne zu sehen ((*S*)-Enantiomer) und auf der rechten Seite die „positive“ Domäne ((*R*)-Enantiomer). Die umrahmte Fläche zeigt eine Vergrößerung der Domänengrenze. Die gelben Linien deuten den enantiomorphen Charakter der beiden Domänen an.

## IV.2 2D-Struktur von 2,5Bis[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]terephthalsäure (*Chir-C*<sub>10</sub>-*O*)<sub>2</sub>TpA (24)<sup>[195]</sup>

In Abbildung 124 zeigt das STM-Bild eine geordnete Monolage des Enantiomers (*R,R*)-(*Chir-C*<sub>10</sub>-*O*)<sub>2</sub>TpA. Die Vorbereitung erfolgte durch Auftragen eines Tropfens einer Lösung aus (*R,R*)-(*Chir-C*<sub>10</sub>-*O*)<sub>2</sub>TpA in Phenyloctan auf die HOPG-Oberfläche. Die Adsorbat-Monolage ist im Gegensatz zu *Chir-C*<sub>10</sub>-*O*IsA lösungsmittelfrei und besteht nur aus chiralen Molekülen. Die Dicarbonsäuren sind in diesen Molekülen linear positioniert und bilden durch Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen eine lineare Kette. Die Alkoxyseitengruppen sind rechts und links von wasserstoffbrückengebundenen Ketten orientiert und interdigitieren vollständig mit den Alkoxyketten der nebeneinanderliegenden wasserstoffbrückengebundenen Stränge. Auf diese Art bilden die (*R,R*)-(*Chir-C*<sub>10</sub>-*O*)<sub>2</sub>TpA-Moleküle eine lamellare Struktur, wobei die Terephthalsäuren die Lamellengrenzen aufweisen. Diese 2D-Struktur wurde schon bei den achiralen 2,5-Dialkoxyterephthalsäuren beobachtet und ausführlich von *Meiners*<sup>[67]</sup> diskutiert. Der Abstand einer Lamelle ( $\Delta L_1$ ) beträgt  $25.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Somit liegt die Folgerung nahe, daß die Alkoxyketten flach auf dem Substrat aufliegen und eine *all-trans*-Konformation annehmen, das heißt die chiralen Alkoxyketten organisieren sich wie achirale Alkoxyketten (im Fall der *C*<sub>15</sub>*O*TpA beträgt  $\Delta L_1$   $24.9 \text{ \AA}$ )<sup>[67]</sup>. In der gleichen Adsorbat-Monolage ist eine kleinere Lamellenbreite ( $\Delta L_2$ ) zu beobachten, deren Abstand  $19.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$  beträgt. Eine Erklärung für diese Beobachtung besteht in der Annahme, daß die 2-Methylbutoxygruppe nicht mehr flach auf der Graphitoberfläche liegt, sondern senkrecht dazu in der Lösung steht. Hierdurch wird unter weiterer Annahme der Interdigitation der Abstand der Lamellenbreite kleiner. Ein Modell der Organisation auf dem Substrat ist in Abbildung 124 dargestellt. Die Reihenfolge der Abstände, die in einer Monolage zu finden sind, ist statistisch, d.h. es wurden auch Domänen beobachtet, in denen beide 2-Methylbutoxygruppen von der Graphitoberfläche abstehen.

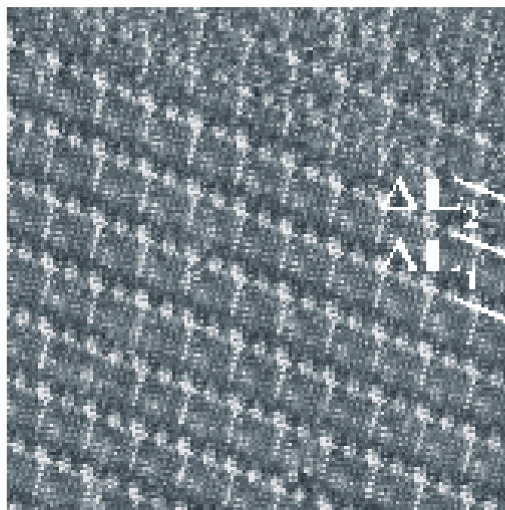


Abb. 124

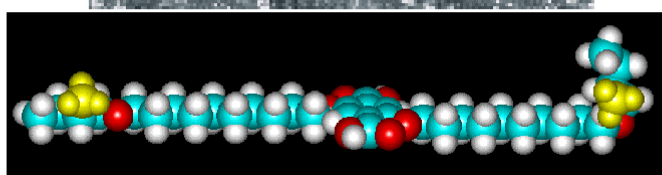


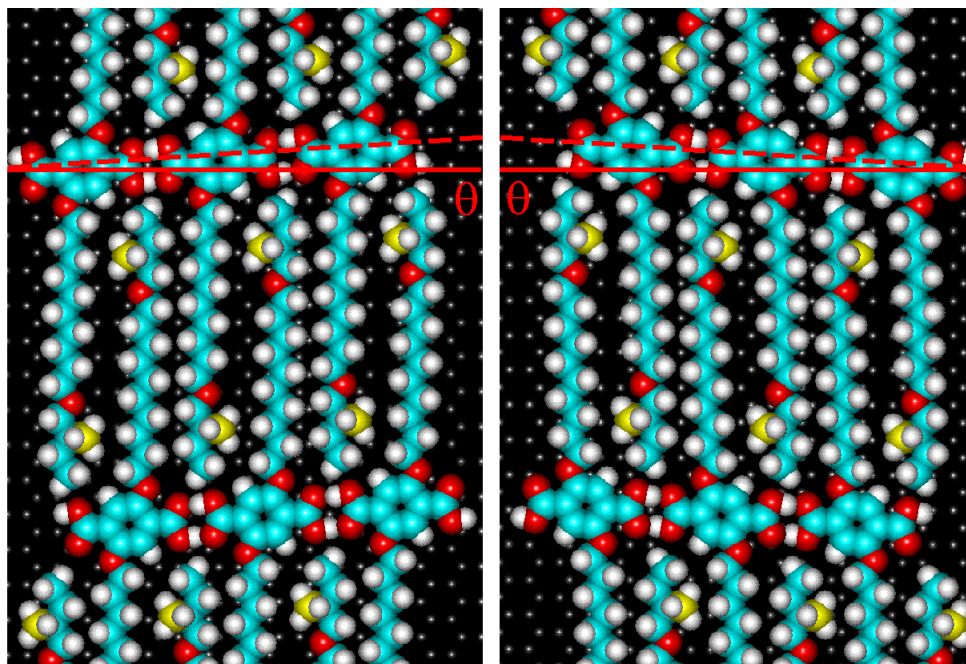
Abb. 125

**Abb. 124** STM-Bild der Adsorbat-Monolage von  $(R,R)$ -**(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA** an der Grenzfläche 1-Phenyl-octan/HOPG ( $17 \times 17 \text{ nm}^2$ )  $\Delta L_1$  und  $\Delta L_2$  zeigen die zwei verschiedenen interlamellaren Abstände.

**Abb. 125** Modell der  $(R,R)$ -**(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA** und deren mögliche Organisation auf der Graphitoberfläche. Links liegt die 2-Methylbutoxygruppe flach auf der Oberfläche, rechts zeigt sie senkrecht in die Lösung hinein. Die Methylgruppen am stereogenen C-Atom sind gelb gefärbt.

Anhand der Abbildung 124 ist es möglich, den Abstand von zwei Alkoxyketten zu ermitteln, da die geordnete Struktur im intralamellaren Bereich ein Moiré-Muster aufweist und eine Periode von vier Alkoxyketten umfaßt. Bei der Verwendung des darunterliegenden Graphitgitters als Referenz ergibt sich ein Abstand zwischen zwei Alkoxyketten von  $4.72 \text{ \AA}$ . Im Gegensatz zu den **Chir-C<sub>10</sub>-OIsA** sind die Achsen der Alkoxyketten nicht ganz parallel zur Hauptachse des Graphitgitters. Sie bilden einen Winkel von  $2^\circ \pm 1^\circ$ . Bei der Untersuchung des Enantiomers  $(R,R)$ -**(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA** besitzt dieser Winkel immer ein positives Vorzeichen. Das  $(S,S)$ -**(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA**-Enantiomer, das *Meiners*<sup>[67]</sup> untersuchte, weist den gleichen Winkelwert, jedoch mit einem negativen Vorzeichen auf. Dieses enantiomorphe Verhalten reflektiert die chiralen Eigenschaften der Moleküle. Die Zellparameter der beiden Enantiomere besitzen die gleichen Werte spiegelbildlich zueinander. Diese sind unabhängig von der Art wie die Alkoxyketten zur Oberfläche organisiert sind, d.h. flachgelagert  $\Delta L_1$  oder mit der 2-Methylbutoxygruppe senkrecht zur Lösung  $\Delta L_2$ . (Abbildung 125). Die Zellparameter lauten mit ( $\Delta L_1$ ):  $a = 9,61 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 25,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$ , und  $\alpha = 80^\circ \pm 3^\circ$ , mit ( $\Delta L_2$ ):  $a = 9,61 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 20 \pm 1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80^\circ \pm 3^\circ$ . Wie bei den chiralen

Isophthalsäuren bilden die Zentren der Aromaten die Lamellenachse. Stellvertretend ist in Abbildung 126 eine Lamellenachse mit einer rot punktierten Linie dargestellt. Die Lamellenachse bildet mit einer der Graphithauptachsen (durchgezogene rote Linie) einen Winkel  $\theta$  von  $3.7 \pm 0.3^\circ$ . Dieser Wert ist identisch für die beiden Enantiomere, lediglich ist das Vorzeichen des (*R,R*)-Enantiomers positiv und das des (*S,S*)-Enantiomers negativ.



**Abb. 126** Modell der Molekülanordnung von **(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA** mit komplett verzahnter *all-trans*-Konformation der Alkoxyketten. Links (*S,S*)-Enantiomer und rechts (*R,R*)-Enantiomer.

Im Fall der chiralen Terephthalsäuren wurden bei „reinen“ Enantiomeren auch Domänen mit umgekehrten Vorzeichen des Winkels  $\theta$  nachgewiesen. Es bedeutet, daß ein Anteil an „falschen“ Enantiomeren vorliegen muß. Nach der Synthese resultiert, laut einer gaschromatographischen Analyse, ein Anteil von 1 % des (*R*)-Enantiomers, im (*S*)-Enantiomer-Alkylierungsreagenz und ein Anteil von 8 % des (*S*)-Enantiomers im (*R*)-Enantiomer-Alkylierungsreagenz. Rein rechnerisch verursacht es einen Anteil an Diastereoisomeren (*R,S*) und (*S,R*) von 2 % bei den (*S,S*)-Enantiomeren und von 15,6 % bei den (*R,R*)-Enantiomeren. Das unerwünschte Enantiomer (*R,R*) bei den (*S,S*)-Enantiomeren entspricht  $10^{-2}$  % und 0,7 % (*S,S*)-Enantiomer bei dem (*R,R*)-**(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA**. Die beobachteten Domänen mit umgekehrten Vorzeichen weisen eine Häufigkeit von 4 % bei den (*S,S*)-Enantiomeren und von 15,7 % bei den (*R,R*)-Enantiomeren auf. Der Anteil an „falschem“ Enantiomer ist allerdings zu gering, um für die Bildung dieser Menge unerwünschter Domänen verantwortlich zu sein. Bei genauerer Betrachtung der „abweichenden“ Domänen konnte festgestellt werden, daß innerhalb einer Lamelle

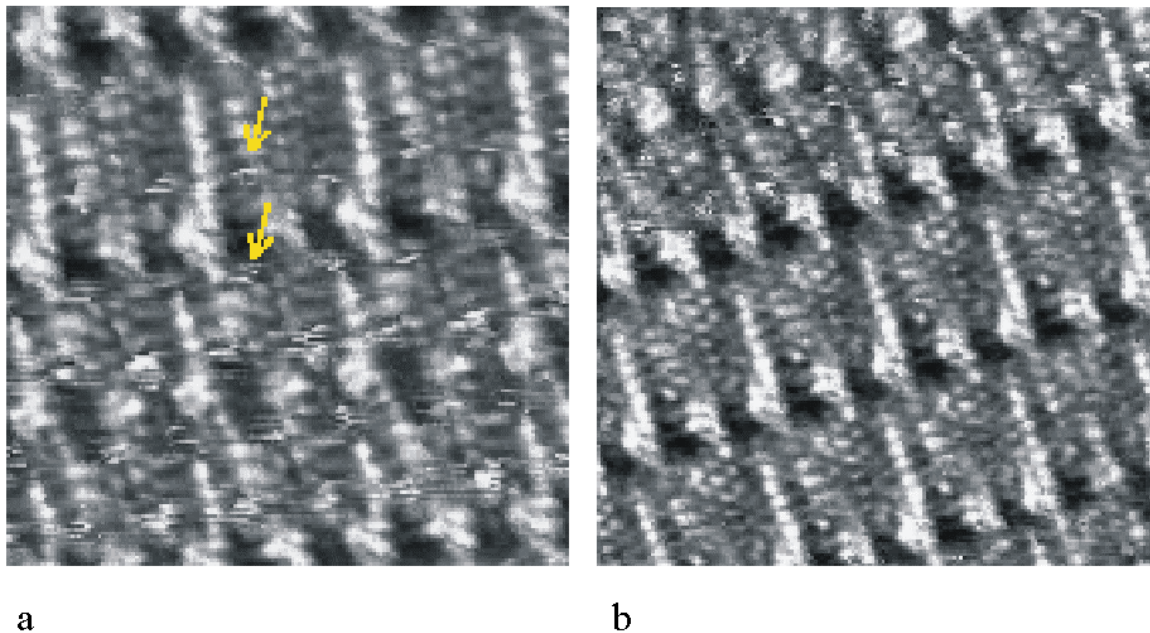
mindestens eine 2-Methylbutoxygruppe einer Alkoxykette senkrecht aus der Oberfläche zeigt. Die Moleküle der (*RS,SR*)-Form scheinen diese Domänen mit dem falschen Vorzeichen von  $\theta$  zu verursachen. Diese (*RS,SR*)-Moleküle liegen nicht mit den beiden Methylbutoxygruppen auf dem Graphit. Lägen beide Ketten *all-trans* auf dem Substrat, so würde eine Methylgruppe am stereogenen C-Atom in Richtung Graphitoberfläche zeigen, was sterisch ungünstig wäre. Aus diesem Grund stellen diese (*RS,SR*)-Moleküle eine ihrer Seitenketten so, daß mindestens eine 2-Methylbutoxygruppe senkrecht in die Lösung zeigt. Da in dieser Form nur ein stereogenes Zentrum auf die Graphitoberfläche gelagert ist, können sie entweder die (*R*)-Form oder die (*S*)-Form der enantiomorphen Domäne bilden. Trotz dieser Verhaltensweise kann weiterhin angenommen werden, daß Domänen, die ausschließlich aus breiten aufeinanderfolgenden Lamellen organisiert sind, von rein homochiralen Molekülen gebildet werden.

Domänen mit umgekehrten Vorzeichen von  $\theta$  konnten bei den chiralen Isophthalsäuren nicht beobachtet werden. Höchstwahrscheinlich werden die „falschen“ Enantiomere nicht in die Struktur eingebaut und verbleiben in Lösung.

Ein ebenfalls untersuchtes racemisches Terephthalsäure-Derivat aus einer Mischung von 25 % der (*S,S*)- und (*R,R*) sowie 50 % der (*RS,SR*)-Form bildet die gleiche Überstruktur wie die reinen Enantiomere, die aus breiten und schmalen Lamellen Domänen aufgebaut ist. Aus oben genannten Gründen kann anhand der STM-Bilder keine Zuordnung der stereogenen Zentren getroffen werden.

Eine klare Racematspaltung der chiralen Terephthalsäuren ist, im Gegensatz zu den chiralen Isophthalsäuren, nicht zu beobachten. Die Ursache hierfür sind die Diastereomere der (*RS,SR*)-Form der Moleküle. Lediglich eine Untersuchung mit 100 % reinen Enantiomeren hätte eine eindeutige Trennung der Terephthalsäure-Derivate in zwei enantiomorphe Domänen zur Folge, die so der Übertragung von *Pasteurs* Experiment von 3D in 2D entspräche.

Die chiralen Terephthalsäuren bieten eine besondere Art der Anordnung, die eine Visualisierung des stereogenen C-Atoms mittels STM ermöglicht. Diese Untersuchung wurde mit dem (*S,S*)-(**Chir-C<sub>10</sub>-O**)<sub>2</sub>**TpA** aufgrund des niedrigen Anteils an unerwünschten Enantiomeren oder Diastereomeren durchgeführt. In der Abbildung 127 ist ein STM-Bild der geordneten Überstruktur des (*S,S*)-Enantiomers der (**Chir-C<sub>10</sub>-O**)<sub>2</sub>**TpA** an der Grenzfläche 1-Phenyloctan/HOPG dargestellt.



**Abb. 127** STM-Bild von (S,S)-(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA an der Grenzfläche 1-Phenyl octan/HOPG:

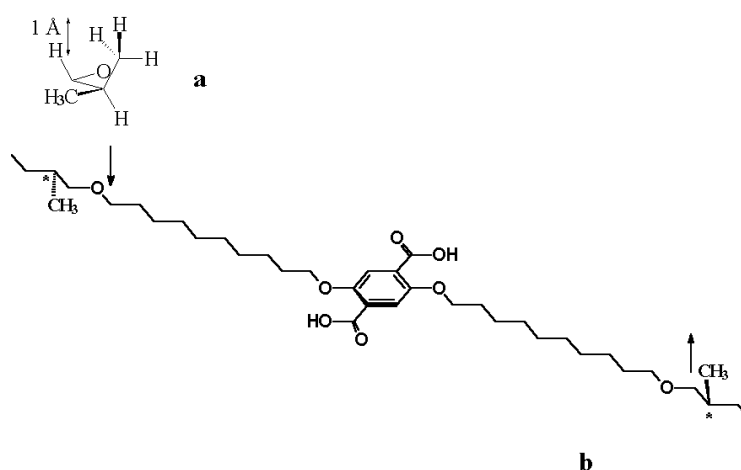
**Abb. 127.a**  $I_{\text{set}} = 0.5 \text{ nA}$ ,  $V_{\text{bias}} = -0.622 \text{ V}$  ( $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ).

**Abb. 127.b**  $I_{\text{set}} = 0.5 \text{ nA}$ ,  $V_{\text{bias}} = -0.922 \text{ V}$  ( $7.4 \times 7.4 \text{ nm}^2$ ).

In beiden Abbildungen (Abbildung 127) sind helle, kreisförmige Strukturen, die in der Abbildung 127.a mit zwei gelben Pfeilen gekennzeichnet sind. Die Kontraste entsprechen keinem bekannten chemischen Segment und treten pro Alkoxygruppe einmal auf. In schmalen Lamellen ist der Kontrast dieser Struktur eindeutig heller als der bei den breiten Lamellen. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die hellen kreisförmigen Strukturen aus der Berührung der STM-Spitze mit einem Objekt in der Lösung resultieren. Laut Modell (Abbildung 125) sollten die großen hellen kreisförmigen Strukturen von den 2-Methylbutoxy-Gruppen verursacht werden, die in den schmalen Lamellen senkrecht zur Oberfläche zeigen. Dies würde die Vorstellung über die Bildung der breiten und schmalen Lamellen unterstützen. Die kleineren kreisförmigen Strukturen, die in den breiteren Lamellen vorkommen, stammen von den Methylgruppen, die sich am stereogenen C-Atom befinden. Ein STM-Bild mit erhöhter Spannung wurde zum Beweis aufgenommen. Der Abstand der STM-Spitze von der Gegenelektrode und der Monolage ist in dieser Untersuchung größer und bleibt konstant (STM-Messung in konstantem Höhen-Modus; siehe Kapitel I.5.). Das erhaltene STM-Bild ist

in Abbildung 127.b zu sehen. Die kreisförmigen Gebilde sind nur noch in den schmalen Lamellen nachweisbar. Damit konnte gezeigt werden, daß diese hellen Strukturen von chemischen Segmenten verursacht werden, die in Richtung Lösung zeigen.

Durch die Verwendung des konstanten Höhen-Modus bei der STM-Meßmethode (Kapitel I.5) sind durch die STM-Spitze eine Reihe dieser kreisförmigen Strukturen entlang einer breiten Lamelle gemessen worden. Paßt man die Versuchsparameter so an, daß die Rasterspitze der Topographie der Monolage der chiralen Terephthalsäure folgen kann (Konstanter Strom-Modus, Kapitel I.5), so kann man wiederum punktförmige Strukturen in den resultierenden Abbildungen ausmachen (nicht abgebildet). Fährt man mit der STM-Spitze parallel zu einer breiten Lamelle an einer Reihe dieser kreisförmigen Strukturen entlang und fertigt aus den erhaltenen Daten ein Höhenprofil, so zeigt sich, daß der maximale Höhenunterschied zwischen den Strukturen und den Alkoxyketten  $1.2 \text{ \AA}$  beträgt. Die maximale Erhebung eines Wasserstoffatoms einer Methylengruppe der Kette in der vom Substrat wegweisenden Richtung über die Hauptebene der Alkoxykette beträgt  $1.9 \text{ \AA}$  (Abbildung 128). Die maximale Erhebung einer Methylgruppe am stereogenen Zentrum beträgt jedoch  $2.9 \text{ \AA}$  (unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien). Die Höhendifferenz beträgt  $1 \text{ \AA}$  und steht in Konkordanz mit den experimentell ermittelten Höhendifferenzwerten zwischen der Methylgruppe am stereogenen C-Atom und der übrigen Alkylkette. Hierin ist ein weiterer Beleg zu sehen, daß die punktförmigen Kontraste in den breiten Lamellen von **(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA** von den stereogenen Zentren hervorgerufen werden.



**Abb. 128.a** Bei der terminalen 2-Methylbutoxygruppe beträgt der Höhenunterschied zwischen der lateralen Methylgruppe und einem Wasserstoffatom der Alkoxykette  $1 \text{ \AA}$ .

**Abb. 128.b** Eine hypothetische Anordnung der **(Chir-C<sub>10</sub>-O)<sub>2</sub>TpA**-Moleküle auf dem Graphitsubstrat, in der die Alkoxyketten *all-trans* flach auf der HOPG-Oberfläche liegen.

### Schlußfolgerung.

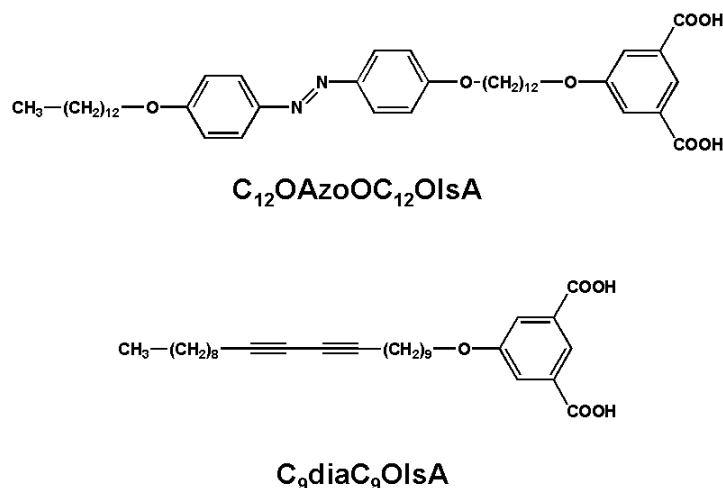
Die racemische Mischung der (**Chir-C<sub>10</sub>-OIsA**) ordnet sich perfekt in die Adsorbatmonolage in Form von zwei enantiomorphen Domänen an. Die Fragestellung, ob diese beiden Domänen durch eine racemische Spaltung im Sinn des Pasteur-Experiments verursacht wurden, konnte nur durch Analyse der beiden reinen Enantiomere beantwortet werden. Die Parameter der Überstruktur des vorhandenen (*S*)-Enantiomers zeigten eindeutig, daß es isostrukturell zu einer der Domänen des Racemats ist. Nach Synthese des (*R*)-Enantiomers und Analyse mittels STM konnte die Zugehörigkeit dieser Struktur zu der anderen Domäne der Racematmischung festgelegt werden. Der enantiomorphe Charakter konnte unter Verwendung der unterliegenden Gitterstruktur des Graphits als Referenz festgestellt werden. Ebenso konnte bei (**Chir-C<sub>10</sub>-O**)<sub>2</sub>**TpA** der enantiomorphe Charakter visualisiert werden. Dies ist allerdings nicht auf der gesamten Strukturmonolage zu beobachten, da das chirale Segment, die 2-Methylbutoxygruppe, nicht immer flach auf der Oberfläche liegt und damit die chirale Information nicht an die Struktur übertragen kann. Die racemische Spaltung wurde nur dort beobachtet, wo die Terephthalsäure beide Seitenketten *all-trans* flach auf die Oberfläche auflegt. Die 2-Methylbutoxy-Segmente zeigen teilweise aus der Oberfläche in Richtung Lösung, und die Stereoregularität ist nicht mehr eindeutig. Durch die STM-Meßmethode in konstantem Höhen-Modus wurde gezeigt, daß die 2-Methylbutoxy-Segmente aus der Fläche der Adsorbat-Monolage in Richtung Lösung zeigen. Mit dem gleichen Verfahren konnte die Methylgruppe am stereogenen C-Atom identifiziert werden. Erstmals konnte man mittels STM ein stereogenes Zentrum im submolekularen Bereich visualisieren.

## V. Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Derivaten für die Stabilisierung von Schichtstrukturen

### Motivation

In unserem Arbeitskreis konnten schon verschiedene Modellsysteme für lichtinduzierte Reaktionen an Oberflächen wie beispielsweise substituierte  $C_nOIsA$  mit Azobenzolgruppen ( $C_{12}AzoC_{12}OIsA$ )<sup>[193]</sup> die für *cis-trans* Isomerisierungen genutzt werden (Abbildung 129). Die Verwendung von Diacetylengruppen zur Untersuchung einer Photopolymerisation im Festkörper bestätigt, daß Isophthalsäuren mit ihren Wasserstoffbrückenketten als Gerüst für die lichtinduzierte Polymerisation von Diacetylen-Segmenten im Festkörper dienen können. Die Diacetylene befinden sich in den Seitenketten der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren<sup>[65]</sup> ( $C_9diaC_9OIsA$ ) (Abbildung 129). Die lichtinduzierte Polymerisation in der 2D-Adsorbat-Monoschicht wurde unter Verwendung der STM-Methode verfolgt<sup>[70]</sup>. Aufgrund der so erhaltenen Ergebnisse ergab sich die Fragestellung, ob die Terephthalsäure als wasserstoffbrückengebundenen Ketten die gleichen Anordnungseigenschaften in 2D- und 3D-Kristallen zeigen können. *Meiners* beschrieb die 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure als einen idealen Baustein, um durch Interdigitation der Seitenketten besonders stabile lamellare Strukturen in der Monolage wie im Kristall zu bilden<sup>[67]</sup>. Durch Funktionalisierung der Alkoxyketten mit Diacetylengruppen, die in lichtinduzierter Form polymerisieren, würde eine vernetzte supramolekulare Struktur entstehen. Besonders in der 2D-Überstruktur im STM-Experiment wäre dies von großem Interesse, da ein monomolekular dicker Film gebildet würde, der im Bereich der nicht-linearen-Optik eine besondere  $\chi^{(3)}$ -Suszeptibilitätseigenschaft aufweisen würde. Ergänzend zu der Polymerisation von Diacetylen im Festkörper wird der Versuch einer [2+2]-Cycloaddition von Zimtsäure zur Stabilisierung der lamellaren  $C_nOIsA$ -Struktur durchgeführt. Die Zimtsäure-Gruppe wird an das Ende der Alkoxykette der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure angebracht. Die in Form einer Stapelung entstehende Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Stränge der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure im Kristall ergäbe eine Positionierung der Zimtsäuregruppen in der Art, daß eine lichtinduzierte Dimerisierung im Festkörper durch UV-Bestrahlung möglich wäre. Nach der Stabilisierung der Schichtstrukturen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure durch kovalente Bindungen soll das gleiche mit nicht-kovalenten Bindungen erfolgen. Die Einführung einer Amid-Gruppe in die Mitte der Alkoxykette soll, neben den vorhandenen

Isophthalsäuren, eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung im Bereich der interdigitierten Alkoxykette erzeugen.



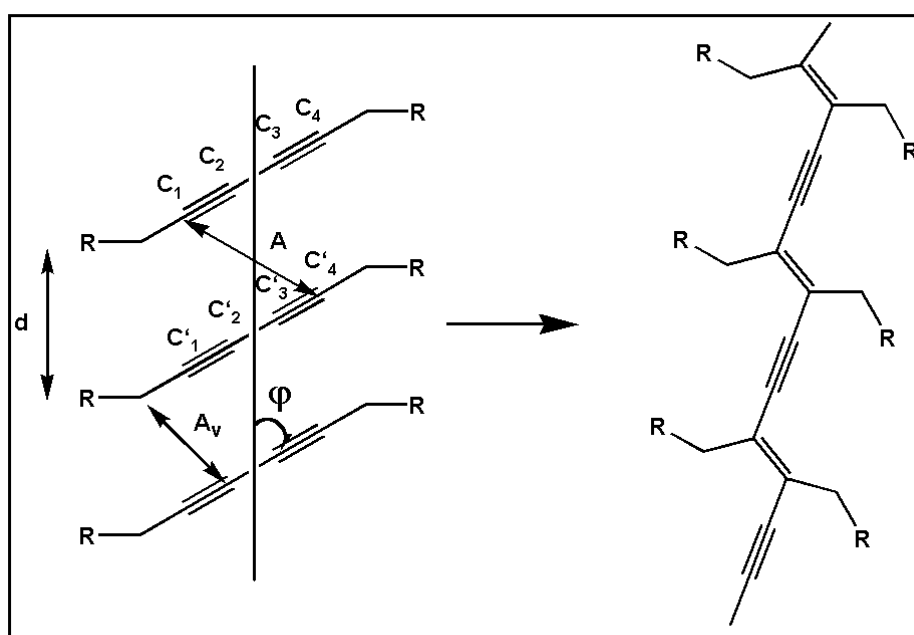
**Abb. 129** Moleküle die in unserem Arbeitskreis schon verwendet wurden, um lichtinduzierte Reaktionen an Oberflächen durchzuführen<sup>[65]</sup>.

### V.1 Terephthalsäure mit polymerisierbaren Diacetylenen

Eine kurze Beschreibung der chemischen Eigenschaften der Diacetylene und ihrer Polymerisationsmechanismen wird der Diskussion der Ergebnisse vorangestellt. Die Reaktivität der Diacetylenmonomere wird nicht durch die chemische Natur der Substituenten der Kohlenstoffatome  $C_1$  und  $C_4$  am Diacetylen bestimmt (Abbildung 130), sondern allein durch die Packung der Moleküle. Stabile Monoschichten von Diacetylenmonomeren sind bereits in der Literatur beschrieben<sup>[125;196]</sup>. Technisch sind Polydiacetylene als polykonjugierte Makromoleküle besonders aufgrund ihrer hohen  $\chi^{(3)}$ -Suszeptibilitäten für Anwendungen als NLO-aktive Materialien von Interesse. Die häufig beobachtete Unlöslichkeit dieser Polymere in organischen Lösungsmitteln hat allerdings zur Folge, daß sich nur schwer großflächige dünne Filme herstellen lassen, wie sie für zahlreiche NLO-Anwendungen erforderlich sind.

Wie schon oben erwähnt, ist das Packungsverhalten der Diacetylene ein wichtiger Faktor für die Reaktivität. Die Anordnung der Monomere kann anhand zweier Parameter charakterisiert werden. Zum einen handelt es sich um den Abstand  $d$ , den die Diacetyleneinheiten in der Stapelrichtung aufweisen, und zum anderen um den Winkel  $\phi$ , den die Monomere mit der Stapelachse bilden (Abbildung 130)<sup>[197]</sup>. Die Polymerisation verläuft durch Verknüpfung der  $C_1$ - und  $C_4'$ -Kohlenstoffatome mit benachbarten Butadiin-Einheiten. Die

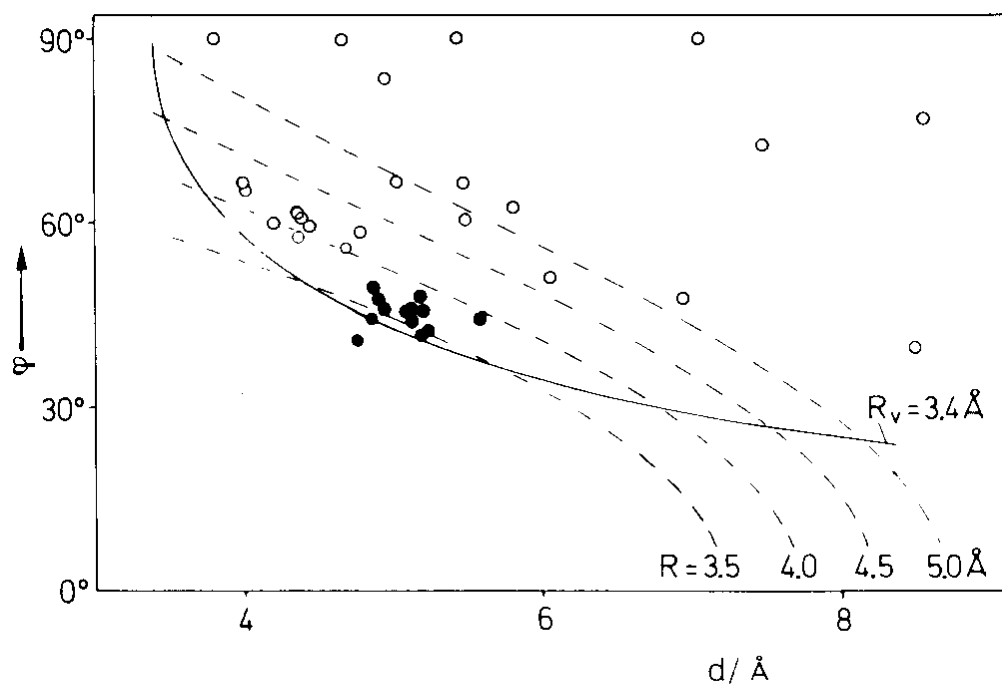
Induzierung erfolgt weniger durch thermische Anregung als durch den Einfluß von UV-, Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung. Die resultierende Polymerisation ergibt einen planaren polykonjugierten Strang<sup>[198]</sup>. Die Parameter  $d$  und  $\varphi$  legen den Abstand  $A$  der reagierenden Kohlenstoffzentren fest. Durch Projektion der beiden Strukturen auf eine gemeinsame Ebene wird eine Verschiebung der Positionen der C-Atome der Diacetylengruppen während der Polymerisation erkennbar. Es findet eine Rotation der Achse des Diacetylens um etwa  $30^\circ$  statt, bei der sich die reagierenden Zentren einander bis auf den Bindungsabstand annähern. Als reaktive Zwischenprodukte der Umsetzung konnten spektroskopisch (ESR, ENDOR) sowohl  $\alpha, \omega$ -Dicarbene als auch  $\alpha, \omega$ -Diradikale identifiziert werden<sup>[199]</sup>.



**Abb. 130** Die Polymerisation von Diacetylenen wird entlang einer definierten Gitterrichtung durchgeführt. Nur durch Aufeinanderstapeln (Stapelrichtung) der Diacetylenmonomere sind sie fähig zu photopolymerisieren. Diese Anordnung der Diacetylene im Kristallgitter ist charakterisiert durch einen Abstand  $d$  der Diacetylengruppen, einen Neigungswinkel  $\varphi$  dieser Gruppen zur Stapelachse sowie den sich daraus ergebenden Abstand  $A$  zwischen benachbarten C1- und C4'-Kohlenstoffatomen. Der van-der-Waals-Radius  $A_v$  gibt den kleinstmöglichen Abstand der Diacetylengruppen im Kristallgitter vor<sup>[197]</sup>.

Die Polymerisation verläuft entlang der Stapelrichtung. Modellrechnungen zeigen, daß eine maximale Reaktivität bei  $d = 5\text{Å}$  und  $\varphi = 45^\circ$  entsteht<sup>[200]</sup>. Diese Werte wurden auch experimentell verifiziert, indem eine ganze Serie strukturell einander ähnlicher Diacetylderivate untersucht wurden. In der Abbildung 131 sind für verschieden reaktive und nicht-reaktive Kristallstrukturen die Winkel  $\varphi$  gegen die Abstände  $d$  aufgetragen. In diesen Experimenten konnte keine komplette Übereinstimmung der Werte von  $\varphi$  und  $d$  in den

reaktiven Kristallgittern mit den theoretischen Werten festgestellt werden, doch für fast alle Strukturen ist das Kriterium  $A \leq 4\text{\AA}$  erfüllt <sup>[197]</sup>. Die Wiederholungseinheit hat in der Polymerkette eine übliche Länge von  $4.91\text{\AA}$ . Die Bindungslänge und der Bindungswinkel dieser Ketten sind in allen Fällen nahezu identisch.



**Abb. 131** Auftragung der Neigungswinkel  $\varphi$  gegen die Abstände in Stapelrichtung  $d$  für verschiedene  
 - (●) reaktive Diacetylen-Strukturen  
 - (○) nicht-reaktive Diacetylen-Strukturen  
 - gestrichelte Linien: konstante Abstände  $R$  zwischen  $C_1$  und  $C_4'$  benachbarter Diacetylengruppen  
 - durchgezogene Linie: durch das van-der-Waals-Volumen vorgegebener kleinstmöglicher Abstand  $R_v$  der Diacetylengruppen <sup>[197]</sup>.

Die starke Strukturabhängigkeit der topochemischen Reaktivität hat zur Folge, daß dieselbe Verbindung in verschiedenen polymorphen Kristallmodifikationen unterschiedlich reaktiv sein kann <sup>[201]</sup>. Auch können bei der Kristallisation von Salzen aliphatischer Diacetylen-carbonsäuren durch Variation der Metallkationen Kristallgitter entstehen, in denen die reaktiven Gruppen das Abstands- und Winkelkriterium für eine Polymerisation erfüllen und diese Reaktion eingehen, selbst wenn die entsprechenden Carbonsäuren an sich nicht topochemisch reaktiv sind <sup>[127;202;203]</sup>.

In dieser Arbeit werden 2,5-Di-*n*-Alkoxyterephthalsäuren mit einer bzw. zwei Diacetylengruppen funktionalisierten Dialkoxygruppen untersucht. Einkristalle dieser Terephthalsäuren, die eine Verfolgung der Polymerisation mittels Röntgenbeugung

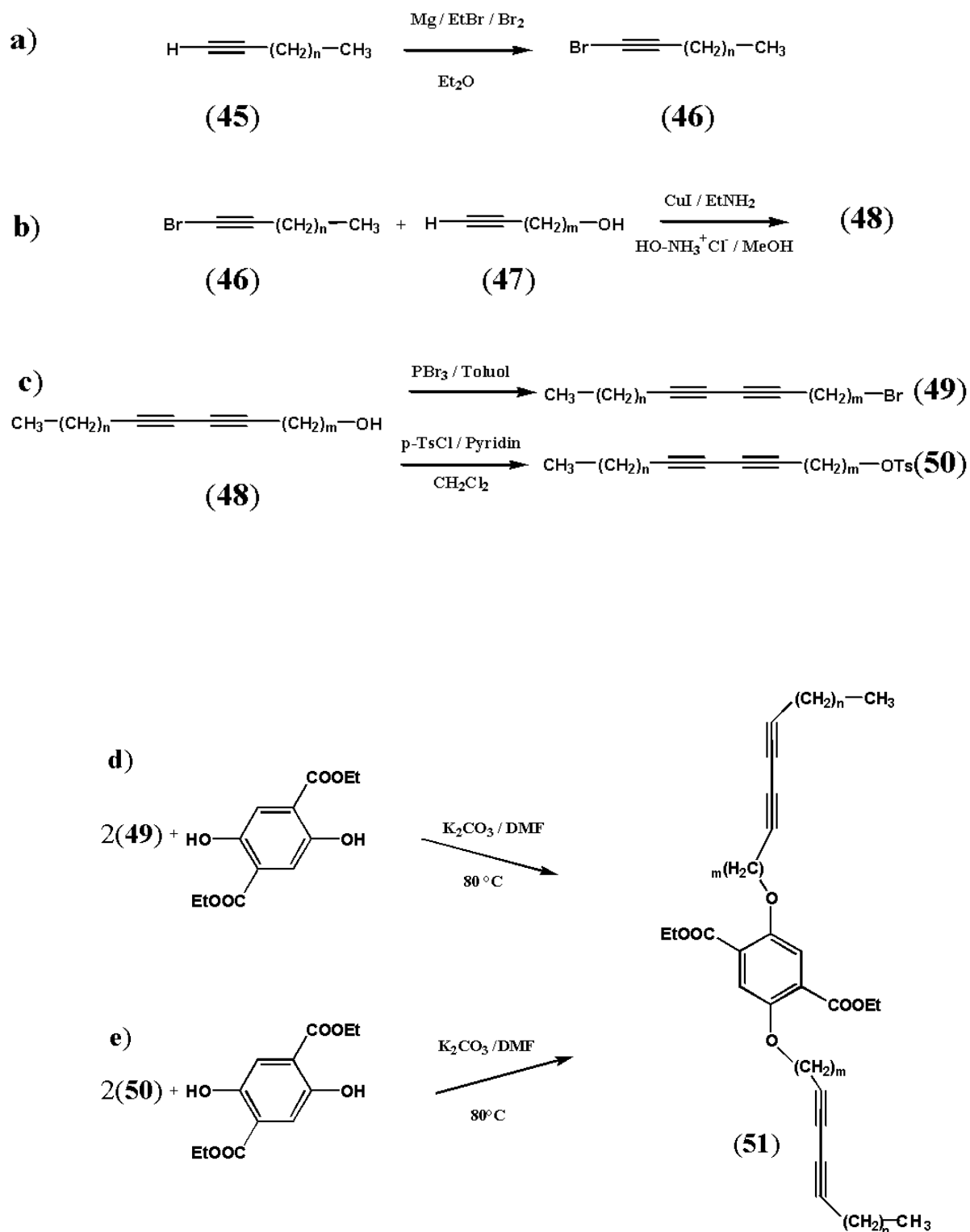
ermöglichen, konnten nicht erhalten werden. Eine Photopolymerisation dieser Substanzen wurde auf mikrokristallinen Partikeln (Pulver) durchgeführt und mittels UV-Vis Reflexionspektroskopie verfolgt. Die Überstrukturen dieser Feststoffe wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Desgleichen wurden 2D-Überstrukturen dieser Verbindungen durch STM-Messungen analysiert. Diese Monolagen wurden auf HOPG-Oberflächen aus dem Arbeitskreis *Prof. De Schryver* untersucht und die erhaltenen STM-Ergebnisse zusammen mit *S. De Feyter* und *A. Gesquière* erarbeitet.

## Darstellung

Für die lichtinduzierte Polymerisation vorgeordneter wasserstoffbrückengebundener Strukturen, bestehend aus diacetylenfunktionalisierten Terephthalsäuren, wurden die folgenden Verbindungen hergestellt: 2,5-Di-(9,11-uncosadiinoxy)terephthalsäure (**C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O**)<sub>2</sub>TpA (**56**), 2,5-Di-(5,7-dodecadiinoxy)terephthalsäure (**C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O**)<sub>2</sub>TpA (**55**) und 2-(9,11-uncosadiinoxy), 5-decyloxyterephthalsäure (**C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O**)TpA(OC<sub>10</sub>) (**54**) (Abbildung 134).

Das mit einem Diacetylen funktionalisierte Alkandiin-1-ol (**48**) wurde durch eine C-C Verknüpfung zwischen einem  $\omega$ -Alkin-1-ol (**47**) und einem 1-Brom-1-Alkin (**46**) hergestellt. Diese Kupplungsreaktion wurde nach dem Verfahren von Chodkiewicz<sup>[204;205]</sup> mittels einer Kupfer(I)-Chlorid-Katalyse unter Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid und wässrigem Ethylamin durchgeführt (Abbildung 132.b). Der Durchführung dieser C-C-Kupplung ging die Herstellung des 1-Brom-1-Alkins (**46**) voraus. Die Bromierung erfolgte durch eine Grignard-Reaktion mit Bromethan in Diethylether. Zu diesem Magnesium-Komplex wurde ein 1-Alkin (**45**) zugegeben, das eine heftige Reaktion unter Entweichung von Ethan auslöste. Nach Kühlung der Reaktion mit Trockeneis/Aceton wurde elementares Brom zugegeben (Abbildung 132.a). Für die doppelte Phenolkupplung am Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat (**31**) wurde die Alkoholgruppe des Alkandiin-1-ol (**48**) in ein Bromid oder Tosylat überführt. Die Bromierung wurde mit Phosphortribromid bei Raumtemperatur vorgenommen<sup>[206]</sup> (Abbildung 132.c). Zur Tosylierung des Alkandiin-1-ol wurde der Alkohol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in absolutem Dichloromethan gelöst und die Reaktion unter Zugabe eines Tropfens Pyridin bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 132.c). Die Phenolkupplung des Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat mit den Alkylierungsreagenzien 8,10-Uncosadiin-1-brom (**49**) und 5,7-Dodeciin-1-Toluolsulfonat (**50**) wurde wie üblich mittels

$K_2CO_3$  in DMF bei 70°C vorgenommen (Siehe Kapitel II, III und IV) (Abbildung 132.d und 132. e). Der Herstellung des Diethyl-2-(9,11-uncosadiinoxy), 5-decyloxyterephthalat (**54**) ging die Herstellung des Diethyl-2-*n*-decyloxy 5-hydroxyterephthalts (**52**) voraus. Die Synthese dieses monoalkylierten Terephthalats ist identisch mit den Vorbereitungen der Diethyl-2-*n*-Docosyloxy-5-Hydroxyterephthalat (**53**) des Kapitels III. Die Phenolkupplung zwischen 8,10-Uncosadiin-1-ol (**48**) und Diethyl-2-*n*-Decyloxy-5-Hydroxyterephthalat (**52**) war durch eine Mitsunobu-Reaktion<sup>[166]</sup> möglich. Für der Vorgang wurden die obengenannten Edukte mit Triphenylphosphine in abs. THF gelöst und eine THF Lösung mit Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) der ersten Lösung zugetropft (Abbildung 133). Die Verseifung aller Diethyl-2,5-*n*-Terephthalat-Derivate erfolgte wie üblich in einer wäßrigen Ethanol-Lösung mit KOH, und das Endprodukte wurde durch Ansäuern mit konz. Salzsäure als Niederschlag erhalten (Abbildung 134).



**Abb. 132** Reaktion **a** zeigt die Bromierung des Acetylen, Reaktion **b** die C-C Verknüpfung eines Acetylenbromids mit einem Acetylen. In Reaktion **c** wird der Alkohol in ein Bromid oder Tosylat substituiert, um die Phenolkupplung mit dem Diethyl-2,5-Dihydroxyterephthalat zu ermöglichen (Reaktion **d** und **e**).

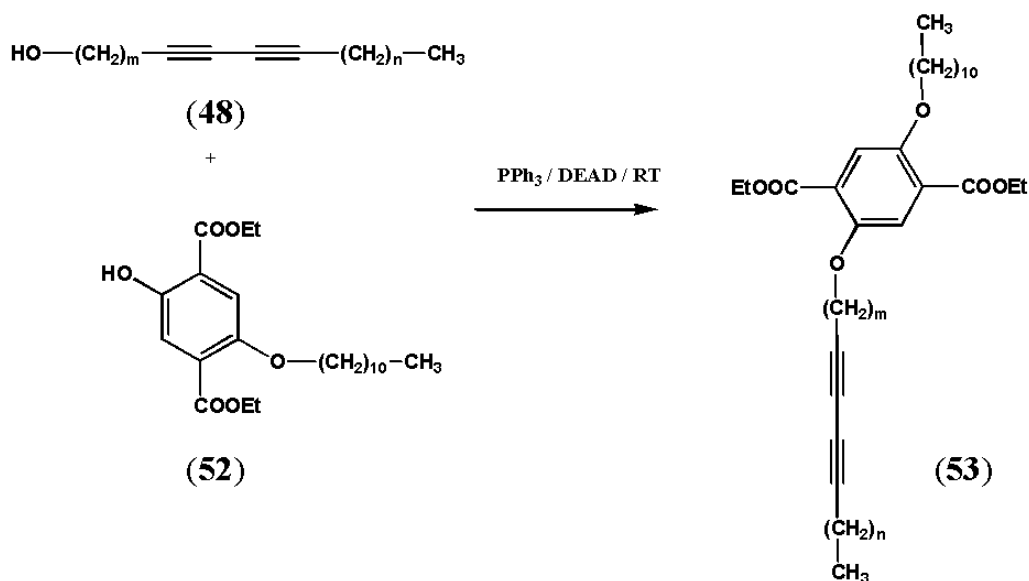
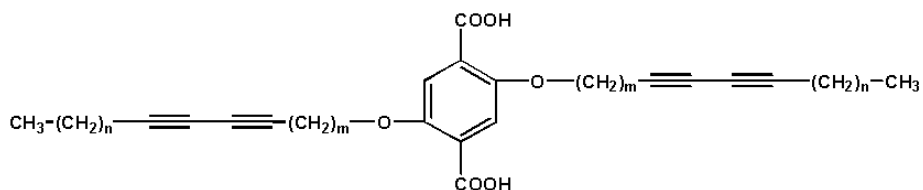
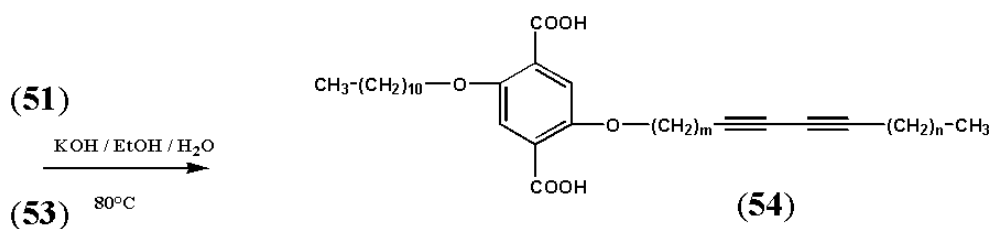


Abb. 133 zeigt die Mitsunobu-Reaktion zwischen (48) und dem monoalkylierten Terephthalatester(52).

(54)  $n = 7$  ,  $m = 9$  :  $\text{C}_8\text{diaC}_9\text{OTpAOC}_{10}$



(55)  $n = 3$  ,  $m = 4$  :  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$

(56)  $n = 7$  ,  $m = 9$  :  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$

Abb. 134 wird die Verseifung der entsprechenden Diethylterephthalat-Derivate zu den gewünschten Molekülen aufgezeigt.

### V.1.1 Überstrukturen von Terephthalsäuren mit polymerisierbarem Diacetylen in Kristallen

Direkt nach der Synthese der Verbindungen **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA**, **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** verfärben sich die erhaltenen Pulver durch eine minimale Lichtinduktion, wie zum Beispiel am Tageslicht, in eine leicht rosa Farbe. Längere Lichtbestrahlung führt bei **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** zu einer rotvioletten und bei **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** zu einer violettblauen Verfärbung. Der Beweis wird somit erbracht, daß die erhaltenen Terephthalsäure-Derivate die oben erwähnten Voraussetzungen besitzen, um die Polymerisation der Diacetylenegruppen zu ermöglichen. Ab einem bestimmten Polymerisationsgrad werden die Polydiacetylen-Derivate schwerer löslich, dadurch wird die Verfolgung der Polymerisation durch UV- oder NMR-Spektroskopie schlecht realisierbar. Als nützliches Werkzeug zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens erweist sich die Reflexionspektroskopie<sup>[207]</sup>. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich Aussagen über die Reaktivität der diacetylenfunktionalisierten Terephthalsäure-Derivate in der Festkörperpolymerisation machen. Für die Aufnahmen der Reflexionspektren wurde die Probe mikrokristallin auf Filterpapier gebracht und mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt (siehe exp. Teil). In der Abbildung 135 sind die Reflexionspektren von **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer aufgeführt. Sobald das Monomer auf das Filterpapier aufgetragen wird, verfärbt es sich gelb. Bei der UV Bestrahlung wird das Filterpapier leicht rosa, und bei längerer Bestrahlungszeit wird die Farbe der Probe violett-rot. Das Reflexionspektrum des Monomers **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** in Abbildung 135 zeigt eine breite Bande bei 364 nm, die dem Aromaten und den Acetylengruppen zuzuordnen sind. Sobald die Substanz bestrahlt wird, ist eine Zunahme von zwei Banden bei 510 und 555 nm zu beobachten, die typisch für Polydiacetylene sind. Die Reflexionspektroskopie ermöglicht somit die Verfolgung der lichtinduzierten Polymerisation der Diacetylenegruppen, die in der Überstruktur von **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** stattgefunden hat.

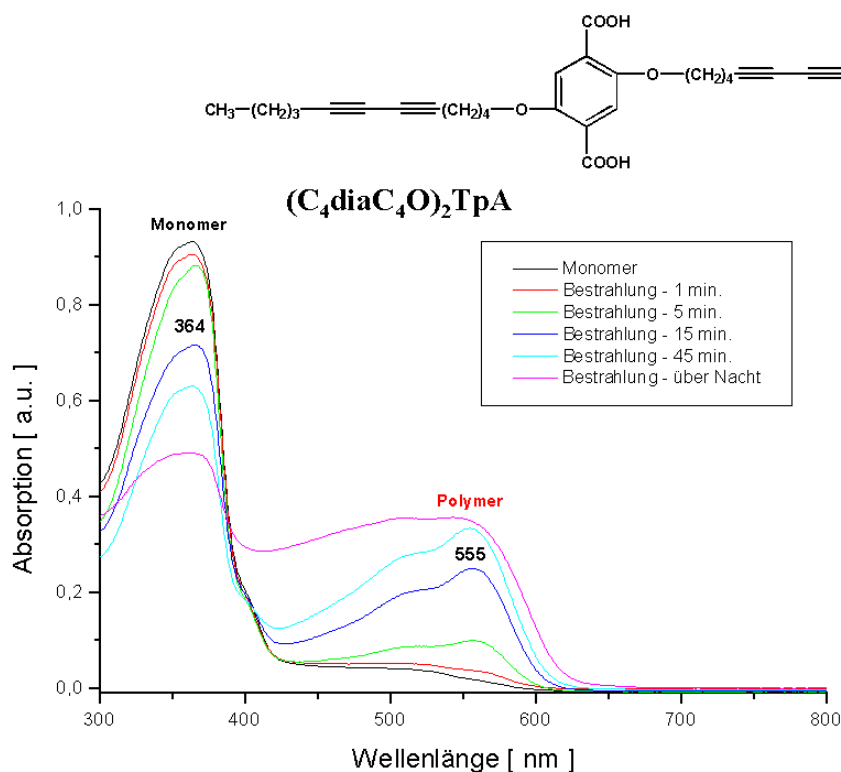


Abb. 135 Reflexionspektren der  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$  in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer.

Das gleiche Experiment wurde mit  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  durchgeführt. In diesem Fall verfärbte sich das Filterpapier beim Auftragen der gelösten Probe leicht rosa. Bei verlängerter Bestrahlungsdauer änderte sich die Verfärbung des Filterpapiers von rosa-rot in blau bis blauviolett. Die entsprechenden Reflexionspektren sind in Abbildung 136 zu sehen. Die erste Messung läßt die Polymerisation eines geringen Monomeranteils erkennen. Im Spektrum ist neben der breiten Bande der Aromaten und der Acetylene bei 370 nm auch eine Bande bei 500 nm zu beobachten, die dem Polydiacetylen zuzuordnen ist. Im Gegensatz zur  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$  entwickelt sich bei der Bestrahlung von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  eine Zunahme der Banden im Wellenlängenbereich 562 und 620 nm. Auch diese Absorptionswellenlängen sind für Polydiacetylene typisch.

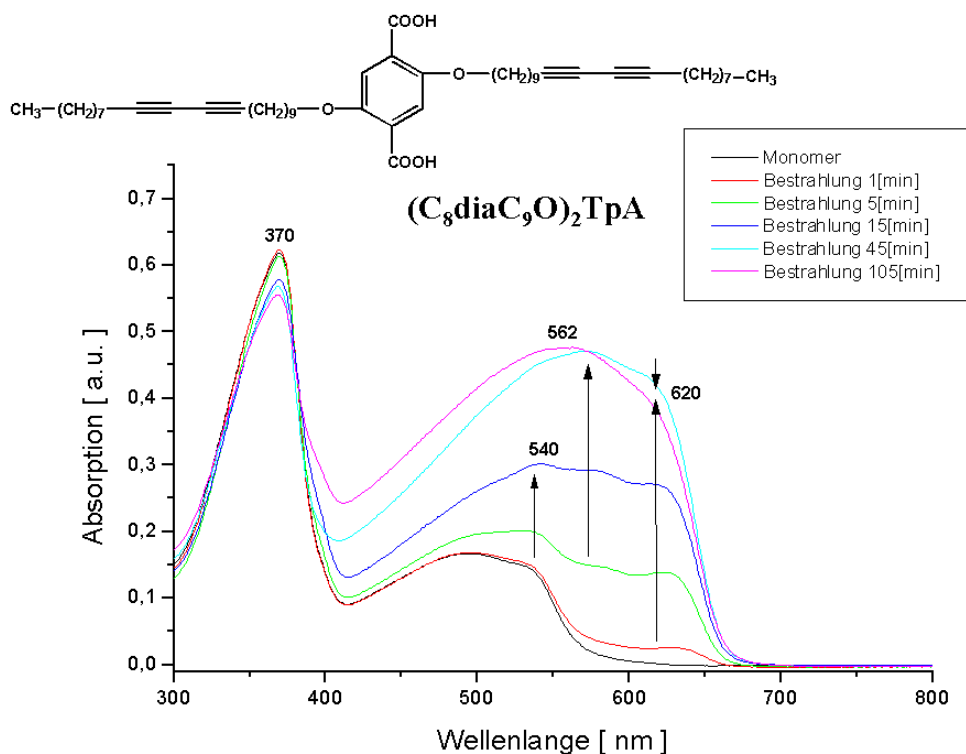


Abb. 136 Reflexionspektren der  $(C_8\text{dia}C_9O)_2\text{TpA}$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

Die Bestrahlung verschiedener Diacetylen-carbonsäuren ( $H-(CH_2)_m-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_n-COOH$ ) ermöglichte Tiede die Analyse unterschiedlicher Absorptionswellenlängen von Polydiacetylenen <sup>[208]</sup>. Er beobachtete bei einer Langzeitbestrahlung einen Farbumschlag des blauen Polydiacetylenes zu rot-violett. Leichte Erwärmung sowie eine Rekristallisation der anpolymerisierten Säure (blau) führt zu einer unmittelbaren Rotverfärbung. Den Beobachtungen zufolge erweist sich der rotverfärbte Zustand des Polydiacetylenes als am stabilsten. Die kleinere Alkylkettenlänge zwischen der Terephthalsäure und den Diacetylengruppen bei  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  ermöglicht eine bessere Packung der Diacetylene und läßt anhand dieses Beispiels eine begünstigte Polymerisation im Vergleich zu  $(C_8\text{dia}C_9O)_2\text{TpA}$  vermuten.

Mit der Reflexionspektroskopie gibt es keine Möglichkeit, eine Bilanz des Polymerisationsumsatzes zu erstellen. Das Lambert-Beersche-Gesetz, das in der Transmissions-UV-vis-Spektroskopie angewendet wird, ist im Fall der Reflexionspektroskopie nicht mehr gültig. Hierfür gilt die Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_\infty, \lambda)$ <sup>[209]</sup> (Gleichung 1), die einen Zusammenhang zwischen diffusem Reflexionsvermögen  $R_\infty$ , dem Absorptionskoeffizienten  $A$  und dem Streukoeffizienten  $S$  der Probe liefert.

$$F(R_{\infty}, \lambda) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{A(\lambda)}{S}$$

**Gleichung 1**

Da die Absorptionsintensität der Banden nicht direkt proportional zur Konzentration der absorbierenden Gruppen ist, sondern auch von anderen Variablen abhängt, erweist es sich als unmöglich, eine Ausbeute der Polymerisation zu berechnen. Eine quantitative Bilanz kann somit nicht erhoben werden, lediglich die Intensität der Zunahme oder Abnahme einer Bande in der Reflexionspektroskopie kann einen Eindruck über das Geschehen vermitteln. Eine GPC-Analyse dieser Polymere ist aus Gründen der Unlöslichkeit in jeder Art von Lösungsmitteln nicht möglich. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der gesättigten THF-Lösung eines bestrahlten Pulvers sind, wie dies bei Vorliegen eines Polydiacetyls zu erwarten wäre, keine weiteren Signale zusätzlich zu den Monomeren **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** oder **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> der Diacetylen-Gruppe bei 78.3, 78.0, 65.9 und 65.5 ppm) zu erkennen. Die Ursache liegt erneut an der Schwerlöslichkeit des Photoprodukts, die in geringfügiger Konzentration in der entstandenen Verbindung vorhanden jedoch gegenüber der Konzentration des monomeren Diacetyls fast zu vernachlässigen ist und unterhalb der Detektionsgrenze des NMR liegt.

Ein Röntgenpulverdiffraktogramm der Monomere **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** und **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Substanzen in der Kapillare sind vor der Röntgenmessung rosa, zeigen im direkten Bestrahlungsfeld eine intensive Rotverfärbung und im angrenzenden Bereich eine leichte Blauverfärbung. Die in der Einleitung getroffene Aussage, eine Polymerisation könne durch Röntgenstrahlen initiiert werden, findet somit Bestätigung. In der Abbildung 137 wird das Röntgenpulverdiffraktogramm der **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** gezeigt, das große Ähnlichkeit mit dem des **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** aufweist. Im Kleinwinkelbereich beträgt der erste scharfe Reflex ([0, 0, 1]) von **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** 24.7 Å. Meiners<sup>[67]</sup> beobachtete bei dem Pulverdiffraktogramm der homologen 2,5-Di-*n*-Dodecyloxyterephthalsäure zwei [0, 0, 1] Reflexe mit den Werten 19.6 Å und 29 Å. Das aufweisen von zwei [0, 0, 1] Reflex-Werten ist auf eine Festkörperpolymorphie zurückzuführen. Der kleinste Wert entspricht der Struktur, die auch im Kristall beobachtet wurde, d.h. eine wasserstoffbrückengebundene lamellare Struktur mit komplett interdigitierten Alkoxyketten. Die zusätzlich zu den [0, 0, 1] bestehenden Reflexe sind höherer Ordnung: [0, 0, 2] und [0, 0, 3]. Sie liefern den Nachweis einer Schichtstruktur, eine Prognose über die Molekülanordnung ist mit dem Lamellenabstand 24.7 Å schwer zu erstellen.

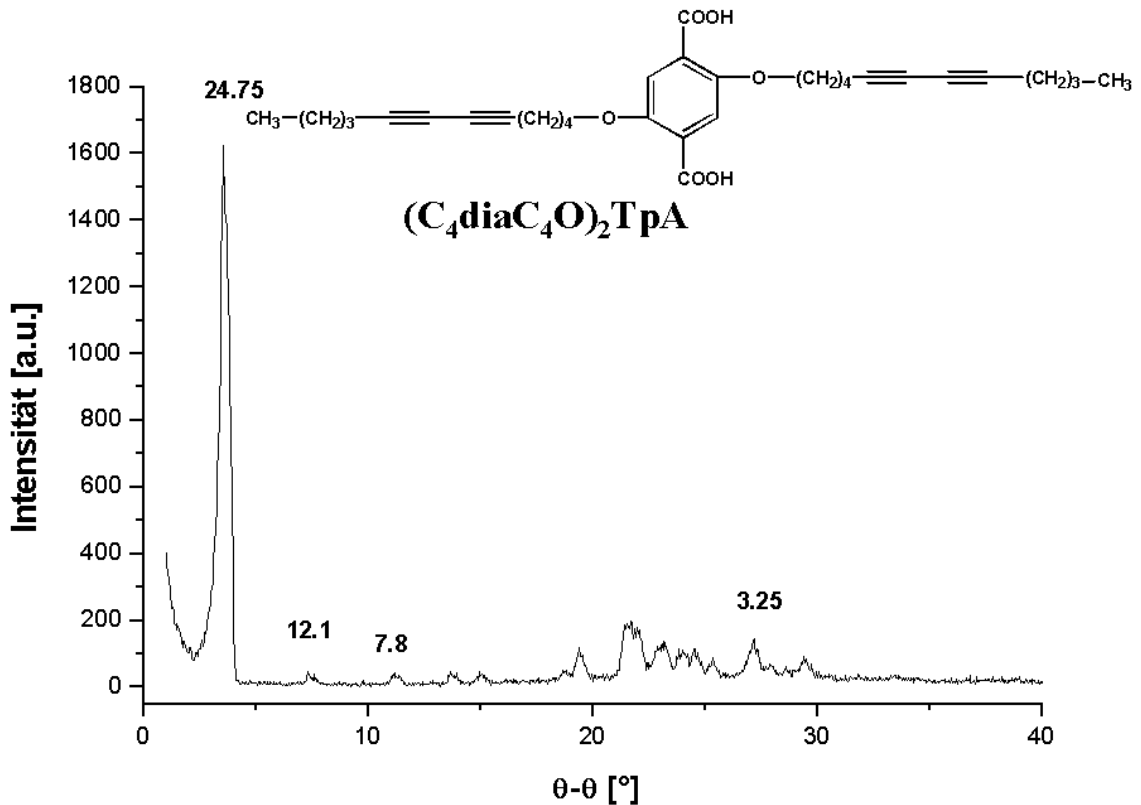
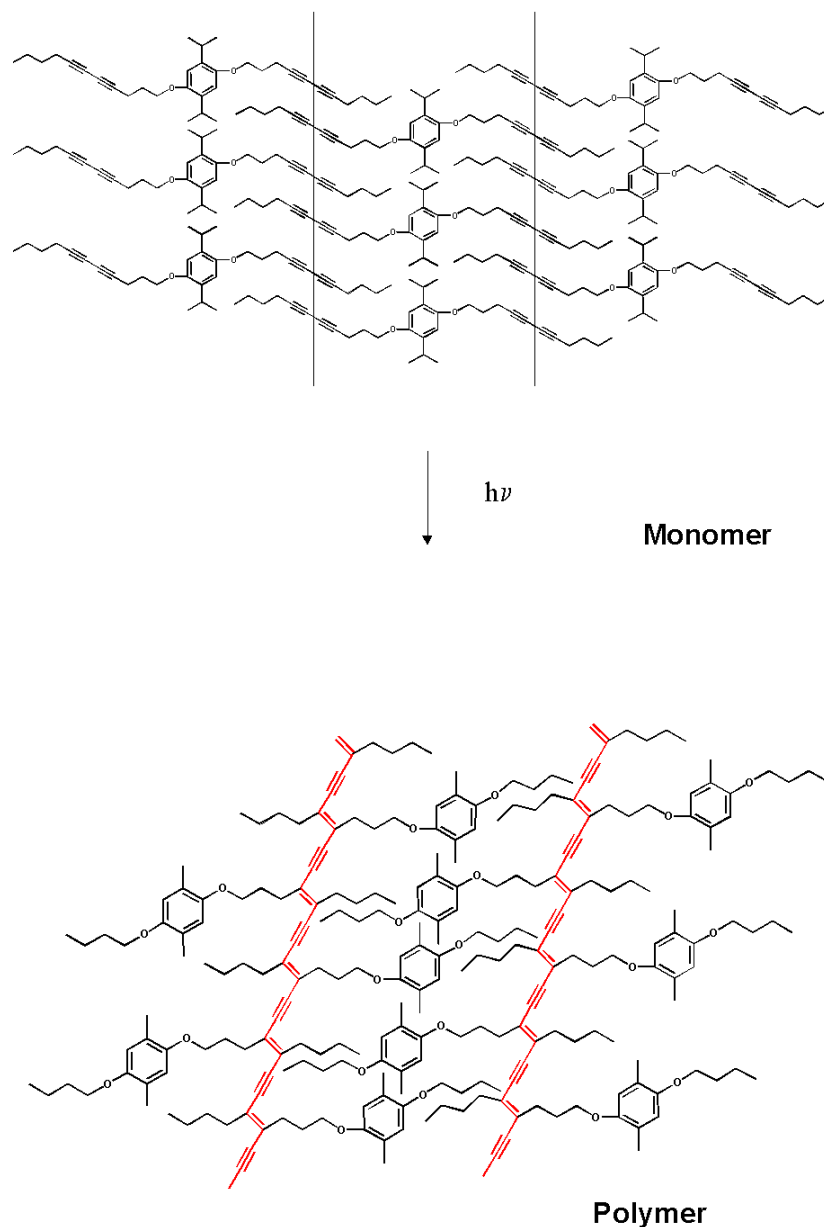


Abb. 137 Röntgenpulverdiffraktogramm von  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  bei Raumtemperatur.

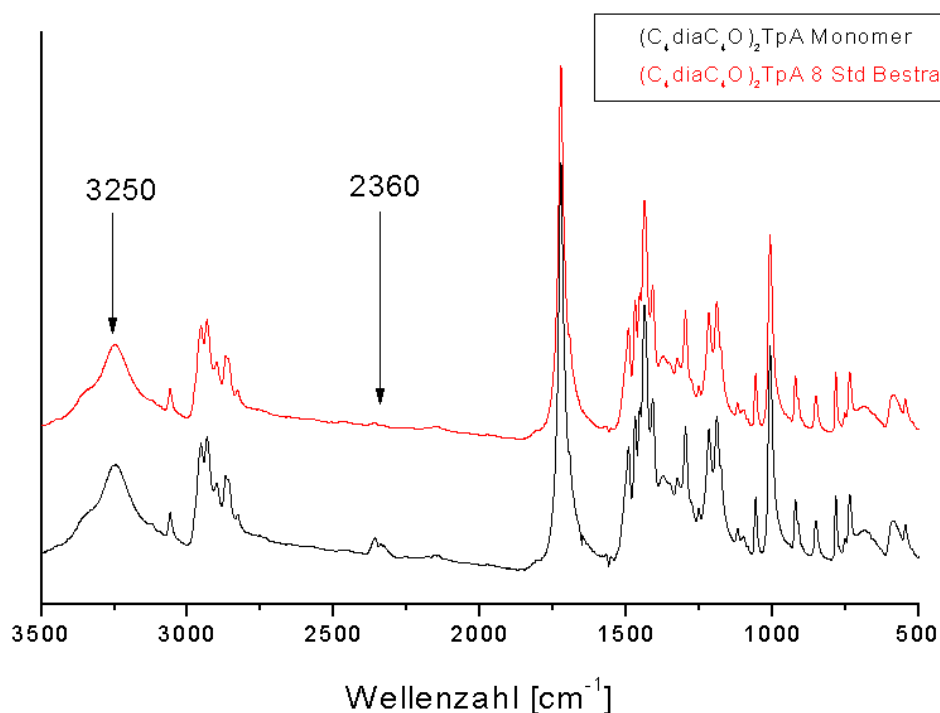
Der  $[0, 0, 1]$ -Reflex beträgt bei  $(C_8\text{dia}C_9O)_2\text{TpA}$  29 Å und ist ebenfalls einer Schichtstruktur zuzuordnen. Dieser Reflex stimmt mit dem Wert des Homologen ohne Diacetylen-Gruppen (2,5-Di-*n*-Eicosanyoxyterephthalsäure) überein, der in der Arbeit von *Meiners* beschrieben wurde<sup>[67]</sup>. Die Aussage über die Existenz einer geordneten lamellaren Struktur im Vorfeld der Polymerisation der Diacetylene erweist sich somit als bestätigt. Die genaue Strukturierung bedarf einer weiteren Überprüfung. Die Ergebnisse des Pulverdiffraktogramms bestätigten die Beobachtungen einer Kristallstruktur wie die von  $(C_nO)_2\text{TpA}$ : die Terephthalsäuren bilden eine lineare wasserstoffbrückengebundene Kette, an der sich rechts und links senkrecht die voll interdigitierten Alkoxyketten befinden (Abbildung 138).

Vor und nach der UV-Bestrahlung von  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  wurde ein IR-Spektrum zur Überprüfung einer Veränderung der Überstruktur durchgeführt. Für diesen Vorgang wurde ein KBr-Preßling mit  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  vorbereitet, und innerhalb eines Exsikators mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Abbildung 139 zeigt die IR-Spektren des Monomers und der Substanz nach einer Bestrahlungszeit von 12 Stunden. Der Preßling zeigte eine Farbverschiebung von leicht gelb ins rote und deutet eine Polymerisation an. Einzig

bestehende Änderung in den IR-Spektren ist die Abnahme der Bande bei  $2360\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ , die den Acetylengruppen des Monomers zu zuordnen sind. Symmetrische und annähernd symmetrische Substitution machen die konjugierte Polyacetylen-Valenzschwingung IR-inaktiv, dadurch ist keine zusätzlich wachsende Bande zu beobachten, die das Entstehen des Polydiacetylens bestätigt<sup>[210]</sup>. Aufgrund der Analyse der IR-Spektren läßt sich eine Strukturänderung der  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$  während der Polymerisation ausschließen, die wasserstoffbrückengebundene lamellare Struktur bleibt erhalten.



**Abb. 138** Schematische Darstellung der Organisation der 2,5-n-Dialkoxyterephthalsäure, funktionalisiert mit Diacetylen vor und nach der Polymerisation.



**Abb. 139** IR-Spektren der  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$  in einem KBr Preßling vor und nach der UV-Bestrahlung im Zeitraum einer Nacht.

Zusätzlich zu  $(\text{C}_4\text{diaC}_4\text{O})_2\text{TpA}$  und  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  wird eine 2,5-Di-*n*-Alkoxyterephthalsäure bestehend aus unterschiedlich langen und nur einer mit Diacetylen funktionalisierten Alkoxyketten 2-(9,11-uncosadiinoxy), 5-decyloxyterephthalsäure  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$  (**54**). Die Terephthalsäure besitzt zwei Alkoxyketten von verschiedener Länge. Dieser Längenunterschied sollte gezielt zur Interdigitation der kurzen und langen Alkoxyketten miteinander in der bekannten lamellaren Schichtstruktur der 2,5-Di-*n*-Alkoxyterephthalsäure eingesetzt werden. Lediglich die langen Alkoxyketten sind mit einer Diacetylengruppe funktionalisiert, dadurch wird nur in dieser interdigitierten Alkoxysschicht eine Polymerisation stattfinden können. Laut Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 140) sind zwei  $[0, 0, 1]$ -Reflexe zu beobachten, die auf die oben genannte Anordnung der interdigitierten Alkoxyketten hinweisen. Der bei  $24.54 \text{ \AA}$  liegende Reflex bezieht sich auf die interdigitierten  $\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O}$ - Alkoxyketten, ist aber kleiner als der bei  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  beobachtete ( $29 \text{ \AA}$ ). Mit  $16 \text{ \AA}$  hingegen ist der Abstand der interdigitierten  $\text{OC}_{10}$  Alkoxykette fast identisch mit dem von *Meiners* bei  $(\text{C}_{10}\text{O})_2\text{TpA}$  gemessenen Wert ( $16.4 \text{ \AA}$ )<sup>[67]</sup>. Eine

eindeutige Schichtstruktur ist in diesem Fall zu beobachten, die genaue Morphologie dieser Überstruktur bleibt unklar.

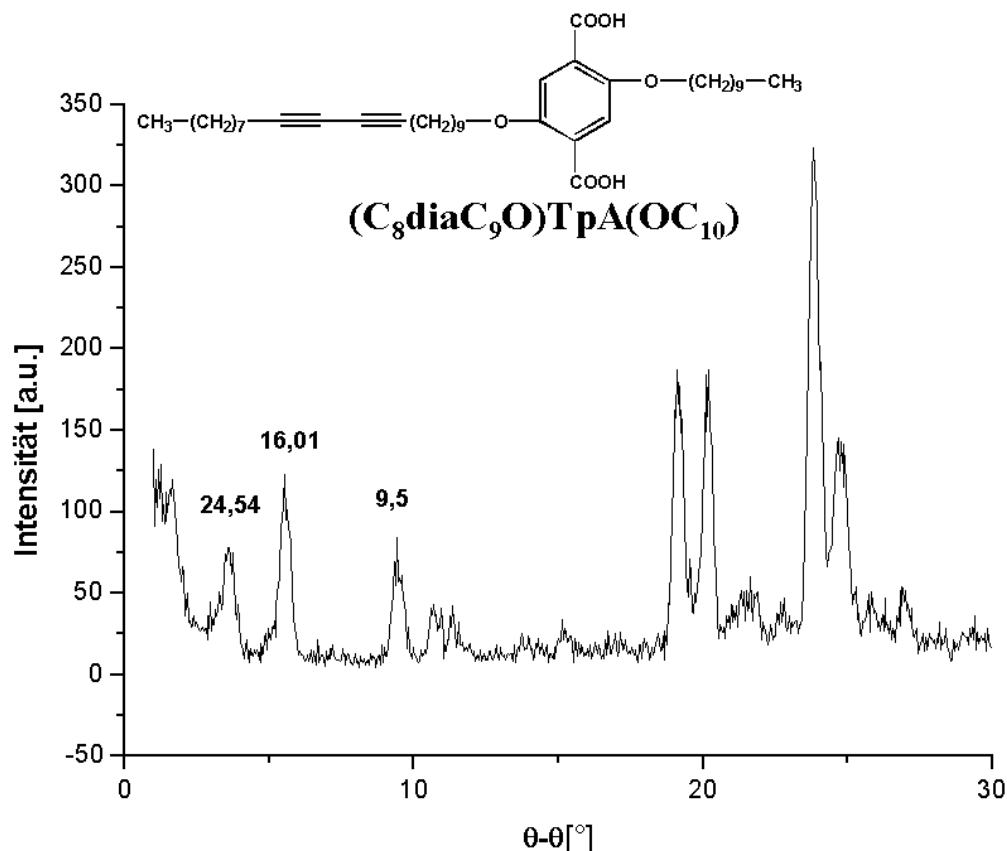


Abb. 140 Röntgenpulverdiffraktogramm von  $(C_8\text{dia}C_9O)\text{TpA}(OC_{10})$  bei Raumtemperatur.

Ergäbe sich eine Übereinstimmung der prognostizierten mit der realen Überstruktur von  $(C_8\text{dia}C_9O)\text{TpA}(OC_{10})$ , sollte eine lichtinduzierte Polymerisation der Diacetylengruppen, vergleichbar der  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  und  $(C_8\text{dia}C_9O)_2\text{TpA}$ , stattfinden. Bei einem identischen UV-Vis-Reflexionsspektroskopie-Experiment, wird ähnlich wie bei  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  und  $(C_8\text{dia}C_9O)_2\text{TpA}$ , eine lichtinduzierte Polymerisation beobachtet (Abbildung 141). Die erhaltenen Spektren zeigen erstaunlicherweise Übereinstimmungen mit den Spektren von  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$ . Gleichermäßen gilt dies für die Rotverfärbung des Filterpapiers. Die Geschwindigkeit der Verfärbung ist laut Spektrum viel geringer als bei  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$ . Im Vergleich der beiden Experimente nimmt die Intensität der Absorption des Polydiacetylens viel langsamer zu. Der Rückschluß auf eine geringere Reaktivität von  $(C_8\text{dia}C_9O)\text{TpA}(OC_{10})$  im Vergleich zu  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$  trifft nicht unbedingt zu, da der Anteil an Diacetylengruppen pro Molekül bei 50 % liegt im Vergleich z.B. zu  $(C_4\text{dia}C_4O)_2\text{TpA}$ . Dazu, wie schon erwähnt, ist die Absorptionsintensität bei dieser Art von Spektroskopie nicht übertragbar auf den Reaktionsumsatz.

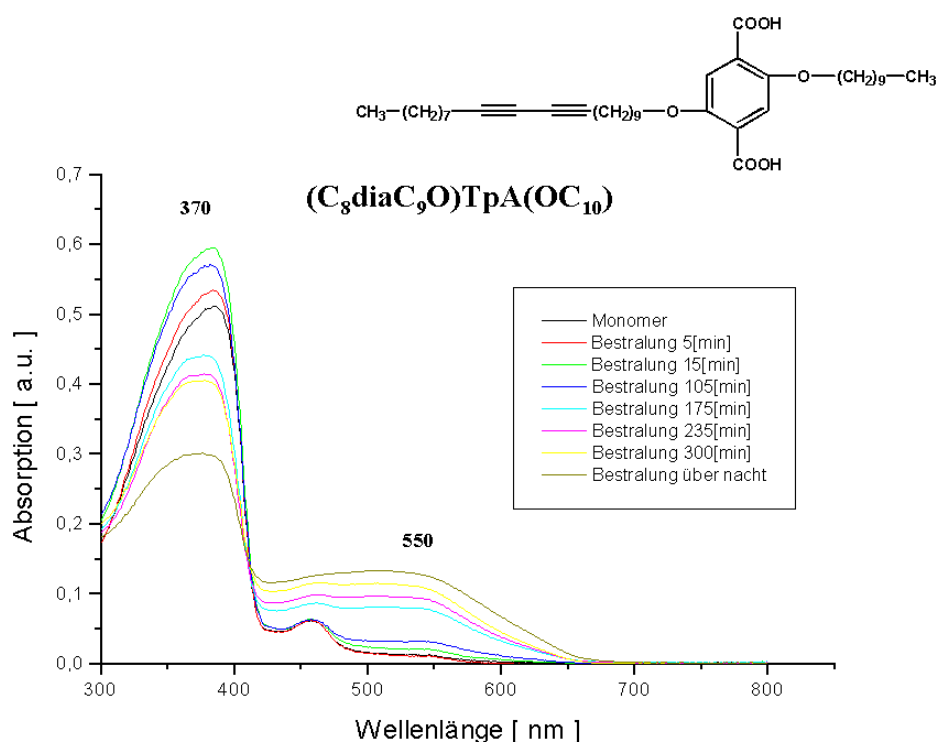
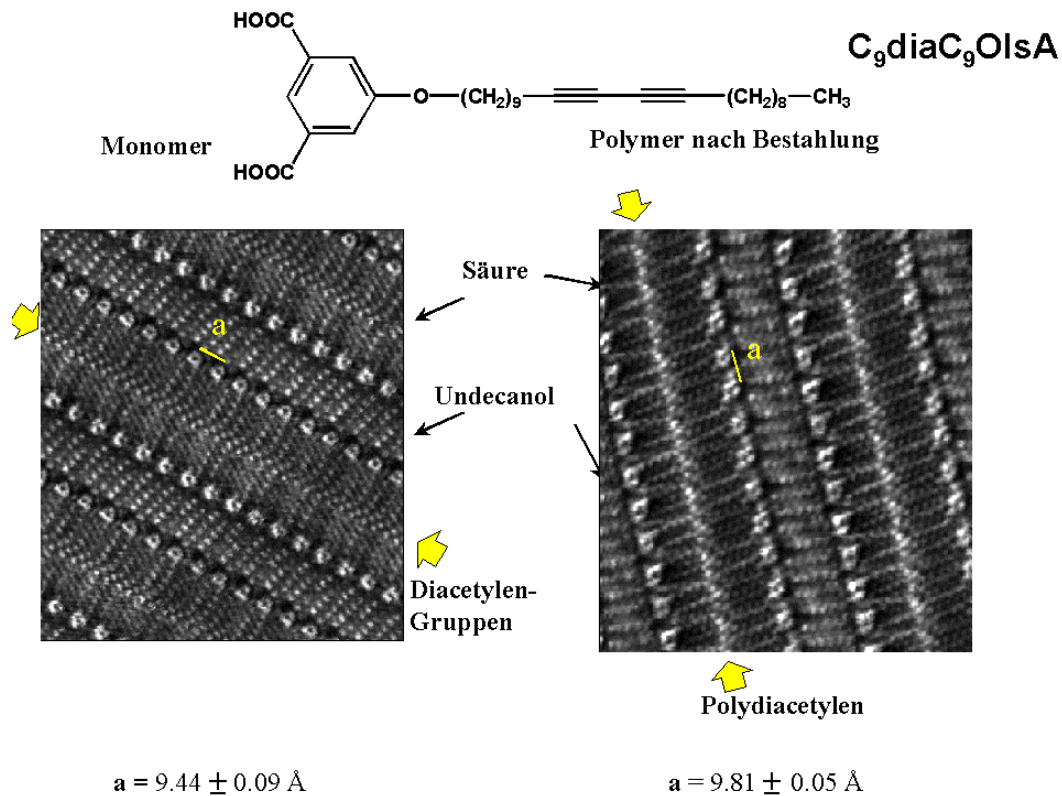


Abb. 141 Reflexionsspektren der  $(C_8\text{dia}C_9O)\text{TpA}(OC_{10})$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

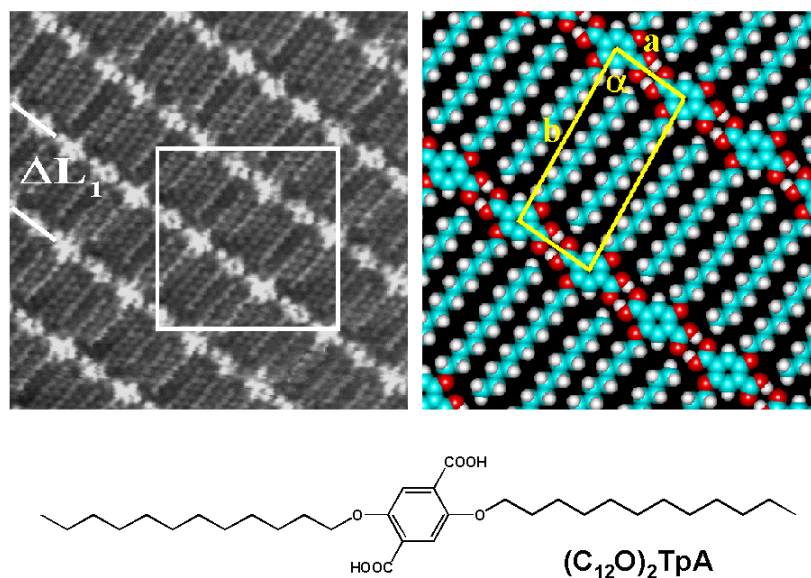
### V.1.2. Überstruktur von Terephthalsäuren mit polymerisierbaren Diacetylenen in der Adsorbat-Monoschicht

Die topochemische Polymerisation von Diacetylenen gelingt auch in Medien, in denen die polymerisationsfähigen Gruppen, ähnlich wie die 3D-Kristalle, in ein relativ starres Gitter integriert sind. So beschrieben z.B. *Tieke* und *Fukada* die Diacetylenpolymerisation in Langmuir-Blodgett-(LB)-Multischichten<sup>[211;212]</sup>. Verschiedene Autoren untersuchten außerdem die Möglichkeit, micellare Aggregate aus amphiphilen Diacetylen-Verbindungen durch lichtinduzierte Polymerisation zu stabilisieren<sup>[213-215]</sup>. *Evans* polymerisierte eine geordnete Monolage aus aliphatischem Thiolen mit einer Diacetylengruppe in der Kette, die auf einer Goldoberfläche deponiert wurde<sup>[125]</sup>. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Möglichkeiten sollte man in solchen Systemen die Polymerisationsreaktion mittels STM direkt mikroskopisch verfolgen und die einzelnen polykonjugierten Makromoleküle sichtbar machen können. Da sich bei einer 2D-Kristallisation von Polymeren die gleichen prinzipiellen Schwierigkeiten wie bei der 3D-Kristallisation ergeben (Polydispersität, hohe Zahl der Konformationen der einzelnen Polymerketten), stellt die topochemische Polymerisation auch hier eine der wenigen Möglichkeiten dar, einheitliche Domänen geordneter Überstrukturen

von Makromolekülen herzustellen und zu untersuchen. Ein alternativer Ansatz wurde von *Sano* verfolgt, dem es gelang, durch epitaxiales Wachstum einige moleküllagen dicke Filme von Poly- $\epsilon$ -Caprolactam auf der Basalfläche von Graphit aufzuziehen und die Polymerketten, allerdings in schlechter Auflösung, mittels STM abzubilden<sup>[216]</sup>. *Rabe* berichtete über die rastertunnelmikroskopische Untersuchung von Monodomänen diacetylenhaltiger Fettsäuren<sup>[196]</sup>, deren 2D-Polymerisation nicht beschrieben wurde. Das lichtinduzierte Polymerisationen von Diacetylenen auf der Graphitoberfläche möglich sind, haben *Takami* und *Ozaki* gezeigt. Sie haben eine Monolage von 1, 15, 17, 31-Dotriacontatetraynen<sup>[217]</sup> durch Sublimation in Ultrahochvakuum auf der Oberfläche erzeugt und die Polymerisation mit STM überprüft. Wie schon in der Motivation erwähnt, haben *Moessner* und *De Feyter*<sup>[70]</sup> auch unter Verwendung des STM eine analoge Polymerisation verfolgen können. Sie beobachteten vor und nach Bestrahlung der Monolage eine stabile lamellare Überstruktur, die aus 1-Undecanol und einer langkettigen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure mit einer Diacetylengruppe in der Mitte der Alkoxykette gebildet wird (Abbildung 142). Das gleiche 2D-Polymerisations-Experiment wird in dieser Arbeit mit diacetylenfunktionalisierten 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren durchgeführt, in der Erwartung, so einen photovernetzten monomolekular dicken Film zu erhalten. Die Voraussetzungen, unter denen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren (**C<sub>n</sub>O**)TpA auf einer HOPG-Oberfläche stabile Monolagen bilden, haben *De Feyter* und *Meiners* schon untersucht<sup>[67;218]</sup>. Sie beobachten bei einer sehr hohen Auflösung eine lamellare Struktur, die aus komplett interdigitierten Alkoxyketten und einer wasserstoffbrückengebundenen Terephthalsäurekette organisiert ist (Abbildung 143). Bleibt diese Überstruktur bei den diacetylen-funktionalisierten 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren identisch, sind die Chancen einer Photovernetzung der Diacetylengruppe in der Monolage sehr gut.



**Abb. 142** Darstellung links: Codeposition von 1-Undecanol und C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA. Ausbildung einer Schichtstruktur aus alternierend interdigitiertem Lösungsmittel und interdigitierten C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA. Darstellung rechts: Die Polydiacetylene erzeugen nach der Bestrahlung durch ihre Konjugation einen helleren Kontrast im Vergleich zu den nicht polymerisierten Diacetylenen.

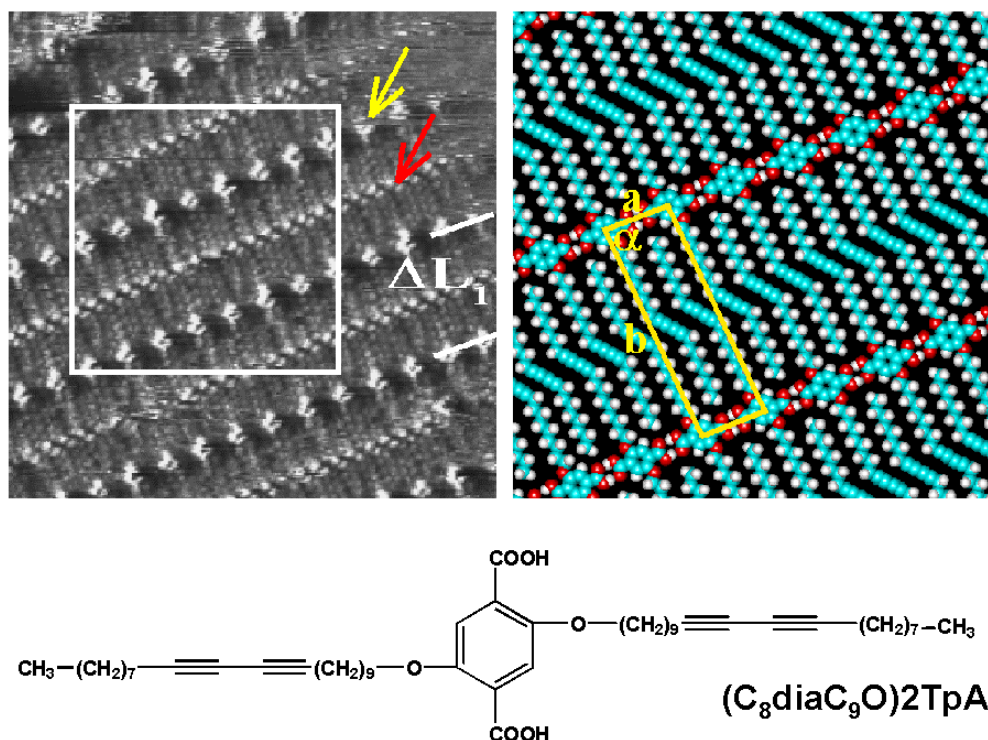


**Abb. 143** STM-Bild der Monolage von 2,5-Di-*n*-dodecylterephthalsäure auf einer HOPG-Oberfläche. Vorbereitung der Probe durch Auftragen eines Tropfens einer Lösung aus der Verbindung mit Phenyloctan auf die Graphitoberfläche. Eine lamellare Struktur ist zu erkennen, die hellen Linien sind die wasserstoffbrückengebundenen Terephthalsäuren und die dunkleren sind die interdigitierenden Alkoxyketten.

Wegen des bekannten Zusammenhangs zwischen der Länge der Alkoxysubstituenten eines Moleküls und der Stabilität einer daraus aufgebauten Monoschicht auf Graphit werden nur die Verbindungen  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  (56) und  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$  (54) für die STM-Untersuchungen gewählt.

### 2,5-Di(9,11-uncosadiinoxy)terephthalsäure $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$ (56)

Die aus einer Lösung von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  in Phenyloctan erhaltene Monoschicht konnte in submolekularer Auflösung abgebildet werden (Abbildung 144). Die Anordnung der  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$ -Moleküle in dieser Adsorbat-Monolage ist fast identisch mit der 2,5-Di-*n*-dodecylterephthalsäure  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{TpA}$  in Abbildung 142. Die wasserstoffbrückengebundenen Terephthalsäuren formen eine lineare Organisation, die an den helleren Kontrasten erkennbar ist. Die entsprechenden Alkoxyketten bilden mit der Ausrichtung der Terephthalsäure-Kette (Lamellenachse) einen Winkel von  $86^\circ \pm 2^\circ$  und interdigitieren vollständig mit den Alkoxyketten der benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Stränge. Die Breite einer Lamelle  $\Delta L_1$  beträgt  $32.2 \pm 1.0 \text{ \AA}$  und bestätigt eine flach liegende *all-trans*-Anordnung der Alkoxyketten auf der Graphitoberfläche. Die Diacetylengruppen sind in der Monolage an ihrem helleren Kontrast im Vergleich zu der Alkoxykette erkennbar und erzeugen wie im Einkristall einen Winkel von  $45^\circ$  zu der Hauptachse der Alkoxyketten. Die Identitätsperiode beträgt wie bei  $(\text{C}_{12}\text{O})_2\text{TpA}$   $9.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Da die Richtung der Lamellenachse auch gleichzeitig die „Stapelrichtung“ der Diacetylengruppen ist, sind die notwendigen Winkelkriterien für eine Photopolymerisation erfüllt. Der Abstand zwischen den polymerisationsfähigen Gruppen ist geringer als  $4.8 \text{ \AA}$  und liegt damit genau in dem Bereich, der zur Photopolymerisation befähigt.

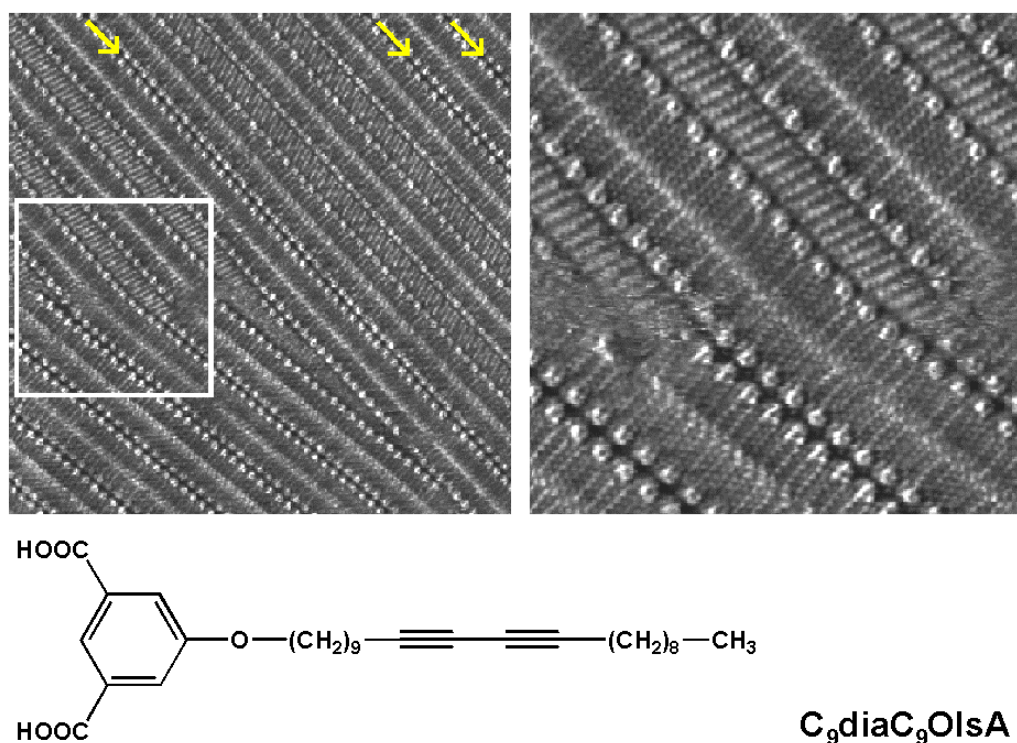


**Abb. 144** Abbildung links: STM-Bild von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  an der Grenzfläche 1-Phenyl octan/HOPG.  $\Delta L_1$  ist der Abstand einer Lamelle, in der die diacetylenhaltigen Alkoxyketten vollständig interdigitiert sind. Mit dem gelben Pfeil werden die Terephthalsäuren und mit dem roten die Diacetylengruppen gekennzeichnet. Abbildung rechts: abgeleitetes Modell mit der 2D-Elementarzelle dieser Adsorbat-Monolage.

Nach der UV-Bestrahlung der Monoschicht und der überstehenden Lösung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  wird derselbe Abschnitt der Graphitoberfläche erneut untersucht. Im Gegensatz zu den diacetylenfunktionalisierten Isophthalsäuren war in diesem Fall keine Überstruktur mehr zu beobachten. Eine intensive Analyse zur Klärung, aus welchen Gründen eine Photopolymerisation im Fall  $\text{C}_9\text{diaC}_9\text{OIsA}$  mittels STM beobachtbar ist, sollte einer Interpretation der Vorgänge während der Bestrahlung vorausgehen.

Nach der Polymerisation der  $\text{C}_9\text{diaC}_9\text{OIsA}$ -Moleküle in der Monolage mißt die doppelte Länge einer Wiederholungseinheit der Polymerkette, bestehend aus alternierenden Doppel-, Einfach- und Dreifachbindungen, wie für alle bisher in 3D-Kristallgitter untersuchten Polydiacetylene,  $4.91 \text{ \AA}$ . Der Vergleich des Abstandes zweier Diacetylengruppen ( $4.72 \text{ \AA}$ ) verdeutlicht eine Ausdehnung während der Polymerisation. Die Abstände der Isophthalsäuren ändern sich bei der lichtinduzierten Reaktion von  $9.44 \text{ \AA}$  auf  $9.81 \text{ \AA}$ . In der Abbildung 145 wird die lamellare Struktur der Coadsorbat-Monolage aus  $\text{C}_9\text{diaC}_9\text{OIsA}$ -Molekülen und 1-Undecanol dargestellt. Die Lamellen durchlaufen den Bildausschnitt ohne Unterbrechung. In der Mitte der Lamelle ist der Übergang von den kovalent verknüpften Diacetylen-Segmenten

zu den nicht polymerisierten Gruppen zu erkennen. Dieser Übergang verursacht eine Richtungsabweichung der Lamellenachsen von ca.  $8^\circ$ . Diese Beobachtungen lassen den Rückschluß einer bedeutenden Änderung der Molekülanordnung und der Überstruktur, bedingt durch die Polymerisation der **C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA**-Moleküle, zu. Da die Monolage nach der Reaktion flach auf der HOPG-Oberfläche verbleiben sollte, um mittels STM visualisiert werden zu können, müssen die Moleküle mobil sein. Zwischen der interdigitierten lamellaren Struktur von **C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA** als Monomer oder Polymer ist 1-Undecanol wiederum in einer interdigitierten lamellaren Form beobachtbar. Vermutlich ist die lamellare Struktur des Lösungsmittels für die notwendige Beweglichkeit der Überstruktur der Monolage verantwortlich. Der Grund könnte die Mitbeteiligung des 1-Undecanol im Aufbau der Wasserstoffbrückenbindungsketten der Lamellen sein (Kapitel III), die den Isophthalsäuregruppen eine bestimmte Mobilität in dieser Adsorbat-Monolage ermöglichen.



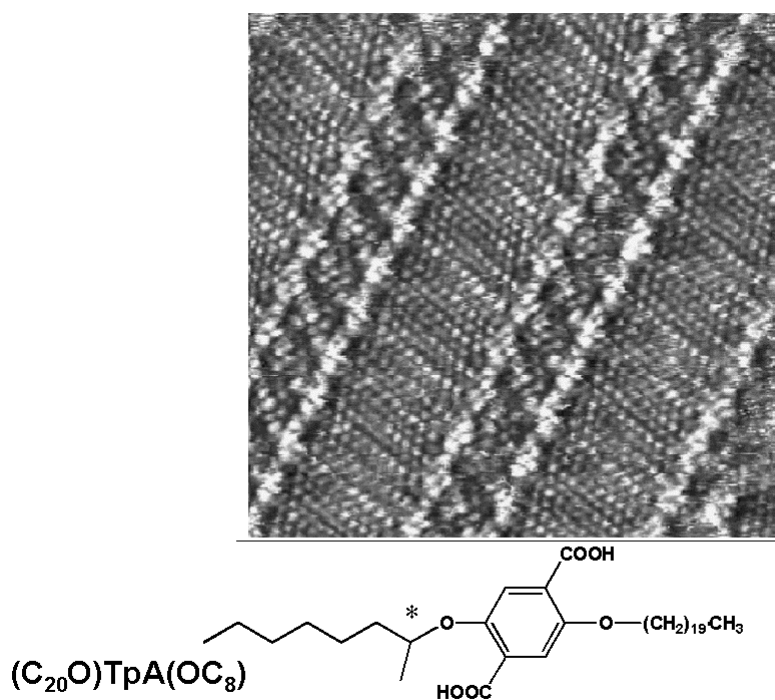
**Abb. 145** STM-Aufnahme einer polykristallinen Monoschicht aus Domänen von polymerisierter (oben) und nicht polymerisierter (unten) **C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA**. Nur die polymerisierte Domäne enthält Lamellen aus Undecanol-Molekülen.

Im Gegensatz zur Überstruktur der **C<sub>9</sub>diaC<sub>9</sub>OIsA**-Moleküle ist bei der Terephthalsäure kein Lösungsmittel vorhanden. Durch die verzahnte Struktur der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure entsteht ein starres Organisationsmuster, in dem jede interdigitierte Alkoxysschicht mit Diacetylengruppen funktionalisiert ist. Die bei der Vernetzung der

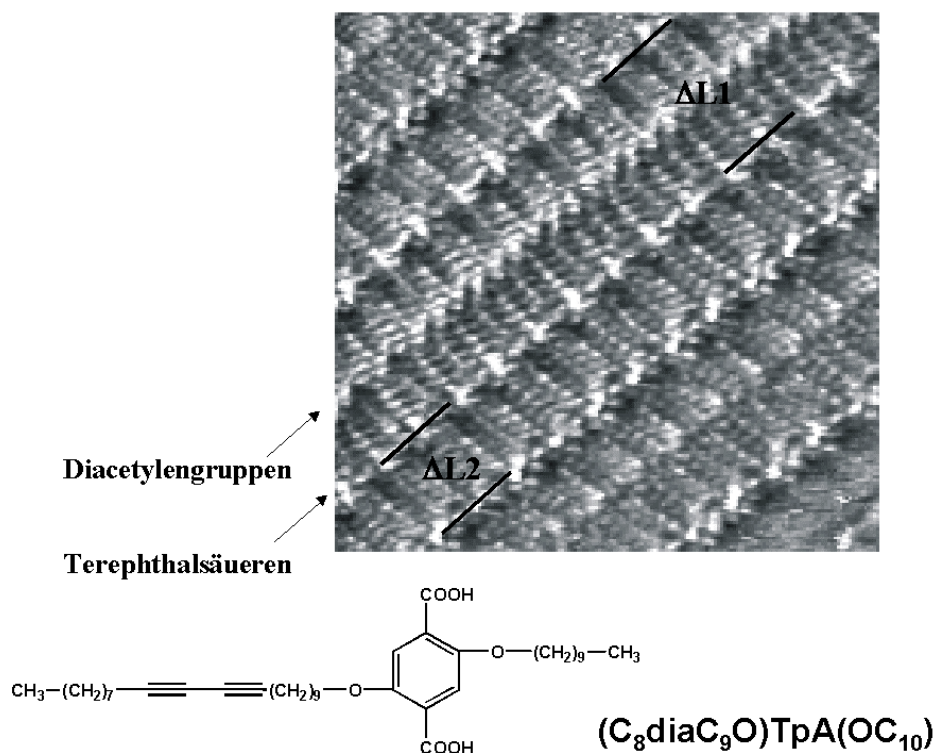
Monolage freiwerdenden Spannungskräfte verursachen eine Wölbung in der Struktur, die vermutlich die Ursache für die Desorption des polymerisierten  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$ -Moleküles von der Graphitoberfläche ist. Diese Desorption macht eine Verfolgung der Polymerisation mittels STM unmöglich. Die im Vorfeld erwähnten IR-Spektren schliessen eine eventuelle Zerstörung der Monolage während der Reaktion aus.

#### 2-(9,11-Uncosadiinoxy), 5-decyloxyterephthalsäure $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$ (54)

Den Erörterungen über die Gründe einer nicht praktikablen Visualisierung der polymerisierten Monolagen der  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  (56) mittels STM folgt die Synthese einer mit Diacetylen monofunktionalisierten asymmetrischen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$  (54). Das Ziel dieses Vorgehens ist eine Interdigitation der kurzen und langen Kette, die mit Diacetylengruppen funktionalisiert sind, in der lamellaren Struktur der Monolage. *De Feyter* und *Meiners*<sup>[67]</sup> konnten diese Beobachtungen schon bei den STM-Untersuchungen der 2-Eicosyloxy-5-(1-methylheptyloxy)terephthalsäuren  $(\text{C}_{20}\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_8)$  aufzeigen (Abbildung 146). Die Art der 2D-Überstruktur der  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$ -Moleküle ermöglicht von der Anordnung der Diacetylengruppen her generell die Polymerisierbarkeit. Die Polymerisation der Diacetylene ist in diesem Fall nur in jeder zweiten Alkoxylamelle ausführbar und im Vergleich mit dem STM-Experiments von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  findet wahrscheinlich eine Minimierung der Spannung in der 2D-Überstruktur statt. Die interdigitierten kurzen Alkoxyketten übernehmen, wie im Fall der  $\text{C}_9\text{diaC}_9\text{OIsA}$ -Monolage, die Rolle des Lösungsmittels (1-Undecanol). Die Überstruktur von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$  würde dadurch an notwendiger Beweglichkeit gewinnen, um die erwünschte flach polymerisierte Monolage zu erreichen. Abbildung 147 zeigt das STM-Bild einer Adsorbat-Monolage von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})\text{TpA}(\text{OC}_{10})$  an der Phenyloctan-/HOPG-Oberfläche. Wie erwartet sind die Decyloxyketten untereinander interdigitiert, und der Abstand der entsprechenden Lamelle beträgt  $\Delta L_2$ . Die Alkoxyketten mit Diacetylengruppen interdigitieren ebenso, und der Abstand  $\Delta L_1$  ist identisch mit der Lamellenbreite von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$ . Die Diacetylengruppen sind in der Monolage wieder klar zu erkennen, und sämtliche Ordnungsparameter, wie zum Beispiel Identitätsperioden oder Abstand der Diacetylengruppen besitzen große Ähnlichkeit mit den schon in der Monolage von  $(\text{C}_8\text{diaC}_9\text{O})_2\text{TpA}$  gemessenen. Alle Voraussetzungen für eine Photopolymerisation der Diacetylengruppen sind dementsprechend vorhanden.



**Abb. 146** STM-Bild von 2-Eicosyloxy-5-(1-methylheptyloxy)terephthalsäuren an der Grenzfläche 1-Phenyloctan/HOPG. Zwei Lamellenabstände sind zu beobachten. In den kurzen Abständen befindet sich die interdigitierte 2-Octyloxygruppe und den längeren die interdigitierte Eicosyloxygruppe.



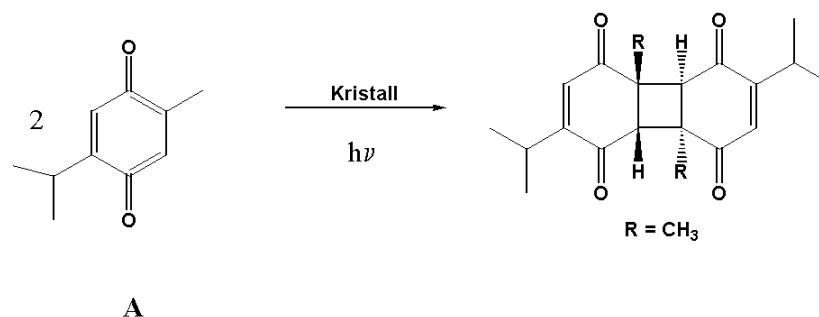
**Abb. 147** STM-Bild der 2D-Überstruktur von  $(C_8diaC_9O)TpA(OC_{10})$ -Molekülen.  $\Delta L_1$  ist der Abstand der Terephthalsäuren, in deren Bereich die Alkoxyketten mit der Diacetylengruppe interdigitieren, und  $\Delta L_2$  ist der Abstand, in der die kurzen Decyloxyketten interdigitieren.

Die Bestrahlung des Produktes bewirkte keine Reaktion, und das erhaltene STM-Bild zeigte die gleiche 2D-Kristallstruktur wie in Abbildung 147. Zwei mögliche Gründe könnten dieses Ergebnis erklären: Zum einen bietet die Anordnung der Diacetylene in der 2D-Überstruktur nicht die Voraussetzungen eine Photopolymerisation. Zum anderen erweist sich die Bestrahlung als zu schwach, so daß kein Strahl die überstehende Lösung durchdringt und die Monolage erreicht. Die zweite Möglichkeit scheint plausibler, da das gleiche Experiment in 3D eine Polymerisation im Pulver zeigt. *Meiners* bewies unter anderem eine isostrukturelle Organisation der 2D- und 3D-Überstrukturen der 2,5-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren. Um diese Vermutung zu bestätigen werden zur Zeit weitere STM-Untersuchungen durchgeführt, mit unterschiedlichen Bestrahlungsmethoden durchgeführt.

## **V.2. Dimerisierung von Zimtsäure als Isophthalsäure-Derivat**

Mit dem Wissen über die 2D und 3D-Selbstorganisation der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren, die eine Polymerisation von Diacetylenen im Feststoff ermöglicht, sollte eine Erweiterung der Photochemie durch eine Untersuchung über die Möglichkeit einer [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäure im Kristall einer mit Zimtsäure funktionalisierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren folgen.

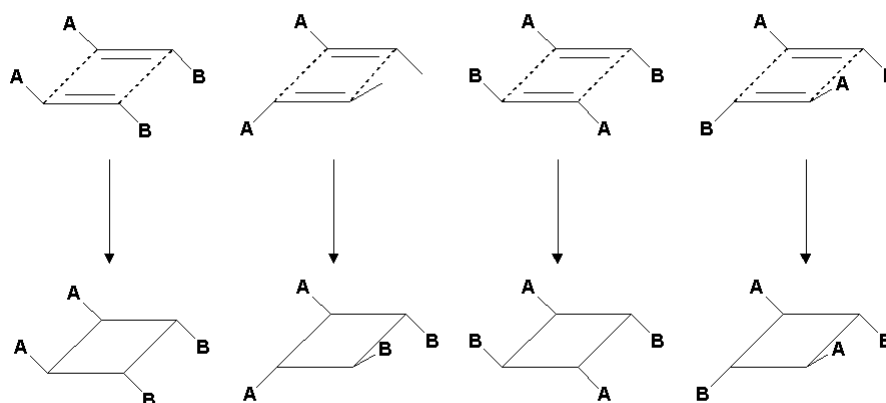
Reaktionen in organischen Festkörpern sind schon seit langem bekannt, insbesondere haben photochemische Umwandlungen eine lange Tradition<sup>[219]</sup>. Das erste Beispiel für eine intermolekulare [2+2]-Cycloaddition im organischen Festkörper, die Dimerisierung von Thymochinon **A**, wurde 1877 von *Liebermann* beschrieben (Abbildung 148)<sup>[219-221]</sup>. Mittlerweile dient die [2+2]-Cycloaddition in der präparativen organischen Chemie als bevorzugte Methode zum Aufbau von Vierringen<sup>[222-224]</sup>.



**Abb. 148** Dimerisierung von Thymochinon A, die erste photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition in organischen Festkörpern.

Nach der Entwicklung der Röntgenbeugungs-Strukturanalyse wurden mit den systematischen Arbeiten von *Schmidt* in den 60er Jahren die organischen Festkörperreaktionen ausführlich untersucht<sup>[225;226]</sup>. Durch Photoreaktionen kristalliner Olefine, insbesondere durch bimolekulare [2+2]-Cycloadditionen substituierter Acrylsäuren und Vinylketone ( $R_1-(CH=CH)_n-COR_2$ ), konnte eindeutig gezeigt werden, daß ein Zusammenhang zwischen der Anordnung der organischen Molekül im Kristall und den in ihnen stattfindenden Reaktionen besteht, die den Verlauf der Festkörperreaktion kontrolliert. Durch die Bestrahlung zerfielen die Kristalle zwar zu polykristallinem Material, die Reaktionsprodukte ließen sich aber nachträglich spektroskopisch bzw. naßchemisch charakterisieren und mit der Kristallstruktur der Edukte korrelieren<sup>[225]</sup>.

Bei der Betrachtung der Cycloaddition unsymmetrischer Olefine mit *trans*-Konfigurationen sind in Lösung neben photochemischen Abbau- und Nebenreaktionen wie z.B. Photoisomerisierungen theoretisch  $4^{n-1}$  verschiedene Anordnungen möglich, wenn n für die Zahl der miteinander reagierenden Moleküle steht<sup>[227]</sup>. Es können bei der Photoreaktion potentiell  $4^{n-1}$  verschiedene substituierte Cyclobutanderivate entstehen, die in Abbildung 149 zusammengefaßt sind.



**Abb. 149** Photochemisch induzierbare [2+2]-Cycloaddition von unsymmetrisch substituierten Olefinen. Es sind theoretisch  $4^{n-1}$  Kombinationsmöglichkeiten zum entsprechend substituierten Cyclobutan derivat möglich, wenn man die *cis-trans*-Isomerisierungen ausschließt.

Durch Kristallisation kann die relative Anordnung der Moleküle so fixiert werden, daß nur eine der  $4^{n-1}$  Möglichkeiten im Festkörper realisiert wird. Die Struktur des Monomerkristalls entscheidet, ob eine Reaktion stattfindet oder nicht, und bestimmt daher gegebenenfalls die Stereochemie des Reaktionsprodukts<sup>[228]</sup>. Der relativ rigide Kristallverbund verhindert drastische Veränderungen in der Molekülanordnung während der photochemischen Reaktion, so daß die relative Orientierung der Moleküle beibehalten wird. Wenn sich dann im einfachsten Fall diejenigen direkt benachbarten Moleküle genügend nahe kommen können, die sich in der richtigen Orientierung zueinander befinden, entsteht entsprechend nur eines der  $4^{n-1}$  möglichen Produkte. Folglich lassen sich aus der Geometrie der Kristallstruktur, also aus der kristallographischen Symmetrie der reagierenden Spezies, direkt die molekulare Symmetrie und Stereochemie der Produkte ableiten. Die Matrix muß allerdings eine gewisse Flexibilität besitzen, sonst können die reaktiven Zentren nicht den van-der-Waals-Abstand überwinden und sich zur Ausbildung einer kovalenten Bindung annähern<sup>[229]</sup>.

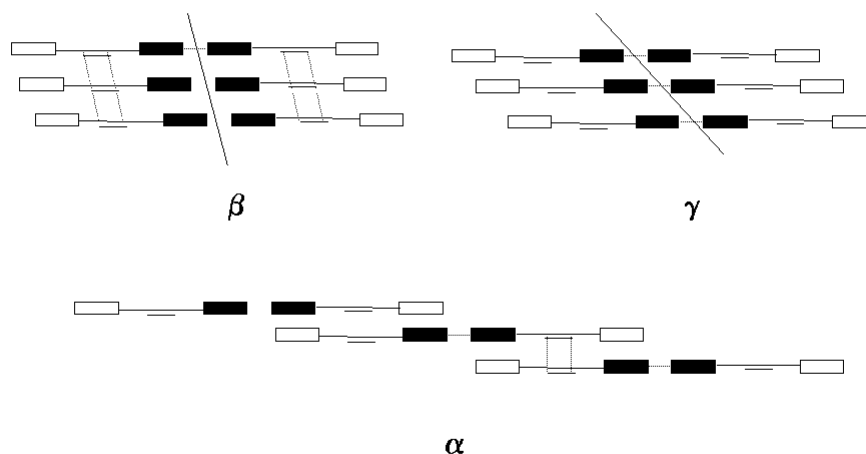
*Schmidt* konnte das topochemische Prinzip dahingehend neu formulieren, daß eine solche Festkörperreaktion mit einem Minimum atomarer oder molekularer Bewegungen abläuft<sup>[225;230;231]</sup>. Die Reaktivität wird demnach hauptsächlich durch die relativ festen

Abstände und geometrischen Orientierungen potentiell reaktiver Gruppen kontrolliert, die durch die Kristallstruktur vorgegeben sind. Daraus folgt, daß für jeden Reaktionstyp ein kritisches oberes Limit für solche Abstände existiert, oberhalb dessen keine Reaktion mehr stattfindet<sup>[230]</sup>. Für eine [2+2]-Cycloaddition im Festkörper beispielsweise sollten die Doppelbindungen idealerweise parallel zueinander sein und ihr Abstand je nach System einen bestimmten Maximalabstand nicht überschreiten. Für substituierte Zimtsäuren wurde diese Grenze bei 4.2 Å festgelegt, allerdings hauptsächlich deshalb, weil im Bereich zwischen 4.2 und 4.7 Å keine experimentellen Ergebnisse vorlagen<sup>[13]</sup>. Oberhalb dieses Bereichs erlaubt das Gitter keine genügende Annäherung der potentiell reaktiven Zentren, um eine Bindung zu bilden. Im engeren Sinne sind Festkörperreaktionen dann topochemisch, wenn Kristallstruktur und molekulare Symmetrie der Produkte direkt aus der perfekten Kristallstruktur des Edukts vorhergesagt werden können<sup>[232;233]</sup>.

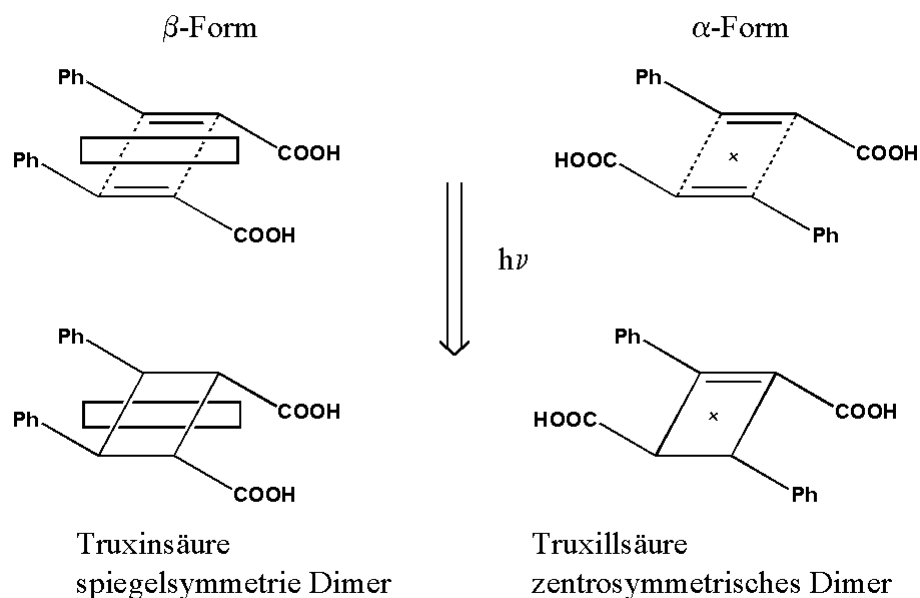
Die Dimerisierung der *trans*-Zimtsäuren in Abbildung 150 und 151 ist im Grunde schon seit über hundert Jahren bekannt. In Lösung lassen sich die meisten Zimtsäuren nicht dimerisieren, da der angeregte Zustand zu kurzlebig ist, als daß ein solches Molekül vor seiner Desaktivierung auf ein zweites Molekül treffen könnte. Statt dessen finden hauptsächlich *cis-trans*-Isomerisierungen statt<sup>[219;225;234-236]</sup>. Im Festkörper dagegen ist der Reaktionspartner je nach Polymorphie so fixiert, daß bei Bestrahlung eine Dimerisierung eintreten kann. Die Zimtsäuren kristallisieren im allgemeinen in drei verschiedenen polymorphen Formen, in denen jeweils zwei Zimtsäuremoleküle paarweise zentrosymmetrisch über ihre Carbonsäure-Gruppen durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind (Abbildung 150).

Die Paare sind parallel zueinander zu Stapeln geordnet. Die drei Strukturtypen unterscheiden sich allein darin, welchen Winkel die Stapelachse mit den Molekülebenen einnimmt<sup>[225]</sup>. Ausgehend vom  $\beta$ -Typ, in dem durch die Stapelung der kürzeste Doppelbindungsabstand zwischen *translationssymmetrischen* Molekülen entsteht, wird der beschriebene Winkel in der  $\gamma$ -Modifikation zu groß, um photostabil zu sein. Im  $\alpha$ -Typ sind die Paare im Stapel so weit gegeneinander verschoben, daß über Inversionszentren neue Kontakte zu benachbarten Zimtsäuremolekülen entstehen.

Bei Bestrahlung der  $\beta$ -Modifikation bilden sich entsprechend nur die spiegelsymmetrischen Dimere, die Truxinsäuren, während die  $\alpha$ -Form Truxillsäuren als zentrosymmetrische Dimere liefert (Abbildung 151)<sup>[237]</sup>. Zusammenfassend gesagt wird die kristallographische Symmetrie auf die molekulare Symmetrie der Produkte übertragen.

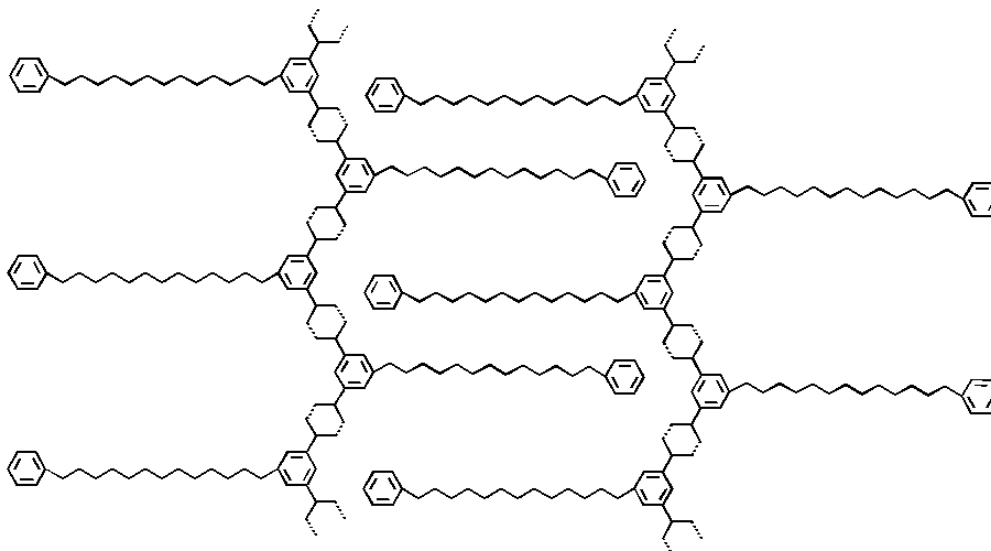


**Abb. 150** Schematische Molekülanordnung in den drei Polymorphen der Zimtsäure. Die schwarzen Kästchen symbolisieren die Carbonsäuregruppen, die über Inversionszentren (Kreuze) zwei Wasserstoffbrücken (Punkte) zwischen den Zimtsäuremolekülen ausbilden. Die weißen Kästchen stehen für die substituierte Phenylreste, die gestrichelten Linien deuten die kürzesten Doppelbindungskontakte an.



**Abb. 151** Das topochemische Prinzip der Dimerisierung der *trans*-Zimtsäure. Die Symmetrie in der Eduktanordnung wird auf die Produkte übertragen (links: angedeutete Spiegelebene, rechts: Inversionszentrum).

Moessner<sup>[65]</sup> beschreibt lamellare Kristallstrukturen am Beispiel der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure (**C<sub>n</sub>OIsA**) bestehend aus einer Alkoxykette mit mehr als 12 Einheiten. Es zeigt sich, daß auch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen wie z.B. eines Phenoxyrestes am Ende der Alkoxykette einer C<sub>n</sub>OIsA zu einer identischen Anordnung der Moleküle im Kristall führt (Abbildung 152).



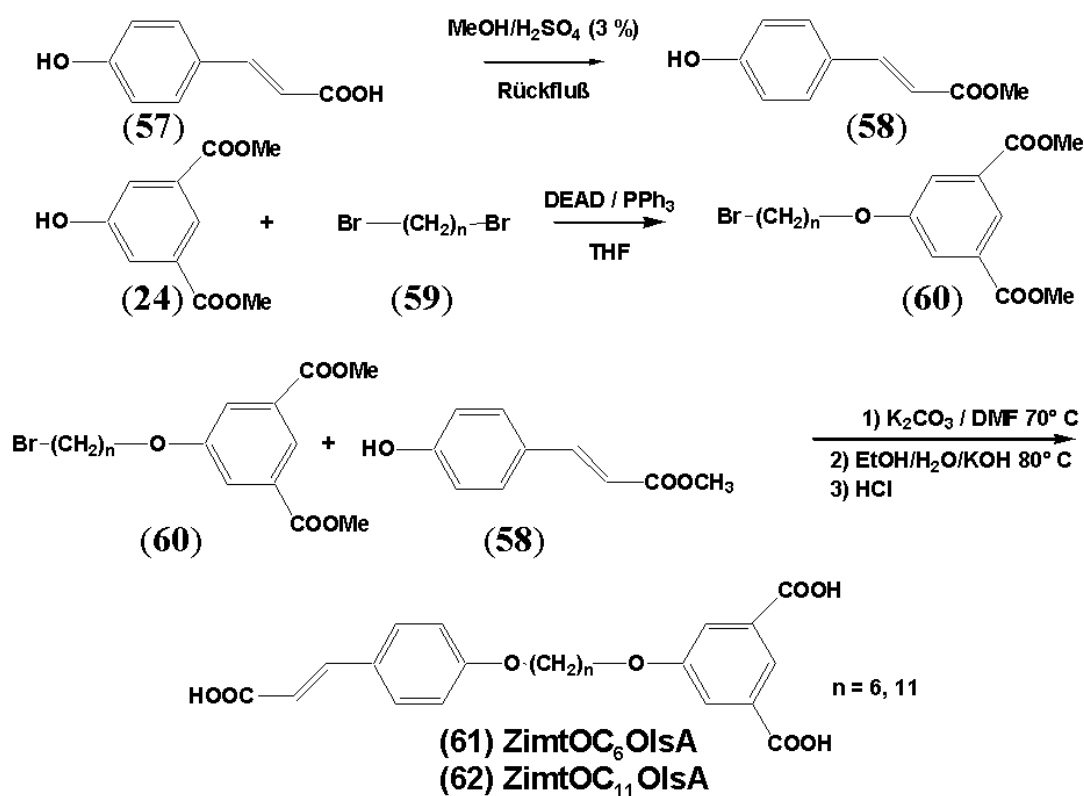
**Abb. 152** Kristallstruktur der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure mit einer Phenoxygruppe am Ende der Alkoxykette. Wie zu erkennen ist, befindet sich die Phenylgruppe neben den Isophthalsäuren.

In diesem Beispiel ist die Position der Phenoxygruppe neben der Isophthalsäurekette von besonderer Bedeutung. Betrachtet man anstelle der Phenoxygruppe die Zimtsäure, so kann angenommen werden, daß eine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Isophthalsäure und Zimtsäure zu keiner wesentlichen Änderung der Anordnung der Moleküle führt. Durch Überlagerung solcher lamellarer wasserstoffbrückengebundener Ebenen und durch hydrophile und hydrophobe Phasentrennung ergäbe sich die Möglichkeit, bei ähnlichem Packungsverhalten wie der von 5-(11-Phenoxy)undecyloxyisophthalsäure, daß zwei Zimtsäuren aus zwei lamellaren Ebenen sich derart anordnen, in der eine Photodimerisierung im Festkörper möglich wird. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde an das Ende der Alkoxyketten zweier 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren jeweils eine Zimtsäure eingeführt. Folgende Moleküle wurden synthetisiert: 5-{6-[4-(2-Methylcarboxy-vinyl)-phenoxy]hexyloxy}isophthalsäure (**ZimtOC<sub>6</sub>OIsA**) (**61**) und 5-{11-[4-(2-Methylcarboxy-

vinyl)-phenoxy]undecyloxy}isophthalsäure (**ZimtOC<sub>11</sub>OIsA**) (**62**). Eine Analyse der beiden Moleküle fand im Einkristall und im Feststoff als Pulver statt.

## Darstellung

Die Carbonsäure der *trans*-p-Hydroxyzimtsäure (**57**) wurde durch Veresterung zum Methyl ester geschützt. Für diesen Vorgang wurde die *trans*-p-Hydroxyzimtsäure in einer 3 %igen Schwefelsäure-Methanol-Lösung unter Rückfluß gekocht. Parallel wurde wie in Kapitel III eine Phenolkupplung nach Mitsunobu<sup>[166]</sup> zwischen  $\omega$ -Bromalkanol (**59**) und Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**24**) durchgeführt, um das erwünschte Dimethyl-5-( $\omega$ -bromalkoxy)isophthalat (**60**) herzustellen. Eine zweite Phenolkupplung zwischen dem aliphatischen Bromid von Dimethyl-5-( $\omega$ -bromalkoxy)isophthalat (**60**) und einer phenolischen Hydroxygruppe von Methyl-3-(4-Hydroxyphenyl)acrylat (**58**) wurde wie üblich mit Kaliumcarbonat in DMF vorgenommen (s. S. 35, Kapitel II). In der letzten Stufe erhielt man quantitativ die Endprodukte **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** (**61**) und **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** (**62**) nach Verseifung der jeweiligen Ester durch Rückfluß in einer wäßrigen Ethanol-Lösung mit Kaliumhydroxid und anschließendem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (Abbildung 153).



**Abb. 153** Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren, funktionalisiert mit einer Zimtsäuregruppe am Ende der Alkoxykette.

### V.2.1. Kristallstruktur der ZimtOC<sub>n</sub>OIsA

Die Darstellung eines Einkristalls aus der ZimtOC<sub>n</sub>OIsA war für  $n = 6$  als auch für  $n = 11$  nicht möglich. In Kapitel II wurde die Bildung von Mischkristallen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren mit aromatischen Diazinen (z.B. Pyrazin oder Pyrimidin) schon erwähnt. Diese Dibasen ordnen sich zwischen zwei Isophthalsäuren an und kokristallisieren somit auf intra- oder interlamellare Weise (Abbildung 154). Es liegt nahe, das gleiche Verhalten für die ZimtOC<sub>n</sub>OIsA und 1,3,5-Triazin zu erwarten (Abbildung 155).

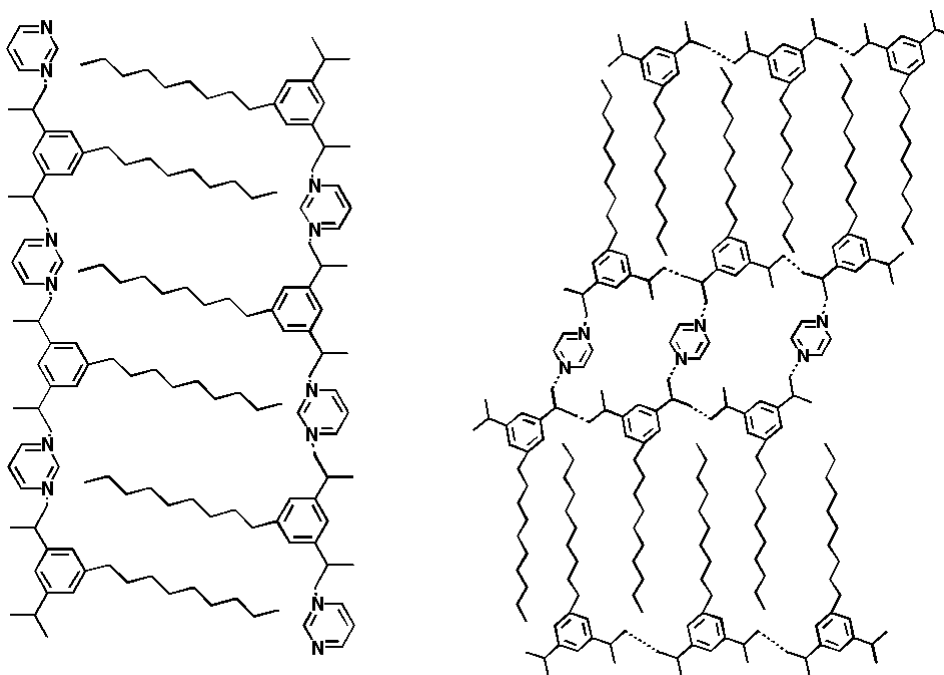


Abb. 154 Kristallstrukturen der Komplexe a) C<sub>n</sub>OIsA+Pyrimidin und b) C<sub>n</sub>OIsA+Pyrazin.

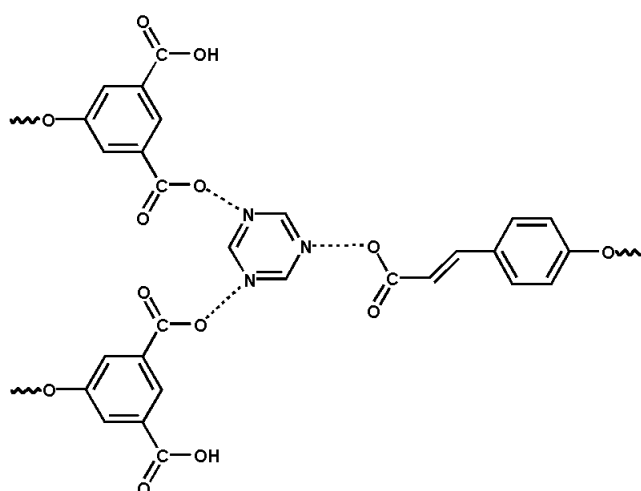
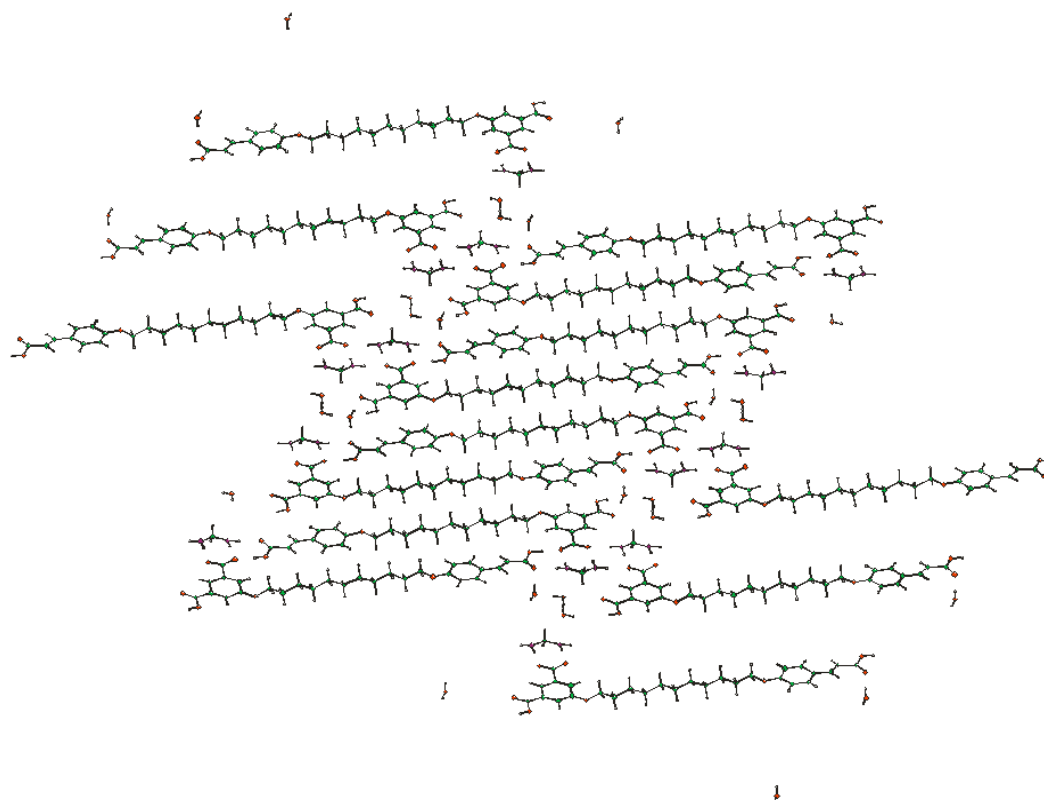


Abb. 155 Schematische Darstellung einer hypothetischen Kokristallisation des 1,3,5-Triazins mit ZimtOC<sub>n</sub>OIsA.

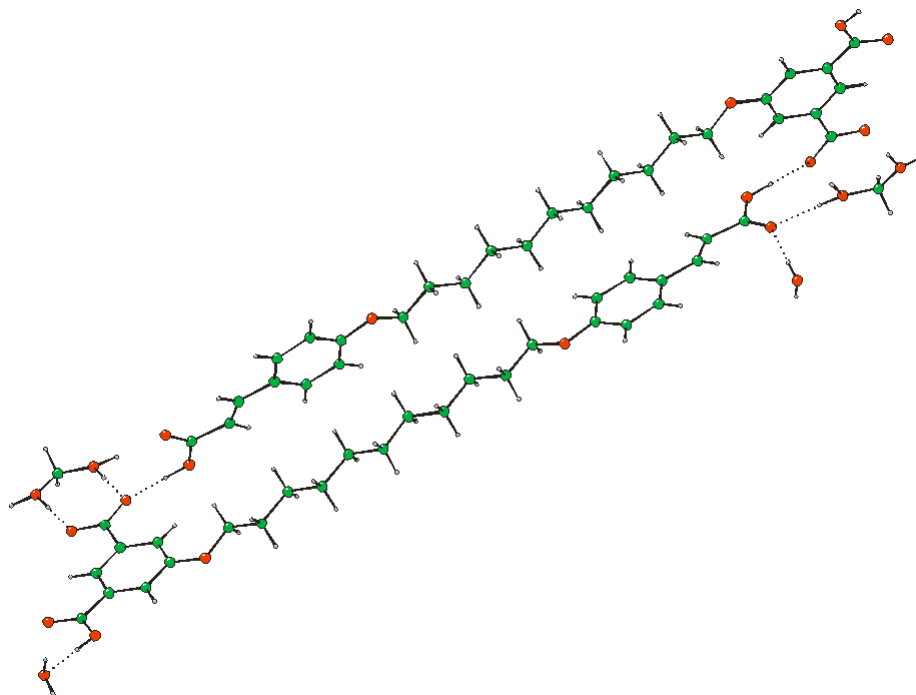
1,3,5-Triazin wurde in einem Verhältnis von 1:1 mit dem **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** in THF gelöst. Nach langsamem Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, die in der Röntgenbeugungsanalyse die in Abbildung 155 dargestellten Strukturen nachweisen. Die Zellparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt. Weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgelistet. Die Moleküle bilden eindeutig die erwünschte lamellare Struktur. Entgegen der Erwartungen entwickelt sich keine Cokristallisation mit dem 1,3,5-Triazin, sondern eine komplizierte, durch Wasserstoffbrücken dominierte Bindung zwischen Isophthalsäuren, Zimtsäuren eines Nachbarmoleküls, Wasser und einem unbekanntem Molekül mit drei Atomen. Anzeichen, einer Identifizierung der Atome, die das unbekannte Molekül bilden, lieferte die Röntgenbeugungsanalyse. Die ermittelten elektronischen Dichten deuten auf die Atome Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff hin (Abbildung 157).

<b>a</b>	21.7156(3)	$\gamma$	90	$\lambda \setminus^{\text{Diff.}}$	Mo <sup>KCCD</sup>	<b>R</b>	0.0753
<b>b</b>	5.3755(1)	<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	3011.4(3)	<b>T</b>	RT	<b>R<sub>w</sub></b>	0.0742
<b>c</b>	25.8255(5)	<b>Z</b>	4	<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /a		
<b><math>\beta</math></b>	92.669(1)	<b><math>\mu</math></b> [cm <sup>-1</sup> ]	0.914	<b>Beob. Reflexe</b>	3416		

**Tabelle 6** Kristallographische Daten der **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** + 1,3,5-Triazin.



**Abb. 156** Kristallstruktur der Cokristallisation von 1,3,5-Triazin und **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA**. Eine lamellare Anordnung der Moleküle wird ohne Triazin bestimmt. Gefunden wird als Cokristallat Wasser und ein Molekül bestehend aus drei Atomen, das in der Lage ist, mit den Isophthalsäuren Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.



**Abb. 157** Vergrößerte Darstellung der im Kristall bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Isophthalsäuren, Zimtsäure eines Nachbarmoleküls, Wasser und des aus drei Atomen bestehenden Moleküls.

Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren aller für diese Kristallisation verwendeten Substanzen und der erhaltenen Kristalle gibt Aufschluß über den Ursprung des unbekanntes Moleküls. Im Gegensatz zu den reinen 1,3,5-Triazinen und **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** konnte sowohl bei dem verwendeten 1,3,5-Triazin als auch bei den aufgelösten Kristallen ein zusätzliches Signal bei  $\delta = 162.6$  in deuteriertem THF beobachtet werden. In der EI-Massenspektrometrie wird neben den Fragmenten der bekannten Moleküle eine Substanz mit einer Masse  $m/z = 44.7$  identifiziert, die dem dreiatomigen Molekül zuzuordnen ist. Hierbei könnte es sich um Ameisensäure, Formamid oder Formamidin mit Massen zwischen 44 und 46 handeln. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR chemische Verschiebung von  $\delta = 162.6$  läßt als dreiatomiges Molekül das Formamidin mit dem Literaturwert von  $\delta = 163.1$  <sup>[238]</sup> vermuten ( $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS: Formamid  $\delta = 167.6$ , Ameisensäure  $\delta = 166.3$ ) <sup>[238]</sup>. Ergänzend hierzu zeigte *Grundmann* <sup>[239]</sup>, daß trotz hoher thermischer Stabilität der 1,3,5-Triazine, eine rasche Hydrolyse bei 25°C in Wasser auftritt. *Grundmann* wies in Anwesenheit von Ammoniumchlorid in Ethanol <sup>[240]</sup> die Bildung von Formamidin nach. Der Grund hierfür ist die geringe Resonanzenergie des Ringsystems, das dadurch von Nucleophilen leicht angegriffen werden kann. Die Untersuchungen *Grundmanns* führen zu der Schlußfolgerung, daß es sich bei der unbekanntes Substanz um das Formamidin, entstanden aus zersetztem 1,3,5-Triazin handelt.

In dieser Kristallstruktur befinden sich diejenigen Zimtsäuremoleküle räumlich am nächsten zu einander, die aus zwei übereinander liegenden wasserstoffbrückengebunden Strängen stammen. Sie sind in  $\beta$ -Form organisiert und aufgrund des zu großen Abstandes der Doppelbindungen von 5,38 Å ist eine photochemische [2+2]-Cycloaddition unmöglich.

Die [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäure dieses Einkristalls konnte mittels Röntgenbeugung nicht verfolgt werden. Zur Überprüfung, ob die reine **ZimtOC<sub>n</sub>OIsA** prinzipiell eine photochemische Reaktion zeigt, erfolgte die Bestrahlung des Pulvers direkt nach der Synthese (mikrokristallines Material) über einen Zeitraum von drei Tagen. Für diesen Vorgang wählte man eine Hg-Niederdrucklampe ( $\lambda = 253,2$  nm). Das Experiment konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (500 MHz) in einer deuterierten THF-Lösung bestätigt und verfolgt werden. Die Überstruktur der Moleküle blieb in diesem Versuch unbekannt. Im Spektrum der bestrahlten **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** wurden drei AB-Systeme im aromatischen und vinylicischen Bereich beobachtet (Abbildung 158). Die Signale D-E, C-F konnten auch bei der nicht bestrahlten **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** festgestellt werden. Die Signale D'-E' entstanden durch Bestrahlung. Die Zunahme der Signale D'-E' bzw. des cyclodimerisierten Produktes entspricht der Abnahme an Intensität von D-E in der Ausgangsverbindung. Das gleiche passiert mit den Signalen der Protonen an der Doppelbindung (C-F AB-System) und an der Methylgruppe CH<sub>2</sub>-O-Zimtsäure (Triplet H). Bei der photochemischen Reaktion entstehen Signale C'-F', die bei  $\delta = 4$  zu finden sind und zu den Protonen des entstandenen Cyclobutans gehören (Abbildung 159). Die [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäure verursacht ebenfalls eine Hochfeldverschiebung des AB-Systems der Protonen des Benzolrings und des Triplets des Methylensignal CH<sub>2</sub>-O-Zimtsäure.

Wie schon oben erwähnt, sind die Signale C' und F' den Protonen des Cyclobutans zuzuordnen. Das analytische Verfahren ermöglicht somit den Nachweis, daß der kristalline Zustand im Pulver der **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** die Bedingungen für eine [2+2]-Cycloaddition erfüllt.

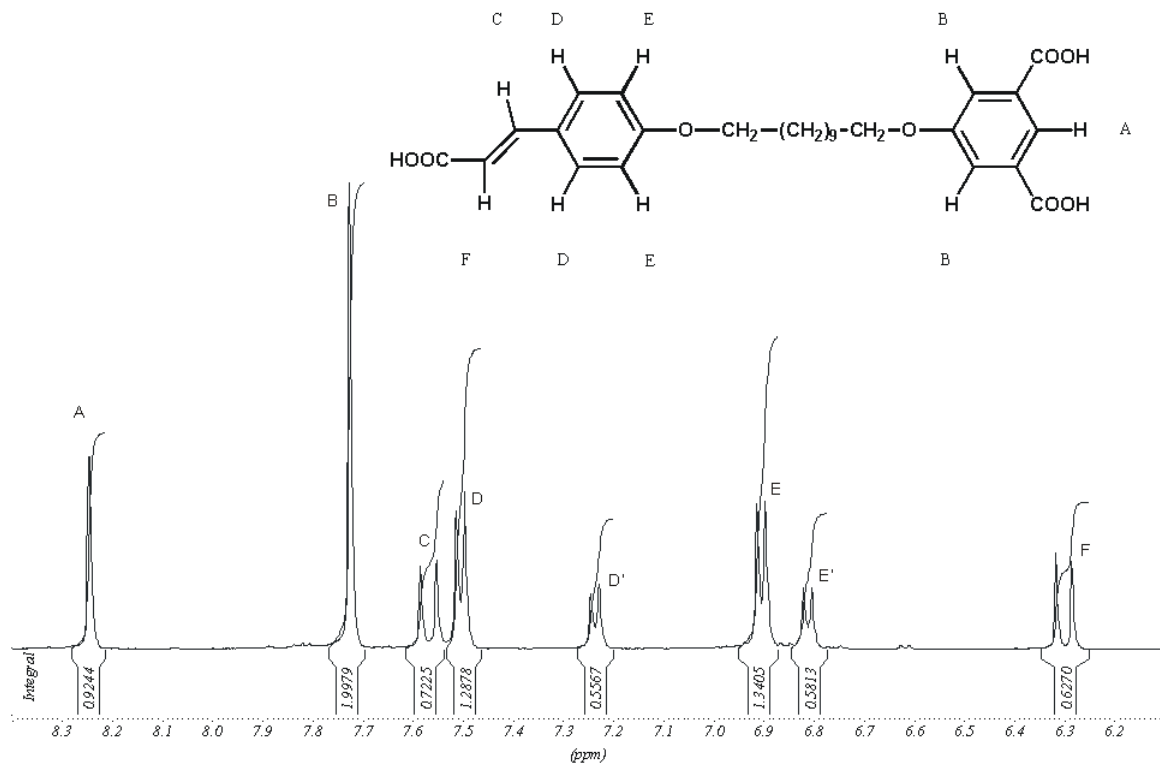


Abb. 158 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von ZimtC<sub>11</sub>OIsA nach der Bestrahlung im aromatischen Bereich

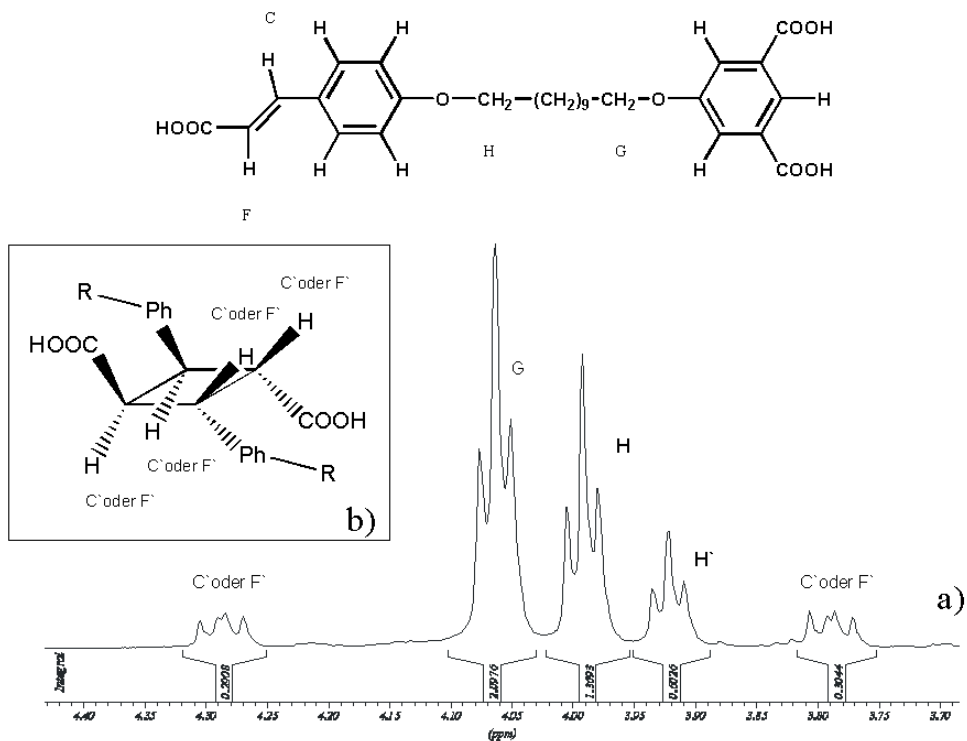
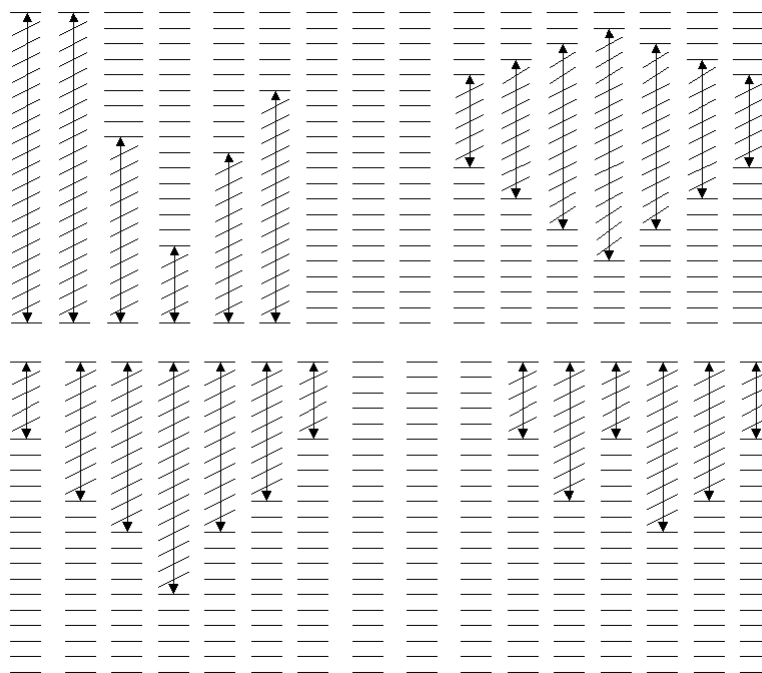


Abb. 159.a <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von ZimtC<sub>11</sub>OIsA nach der Bestrahlung, im Bereich in dem Protonensignale von (CH<sub>2</sub>-O) und Cyclobutanringe erscheinen.

Abb. 158.b Konformation des erhaltenen Cyclobutans (Truxillsäure)

Aus den Analysen der Kopplungsmuster der Protonen des Cyclobutans läßt sich eindeutig das Truxillsäure-Derivat als Cycloadditionsprodukt bestimmen. Bei der [2+2]-Cycloaddition des spiegelsymmetrischen Dimers (Truxinsäure) wären die jeweiligen Protonen am Cyclobutan chemisch äquivalent, d.h. im NMR-Spektrum würden diese Protonen wieder ein AB-Signal ergeben. In der Abbildung 159 wird hingegen ein doppeltes Dublett, jeweils für C' und F', beobachtet. Die Aufspaltung des F und C Protons zum doppelten Dublett wird durch die Kopplung von zwei Nachbarprotonen verursacht, die nicht identisch sind. Mit diesem Ergebnis erfolgt der Nachweis, daß das entstandene Dimer die Truxillsäure ist. Um ein solches Ergebnis zu erlangen, muß eine  $\alpha$ -förmige Organisation der Zimtsäure im Kristall bestehen (Abbildung 150). Die Ausbeuten dieser [2+2]-Cycloaddition liegen laut NMR-Analyse zwischen 25 und 30 %. Dieses Ergebnis hängt von verschiedenen Faktoren ab: Um beispielsweise einen homogenen Reaktionsverlauf zu erreichen, muß die Lichtverteilung im Kristall möglichst gleichmäßig sein, damit das Produkt ebenfalls gleichmäßig im Kristall gebildet werden kann. Die Festkörperreaktionen können aber auch mit einem heterogenen Mechanismus ablaufen, der in der Abbildung 160 gezeigt wird. In solchen Fällen beginnt die Reaktion mit der Keimbildung von Produktphasen meist an speziellen Gitterdefekten wie z.B. Oberflächen, Versetzungen oder Verunreinigungen, an denen die reagierenden Moleküle in besonders günstigen Abstandsbeziehungen gepackt vorliegen<sup>[241-243]</sup>. Die Reaktionen laufen mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche eines bereits gebildeten Nukleus ab als anderswo im Kristall, so daß Phasengrenzen zwischen Edukt- und Produktphase entstehen<sup>[244]</sup>. In unserem Experiment wurde das **ZimtOC<sub>11</sub>OIs**A Pulver keiner weiteren Bearbeitung wie z. B. Mörsern zur Erhöhung der Oberfläche der Kristalle unterzogen, sondern einfach auf eine Petrischale aufgetragen und bestrahlt. Trotz dieses einfachen Versuchsaufbaus wurde gemessen an der Komplexität der Reaktion im Festkörper eine relativ hohe Ausbeute erzielt.



**Abb. 160** Prinzip der heterogenen topochemischen Reaktionen, entweder durch Keimbildung (oben) oder an der Oberfläche (unten).

Bei der Durchführung eines identischen Experimentes mit **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** in Pulverform wurde keine [2+2]-Cycloaddition festgestellt. Die Kristallstruktur von **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** im Pulver besitzt demnach nicht die notwendigen Voraussetzungen, um eine lichtinduzierte Reaktion der Zimtsäure zu ermöglichen. Diese Unterschiede in der Kristallstruktur der beiden Homologen ist auch im Röntgenpulverdiffraktogramm zu beobachten. Aus den beiden Diffraktogrammen läßt sich die Schichtstruktur ableiten. Der [0,0,1]-Reflex, welcher der Breite von einer Schicht in der Schichtstruktur entspricht, ist bei der **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** kleiner als bei **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** (Abbildung 161). Dieser Unterschied kann durch die Annahme erklärt werden, daß sich **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** in einer -AAAA- Struktur organisiert, hingegen die **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** in einer -ABAB- Schichtstruktur anordnet. Damit wird als Wiederholungseinheit für **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** eine Schicht A und bei **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** eine Schicht AB vermutet. Da die Isophthalsäure- und Zimtsäure-Gruppen sehr hygroskopisch sind, sind sehr wahrscheinlich in den Kristallstrukturen von **ZimtOC<sub>n</sub>OIsA** Wassermoleküle enthalten. Das Phasenverhalten dieser Moleküle zeigt nur einen Phasenübergang, der einer Schmelz/Kristallisations-Umwandlung entspricht.

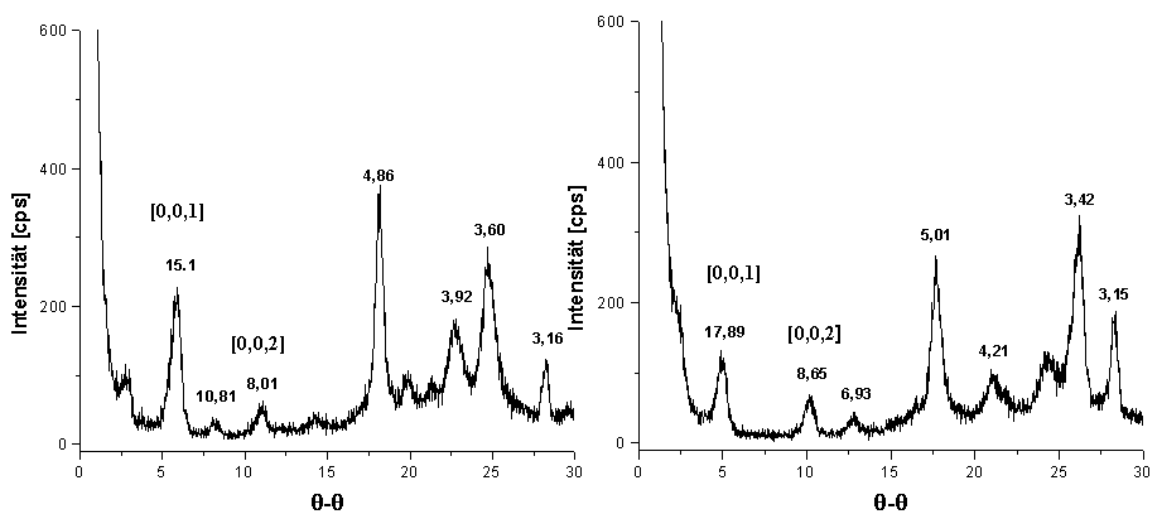
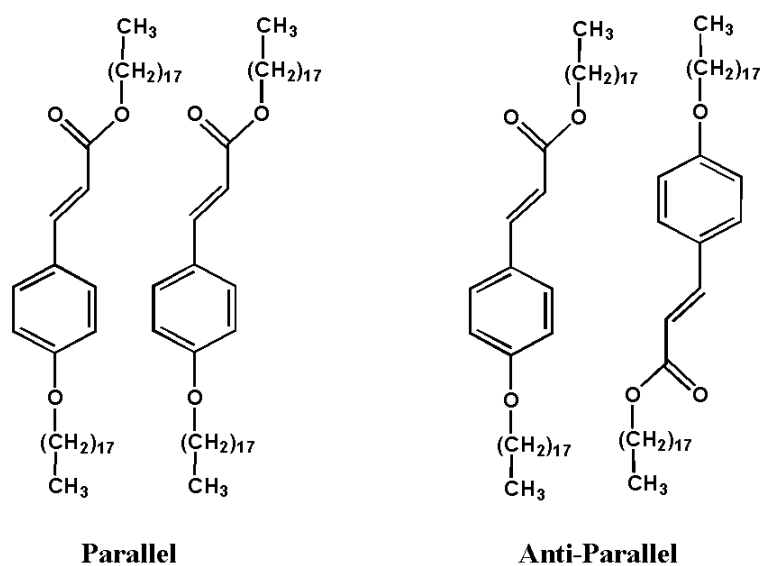


Abb. 161 Röntgenpulverdiffraktogramme von **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** und **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** bei Raumtemperatur. Die Werte über den Reflexen sind in Å.

### V.2.1 Überstruktur und [2+2]-Cycloaddition eines Zimtsäureester-Derivats in der Monolage

Eine photochemische Dimerisierung von **ZimtOC<sub>n</sub>OIsA**-Molekülen in der Monolage wurde nicht untersucht, ein Versuch wurde aber unternommen, mit einem Zimtsäureester-Derivat eine [2+2]-Cycloaddition auf der HOPG-Oberfläche des STM durchzuführen. Für diesen Versuch wurde das Octadecyl-3-(4-octadecyloxyphenyl)acrylat **C<sub>18</sub>OZimtOC<sub>18</sub>** (**64**) (Abbildung 163) synthetisiert. Die Wahl des **C<sub>18</sub>OZimtOC<sub>18</sub>** als Modellverbindung ist in den zwei parallel zur Achse der Zimtsäureester angeordneten Alkoxyketten begründet. Durch die Konformation des Moleküls bilden wahrscheinlich die **C<sub>18</sub>OZimtOC<sub>18</sub>**-Moleküle eine lamellare Überstruktur aus, ähnlich den **(C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>TpA**-Molekülen (Abbildung 143). Die Zimtsäureester ordnen sich wie die Terephthalsäuren nebeneinander an, und die Alkoxyketten von zwei benachbarten Zimtsäureester-Schichten interdigitieren vermutlich vollständig. Es stellt sich somit die Frage, ob die Möglichkeit einer Photodimerisierung bei einer solchen 2D-

Überstruktur besteht. Theoretisch gesehen, spielen verschiedene Faktoren dieser Topochemie entgegen. Einerseits gibt es keine bevorzugte Anordnung der Zimtsäureester in dieser 2D-Überstruktur, da das Molekül zwei gleiche Alkoxykettenlängen besitzt, können die Zimtsäureestern sich parallel oder antiparallel anordnen (Abbildung 163). Diese Irregularität der Zimtsäureester-Packung im 2D-Kristall verursacht eventuell einen zu großen Abstand der Doppelbindungen, um eine [2+2]-Cycloaddition zu ermöglichen. Andererseits liegen die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung eines Zimtsäureesters senkrecht zu Graphitoberfläche. Die Ursache dafür ist die Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen der Kohlenstoffe des Graphits, die  $sp^2$ -hybridisiert sind und ihre  $\pi$ -Orbitale orthogonal zu den Schichten ausrichten (Abbildung 25, Kapitel I). Durch diese Organisation der Doppelbindungen der Zimtsäureester ist eine Überlappung dieser Orbitale von zwei benachbarten Zimtsäureestern schwierig und ermöglicht nicht die erwünschte Cycloaddition. Trotz all dieser Schwierigkeiten wurden  $C_{18}OZimtOC_{18}$ -Moleküle mittels STM untersucht.



**Abb. 162** Zwei mögliche Konformationen der  $C_{18}OZimtOC_{18}$  in der Monolage

## Darstellung

Die Synthese von  $C_{18}OZimtOC_{18}$  (**64**) war in einer einzigen Stufe möglich. Durch eine übliche Claisen-Variante der Williamson-Ethersynthese<sup>[135]</sup> wurden gleichzeitig die Phenolkupplung und die Veresterung der *trans*-p-Hydroxycimtsäure (**57**) mit 1-Bromoctadecan (**63**) und Kaliumcarbonat in DMF durchgeführt.

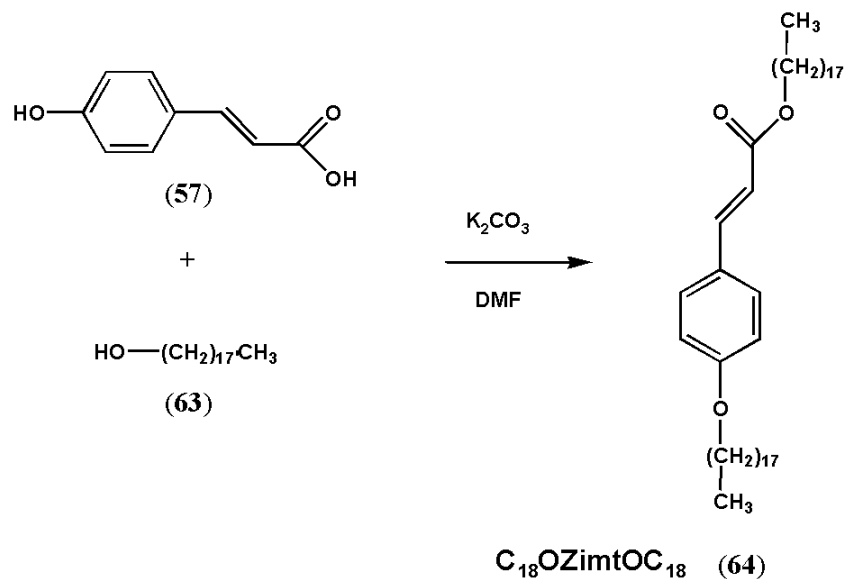
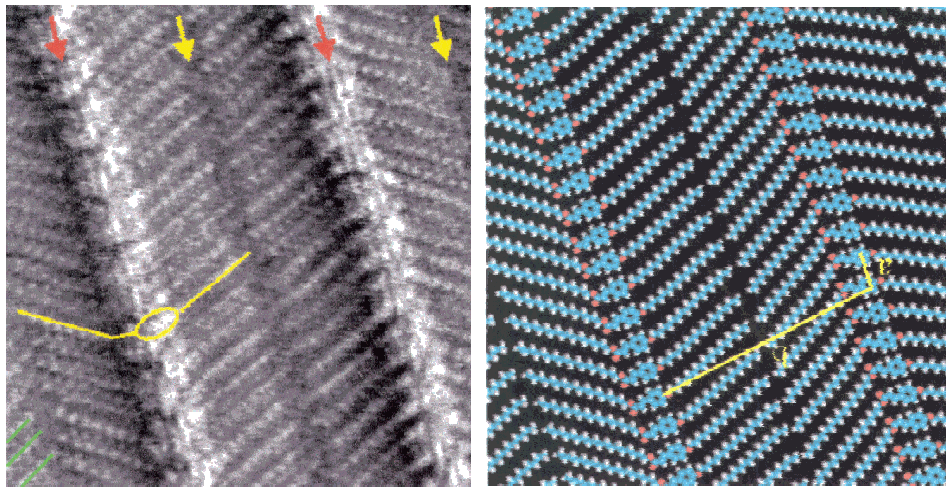
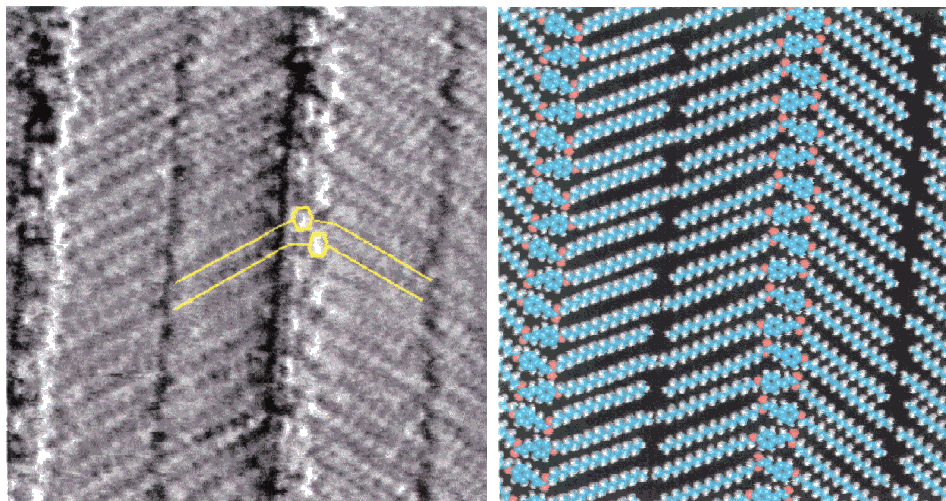


Abb. 163 Darstellung von  $\text{C}_{18}\text{OZimtOC}_{18}$ -Molekülen.

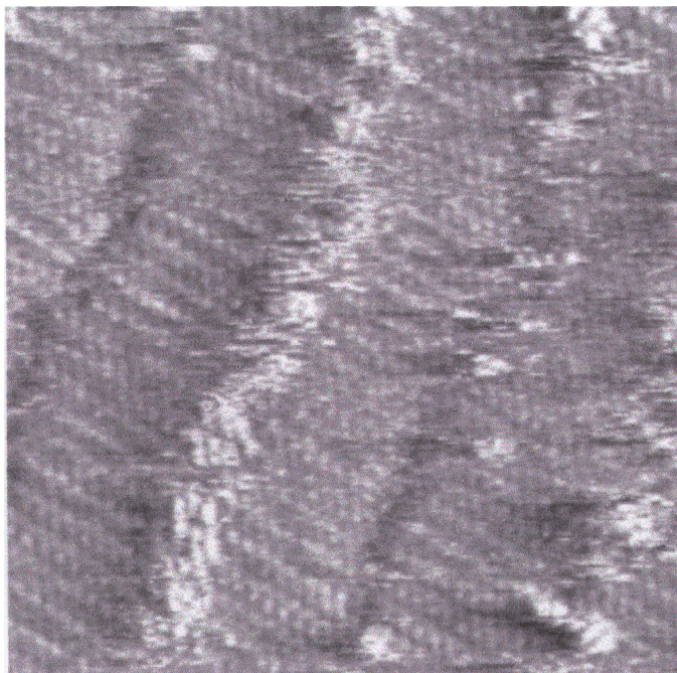
Bei der STM-Untersuchung von  $\text{C}_{18}\text{OZimtOC}_{18}$ , wurde der Zimtsäureester in 1-Octanol gelöst. Nach dem Auftragen eines Tropfen auf die HOPG-Oberfläche wurde ein STM-Bild bzw. eine  $\text{C}_{18}\text{OZimtOC}_{18}$ -Monolage sichtbar (Abbildung 164). Bei der Interpretation des STM-Bilds wird eine Organisation von Zimtsäureester und eine lamellare Struktur erkennbar, die aus Alkoxyketten aufgebaut werden. Die Alkoxyketten von zwei benachbarten  $\text{C}_{18}\text{OZimtOC}_{18}$ -Schichten interdigitieren nicht. In Abbildungen 164.a und 164.b lassen sich zwei Konformationen der  $\text{C}_{18}\text{OZimtOC}_{18}$ -Moleküle festlegen. In Abbildung 164 a sind die Zimtsäureester wahrscheinlich parallel und in Abbildung 164.b anti-parallel angeordnet. Diese Behauptungen sind zur Zeit nicht bestätigt, weitere Untersuchungen werden durchgeführt. Bei der Bestrahlung der Monolage mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) während eines Zeitraums von ein bis zwei Stunden änderte sich die Überstruktur der Zimtsäureester (Abbildung 165.a). Die Änderung könnte von einer *trans-cis*-Isomerisierung der Doppelbindung herrühren. Beim Rastern der Monolage wurde eine Instabilität der Überstruktur beobachtet. Bei einer Bestrahlungszeit der Monolage von 6 Tagen an der Grenzoberfläche zwischen 1-Octanol/HOPG zeigte das STM-Bild (Abbildung 166.a) nochmals ein komplett anderes Organisationsmuster. Anhand eines Modells, das die Anordnung der Moleküle wiedergibt (Abbildung 166), deutet sich an, daß eine topochemische [2+2]-Cycloaddition stattgefunden hat.



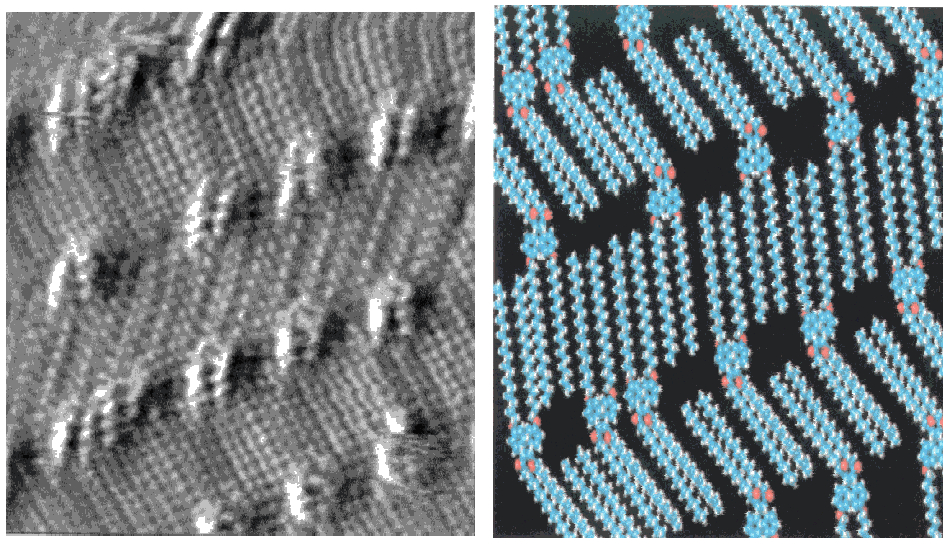
**Abb. 164.a** STM-Bild und Modell der Molekülanordnung: Eine der beiden Konformations-Anordnungen der  $C_{18}OZimtOC_{18}$ -Moleküle in der Monolage



**Abb. 164.b** STM-Bild und Modell der Molekülanordnung: Eine weitere Konformations-Anordnung der  $C_{18}OZimtOC_{18}$ -Moleküle in der Monolage.



**Abb. 165** STM-Bild der  $C_{18}OZimtOC_{18}$ -Moleküle in der Monolage, nach einer UV-Bestrahlung von 1-2 Stunden



**Abb. 166** STM-Bild und Modell der Molekülanordnung der  $C_{18}OZimtOC_{18}$ -Molekülen in der Monolage, nach einer UV-Bestrahlung von 6 Tagen, eine Dimerisierung der Zimtsäureester ist beobachtbar.

Eine plausible Erklärung, warum eine Dimerisation in diesem Fall möglich sein könnte, ist die folgende: Wahrscheinlich ist die Wechselwirkung des Zimtsäureesters mit dem Graphit in der Monolage nicht so stark, so daß eine partielle Desorption der Moleküle

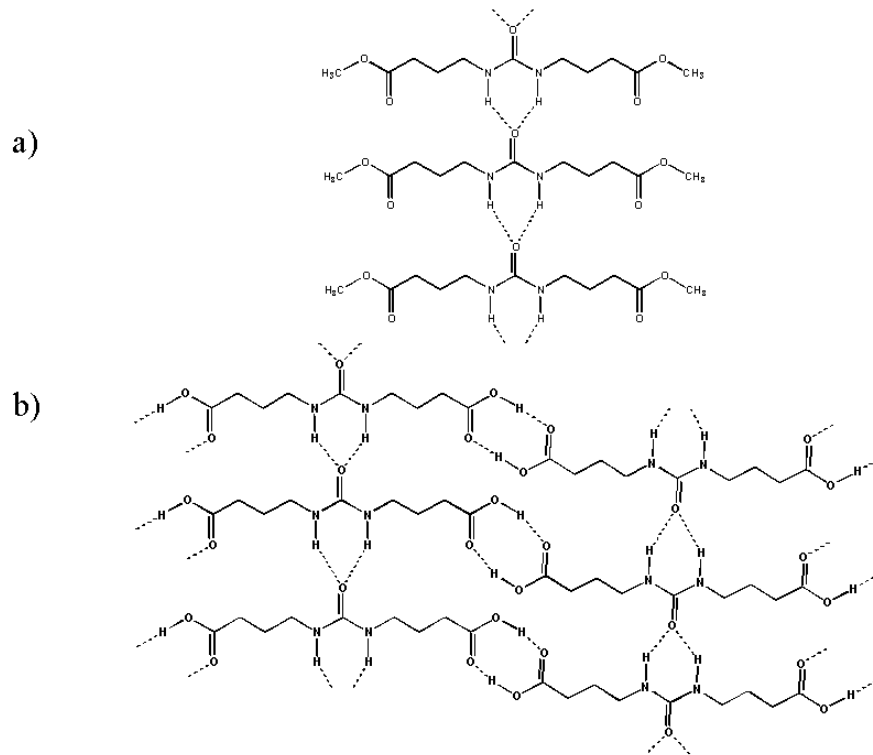
möglich ist. Diese Feststellung wird durch den Nachweis der Monolage in Abbildung 165 bestätigt. Aufgrund der Desorption überlappen die  $\pi$ -Orbitale der Doppelbindung, die ursprünglich mit dem Graphit wechselwirkten, mit den  $\pi$ -Orbitalen des Nachbarmoleküls und ermöglichen somit die Cycloaddition. Weitere Untersuchungen werden zur Zeit zur Klärung der Frage unternommen, ob die Bildung der Dimere in der Monolage oder in Lösung stattfindet und welche Konfiguration die erhaltenen Cyclobutane besitzen. Dafür werden zur Zeit Experimente mittels STM von Lösungen aus  $C_{18}OZimtOC_{18}$  in 1-Octanol durchgeführt, die bestrahlt wurden, oder von  $C_{18}OZimtOC_{18}$ , die bestrahlt wurden und dann in 1-Octanol aufgelöst worden sind.

### **V.3 Überstruktur der mit Amid funktionalisierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure im Kristall**

In den Kapiteln V.1. und V.2. wurde dargestellt, daß die supramolekulare Organisation der 5-n-Alkoxyisophthalsäuren und der 2,5-Di-n-alkoxyterephthalsäuren die Voraussetzungen haben, Reaktionen im Festkörper eingehen zu können. Bei der Funktionalisierung der Alkoxyketten mit einer reaktiven Gruppe wie Diacetylen oder Zimtsäure konnten die Moleküle im Kristall, ohne Zerstörung der vorgegebenen Überstruktur, durch Lichtinduzierung kovalent verbunden werden. Eine Erweiterung dieses Konzeptes bietet die Ausbildung einer nicht-kovalenten Bindung und ist damit im Sinne *Lehns*<sup>[12]</sup> und dessen Analogie über das Konzept der supramolekularen Chemie. Die Einführung einer Amidgruppe in die Alkoxykette der 5-n-Alkoxyisophthalsäure dient der Stabilisierung der bekannten interdigitierten lamellaren Schichtstruktur mit einer zusätzlichen Wasserstoffbrücke im Bereich der Alkoxykette.

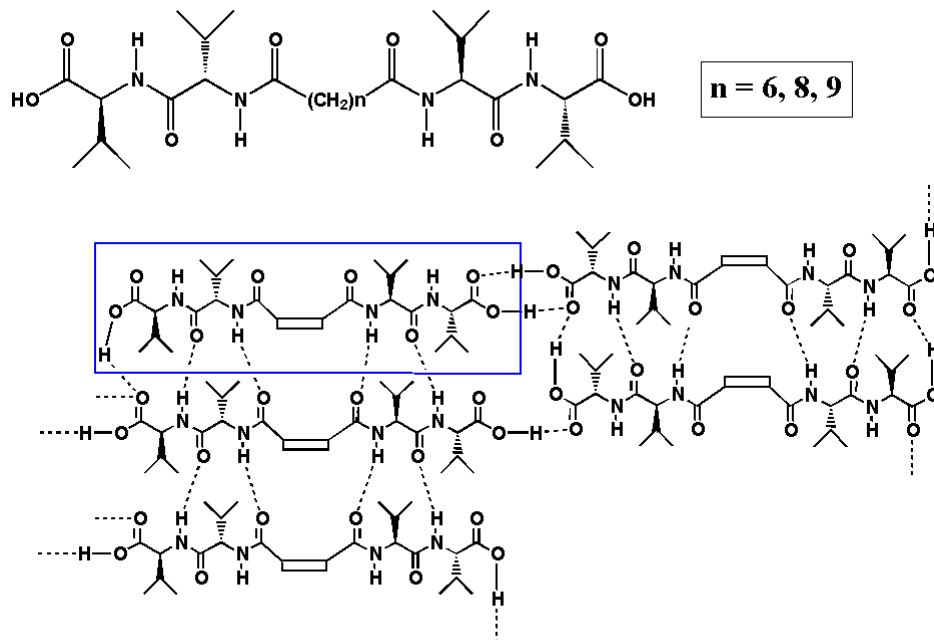
Amide sind wie Carbonsäuren funktionelle Gruppen, die fähig sind, gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Der Unterschied zwischen den beiden funktionellen Gruppen ist, daß im ersten Fall die Funktionalität sowohl am Ende (primäre Amidgruppe) als auch in der Mitte (sekundäre Amidgruppe) der Alkoxykette eingebracht werden kann. Im Gegensatz hierzu befindet sich eine Carbonsäuregruppe immer am Ende der Alkoxykette. Durch diese Eigenschaft bieten die Amidgruppen die Möglichkeit, in einen supramolekularen Baustein eingebracht zu werden. Mehrere Beispiele von Supramoleküle, die eine Amidgruppe enthalten, sind in der Einleitung dieser Arbeit aufgeführt (Seite 24). Die Aussage *Laughers*<sup>[245]</sup> über ein unverändertes Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster im

Harnstoffderivat auch bei einer zweiten wasserstoffbrückenbindenden Carbonsäuregruppe im Gitter ist im Sinne unserer Zielsetzung (Abbildung 167). Ein ähnliches System wurde von Shimizu<sup>[246]</sup> verwendet. Er beobachtete die Selbstorganisation des Dicarbonsäure L-Valyl-L-Valine Derivats in Fasern, die durch Ansäuern der respektiven Dicarboxylat L-Valyl-L-Valine Derivate in einer wäßrigen Lösung gebildet werden. Die Moleküle bilden durch Wasserstoffbrückenbindung der Amidgruppen eine Schichtstruktur, und durch das Ansäuern entstehen wiederum lateral ausgerichtete Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonsäure, die eine  $\beta$ -Schichtebene generieren (Abbildung 168). Der Grund dieses Bestehens wurde von Etter<sup>[41]</sup> in den sogenannten „Selektivitäts-Regeln“ für die Ausbildung von H-Brückenbindungen in Kristallen formuliert. Sie stellten dabei u.a. fest, daß sich H-Brückendonor-/akzeptor-Paare stets in der Reihenfolge der Acidität bzw. Basizität der im System vorhandenen Donor- und Akzeptorfunktionalitäten ausbilden. Diese Beobachtungen lösten die Motivation aus, eine 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure darzustellen, die eine Amidgruppe in der Mitte der Alkoxykette hat. Zur Realisierung wurde die 5-[(N-Heptanamid)hexyloxy]isophthalsäure (**AmidOIsA**) (**76**) synthetisiert, die eine Überstruktur ausbilden soll innerhalb der die Isophthalsäuren und Amidgruppen ihre eigenen Wasserstoffbrückenbindungsketten aufbauen können. Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen sowie 2D Überstrukturen, die mittels STM untersucht werden, sollten die erwünschte Organisation der Moleküle bestätigen. Die physikalische Änderung in der Überstruktur von **AmidOIsA**, im Vergleich zu der der **CnOIsA**, wurde mittels DSC-Analyse untersucht.



**Abb. 167.a** Das Diester-Harnstoff-Dicarboxylat-Derivat bildet eine Bidentat-H-Brückenbindungskette.

**Abb. 167.b** Die Bidentat-H-Brückenbindungskette bleibt bei der homologen Dicarbonsäure erhalten und bildet somit ein vernetztes zweidimensionales H-Brückenbindungsmuster.



**Abb. 168** Modell der Selbstorganisation innerhalb der Faser der Dicarbonsäure L-Valyl-L-Valine-Derivate. Die Amidgruppen bilden untereinander H-Brückenbindungen, die Carbonsäuren bilden H-Brückenbindungen inter- und intra-Schichtstruktur.

## Darstellung

Da in der Alkoxykette des Zielmoleküls eine Amidgruppe enthalten ist, wurden die Carbonsäuregruppen der Isophthalsäure nicht als Methylester, sondern mit Benzylgruppen geschützt. Diese Schutzgruppe hat den Vorteil, daß sie unter neutralen Bedingungen abgespaltet werden kann. Die Veresterung der 5-Hydroxyisophthalsäure (**24**) wurde durch eine Reaktion mit 0,45 äquivalentem Benzylbromid (**65**) und Kaliumcarbonat in DMF durchgeführt (Abbildung 169.a). Gleichzeitig wurde die Aminogruppe des 6-Amino-1-Hexanols (**67**) mit einer *tert.*-Butoxycarbonyl-Gruppe (**68**) geschützt (Abbildung 169.b). Anschließend wurde Alkoholgruppe dieses Moleküls tosyliert, indem das Edukt (**69**) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**70**) unter Zugabe von Pyridin in einer Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur zur Reaktion kam (Abbildung 169.c). Es folgte eine Phenolkupplung zwischen dem *p*-Toluolsulfonat-Derivat (**71**) und dem Dibenzyl-5-Hydroxyisophthalat (**66**). Diese Kupplung wurde, wie üblich, in DMF mittels  $K_2CO_3$  durchgeführt (Abbildung 169.d). Eine quantitative Rückgewinnung des Amins erfolgte, indem (**72**) in einer 3M HCl Essigsäureethylester bei Raumtemperatur gerührt wurde (Abbildung 169.e). Das erhaltene Amin-Derivat (**73**) wurde in Dioxan mit einer geringen Menge Pyridin versetzt und anschließend bei Raumtemperatur in Dioxan gelöstes Heptansäurechlorid (**75**) zugetropft. Die Lösung wurde in Eiswasser gegossen und mit verdünntem HCl angesäuert, es entstand das Amid-Derivat (**75**) als Niederschlag (Abbildung 169.f). Die Isophthalsäure wurde zum Erhalt des erwünschten Endproduktes (**76**) durch Auflösen des Dibenzyl5-[(N-Heptanamid)alkoxy]isophthalats (**75**) in einer Abs. Ethanol-THF-Lösung und unter Zugabe der gleichen Mengen an 10 %igem Palladium auf Aktivkohle und 1,4-Cyclohexadiene entschützt (Abbildung 169.g).

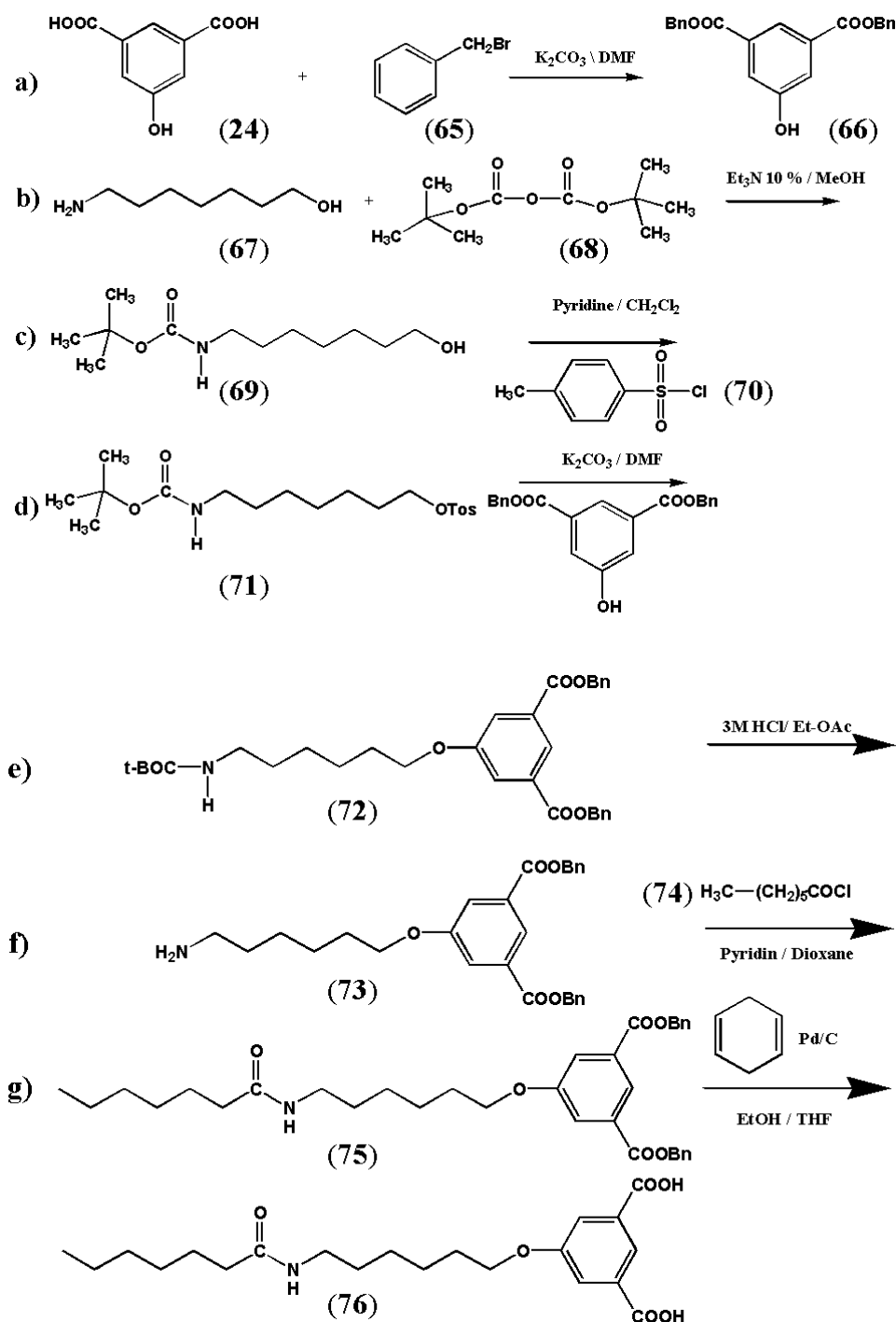


Abb. 169 Darstellung der 5-n-Alkoxyisophthalsäure mit einer Amidgruppe in der Mitte der Alkoxykette.

### V.3.1. Überstruktur der Amid funktionalisierten 5-n-Alkoxyisophthalsäure im Kristall

Zwei Verfahren wurden für die Züchtung der **AmidOIsA**-Einkristalle benutzt: Zum einen das langsame Verdampfen einer THF-Lösung und desweiteren die Kühlung einer

Dimethylsulfoxid-Lösung (**DMSO**). In beiden Fällen handelt sich es bei den erhaltenen Einkristallen um ein Cokristallisat aus **AmidOIsA** und Lösungsmittelmolekülen. Eine Einkristallstruktur, in der nur **AmidOIsA** Moleküle kristallisieren, konnte nicht erhalten werden.

### Kristall AmidOIsA-DMSO

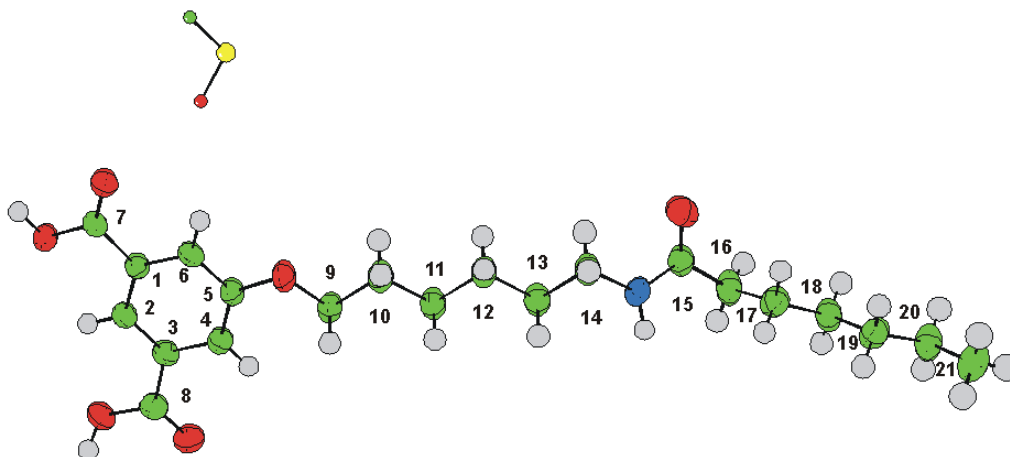
Die Einkristalle, die aus der **DMSO**-Lösung stammen, weisen ein triklinen Gitter auf. Die Elementarzelle entspricht der Raumgruppe P-1 und die Zellparameter sind in der Tabelle 7 aufgelistet. Weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgeführt.

	<b>AmidOIsA/DMSO</b>	<b>AmidOIsA/H<sub>2</sub>O</b>
<b>a</b>	30.321 (1)	7.5753 (3)
<b>b</b>	8.8902 (6)	9.5739 (3)
<b>c</b>	18.3297 (6)	17.2822 (9)
<b>α</b>	90	80.698 (2)
<b>β</b>	109.341 (3)	82.003 (2)
<b>γ</b>	90	69.285 (2)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	4662.1 (8)	1154.4 (1)
<b>Z</b>	8	2
<b>D<sub>x</sub> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.344	1.229
<b>μ [cm<sup>-1</sup>]</b>	1.738	0.849
<b>λ<sup>Diff.</sup></b>	Mo <sup>KCCD</sup>	Mo <sup>KCCD</sup>
<b>T [K]</b>	RT	RT
<b>Raumgruppe</b>	C2/c	P-1
<b>Zahl der Reflexe</b>	14337	5284
<b>Beobachtete Reflexe</b>	5937	2483
<b>R</b>	0.0533	0.0683
<b>R<sub>w</sub></b>	0.0541	0.0668

**Tabelle 7** Kristallographische Daten der **AmidOIsA**, links das Cokristall mit DMSO rechts mit Wasser

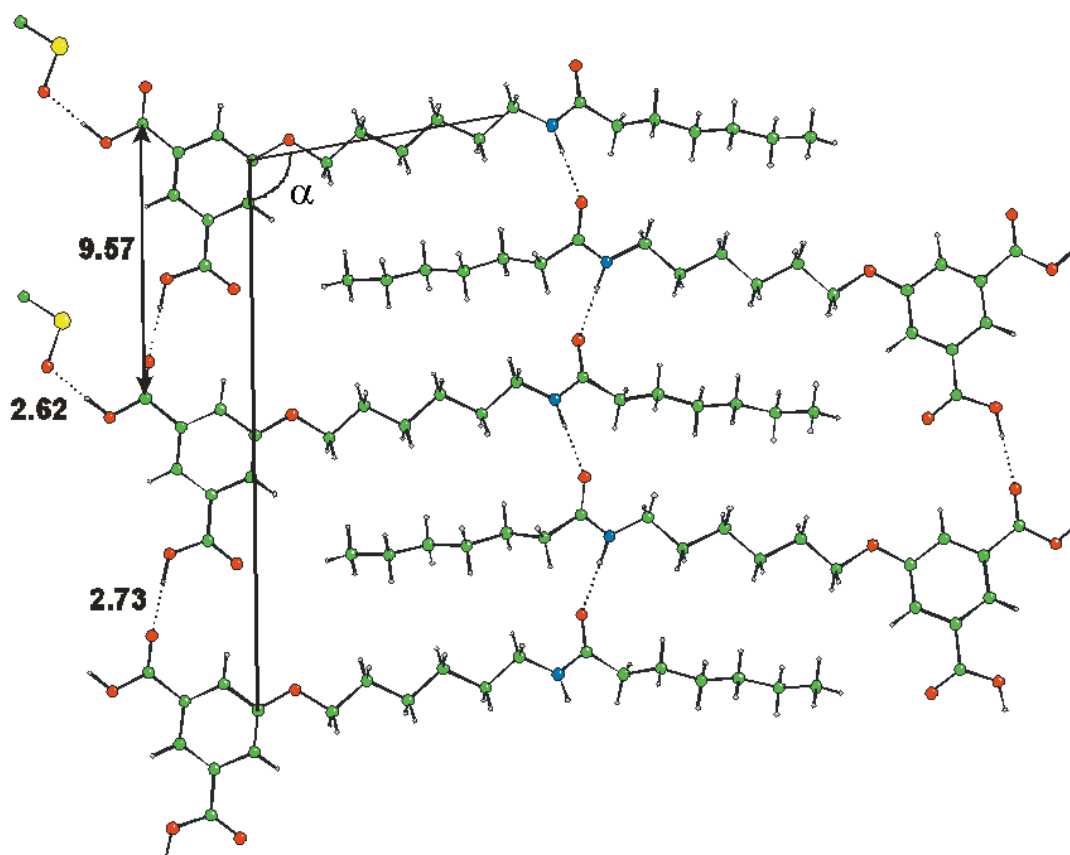
Die Konfiguration der **AmidOIsA** Moleküle im Kristall weist große Ähnlichkeit mit den **C<sub>n</sub>OIsA** auf (Abbildung 170). Die Carboxygruppen liegen mit dem Aromat in einer Ebene. Der Diederwinkel zwischen dem Aromat-Ring und der Alkoxykette (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>) beträgt 5° und liegt somit auch in dieser Ebene. Die Konformationen der Alkoxyketten an beiden Seiten der Amidgruppe sind perfekt *all-trans*. Die Kette bildet an der Amidgruppe einen Knick, dadurch beträgt der Winkel zwischen beiden Alkoxyketten 120.5°. **AmidOIsA**

kristallisiert als Solvat unter Einschluß von **DMSO**. Diese liegt auf der zweizähligen Drehachse der Elementarzelle ist damit fehlgeordnet und wird aus diesem Grund in Abbildung 170 als ein dreiatomiges Molekül dargestellt. Die Fehlordnung des Lösungsmittel-Moleküls wird im Verlauf dieses Kapitels ausführlicher diskutiert (s. S. 211).



**Abb. 170** Molekulare Struktur von **AmidOIsA** im Kristall.

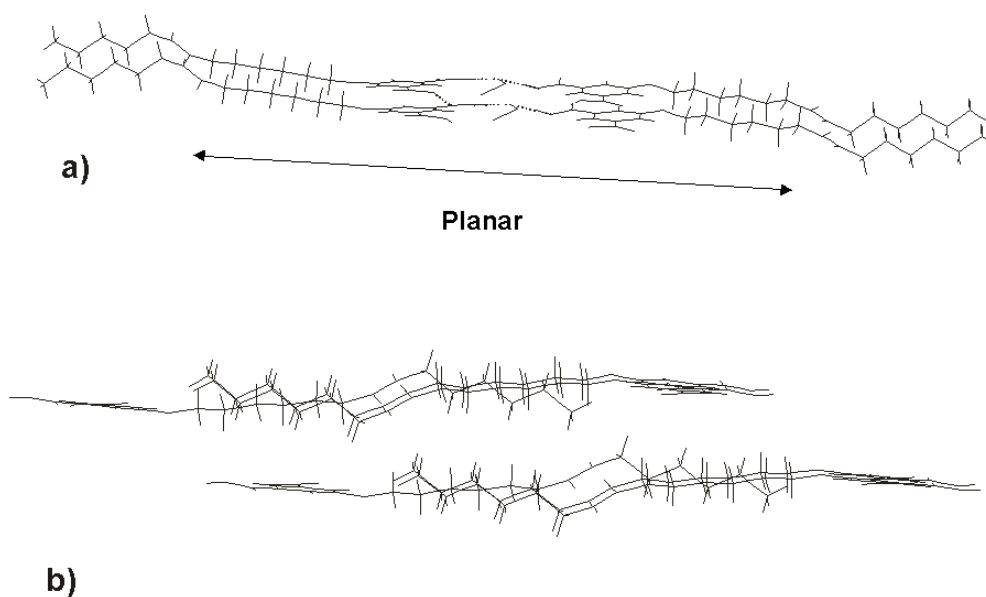
Die Kopfgruppen der Moleküle bilden nicht die übliche zig-zag-wasserstoffbrückengebundene Kette der **C<sub>n</sub>OIsA**. Die DMSO-Moleküle sind zwischen den Isophthalsäure-Ketten positioniert und somit an der Wasserstoffbrückenbindungskette beteiligt. In der Abbildung 171 ist das H-Brückenbindungsmuster in kettenförmiger Anordnung der Isophthalsäuren zu sehen. Die DMSO-Moleküle positionieren sich zwischen zwei dieser Isophthalsäureketten und bilden dadurch eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Carbonsäuren der **AmidOIsA**. Die Abstände der Sauerstoffatome von zwei aneinander gelagerten Isophthalsäuren und Isophthalsäure-DMSO betragen jeweils 2.73 Å und 2.62 Å. Der Abstand zwischen zwei kristallographisch identischen Säuremolekülen innerhalb eines wasserstoffbrückengebundenen Stranges (Identitätsperiode) beträgt dadurch nur 9.57 Å.



**Abb. 171** Darstellung von zwei wasserstoffbrückengebundenen Ketten der **AmidOIsA**, in der die Amidgruppen in der interdigitierten Anordnung eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Die Abstände sind in Å angegeben.

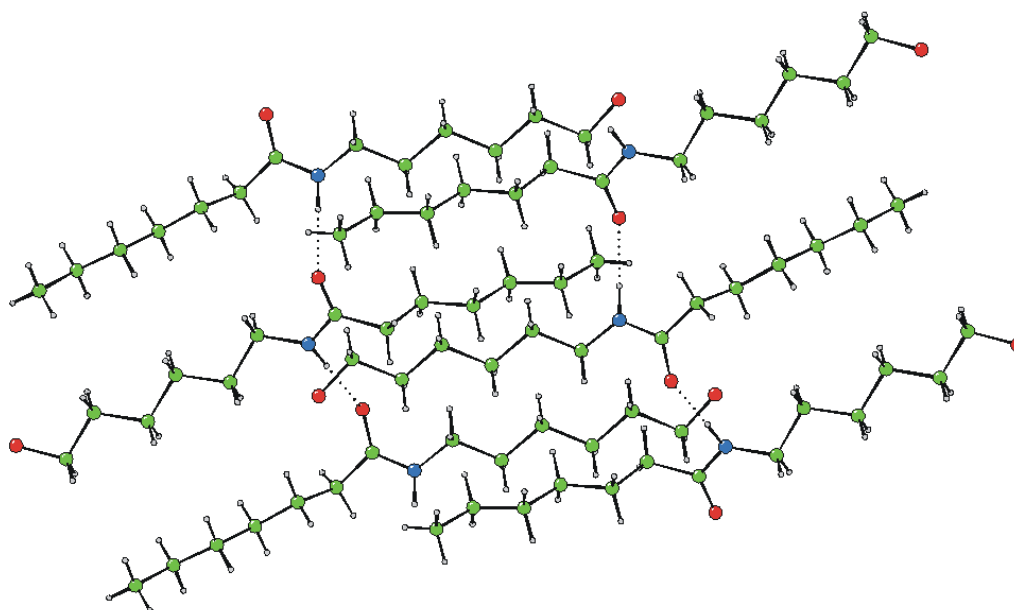
Die mit einer Amidgruppe funktionalisierten Alkoxyketten sind innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette alle in eine Richtung ausgerichtet und interdigitieren vollständig mit den Alkoxyketten der benachbarten wasserstoffbrückengebundenen Stränge (Abbildung 171). Der Winkel  $\alpha$  zwischen der Richtung der Isophthalsäure und der Hauptachse der *all-trans*-konfigurierten Alkoxykette vom Benzolring bis zum Stickstoff beträgt  $108.9^\circ$ . Die Anordnung der Seitenketten positioniert die Amidgruppen derart, daß sie fähig sind untereinander eine Wasserstoffbrückenbindung auszubilden. Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem Stickstoffatom von zwei nebeneinander gelagerten Amidgruppen beträgt  $2.85 \text{ \AA}$  und belegt die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den interdigitierten amid-funktionalisierten Alkoxyketten. Das Abknicken der Alkoxykette an der Amidgruppe verursacht eine Unterbrechung der linearen *all-trans*-Konformation. Demnach können die interdigitierten Alkoxyketten keine planare Struktur bilden. Abbildung 172.a zeigt die Organisation in zwei gegenüberliegenden wasserstoffbrückengebundenen Strängen. Die wasserstoffbrückengebundene Anordnung der Isophthalsäure-DMSO-Isophthalsäure-

Moleküle zeigt eine planare Organisation, in der sich die Alkoxykette bis zur Amidgruppe einordnet. Die letzten 6 Kohlenstoffatome der Alkoxykette nach der Amidgruppe liegen nicht mit den übrigen **AmidOIsA**-Molekülen in einer Ebene. Wie in Abbildung 172.a zu erkennen ist, zeigen diese letzten Alkoxykettensegmente, im Vergleich zur Aromatenebene innerhalb einer Schicht, alternierend nach oben und nach unten. Abbildung 172.b zeigt zwei sich direkt darüber befindende, interdigitierende und um eine halbe Moleküleinheit verschobene Stränge. Diese Verschiebung ermöglicht eine kompakte Organisation der interdigitierten Alkoxyketten in der dritten Dimension. Die sich nach der Amidgruppe befindenden Alkoxykettensegmente zweier übereinander interdigitierter Schichten können in dieser Anordnung eine gute Packung aufweisen. In der Abbildung 173 wird die Organisation der Alkoxyketten, bestehend aus zwei gestapelten interdigitierenden wasserstoffbrückengebundenen Schichten, ausführlich aufgezeigt.



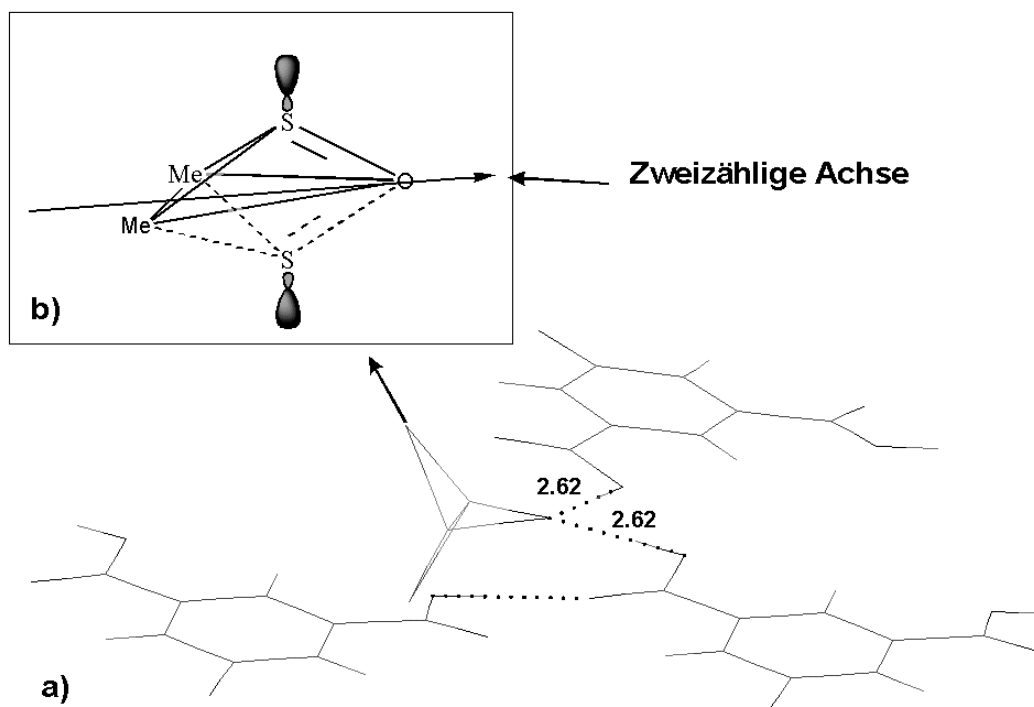
**Abb. 172.a** Organisation der wasserstoffbrückengebundenen Stränge, der **AmidOIsA**-Moleküle innerhalb einer Schicht.

**Abb. 172.b** Organisation von zwei direkt übereinander liegenden interdigitierten Schichten.



**Abb. 173** Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Alkoxyketten mit einer Amidgruppe, die aus zwei gestapelten Schichten stammt; lediglich die letzten 6 Kohlenstoffatome bilden untereinander eine Art Paraffinpackung.

In Abbildung 174.a wird das Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster zwischen den Isophthalsäuren und dem DMSO-Molekül dargestellt. Die DMSO-Moleküle ordnen sich im Kristall in zwei verschiedene Positionen von der Art eines Bildes und Spiegelbildes an. Zusätzlich zu dieser Fehlordnung befinden sich die DMSO-Moleküle auf der zweizähligen Drehachse der Elementarzelle. Die Auswertung der Röntgenbeugungsanalyse kann die einzelnen Positionen der DMSO-Moleküle im Kristall nicht differenzieren, sondern lediglich eine Auskunft über die Summe aller vorhandenen DMSO-Moleküle in der Gitterstruktur des Kristalls geben (Abbildung 174.b). In den Kristallstrukturen sind die DMSO-Moleküle als dreiatomige Moleküle dargestellt. Sie entsprechen der asymmetrischen Einheit des ausgewerteten fehlgeordneten DMSO-Moleküls das in Abbildung 174.b zu beobachten ist.



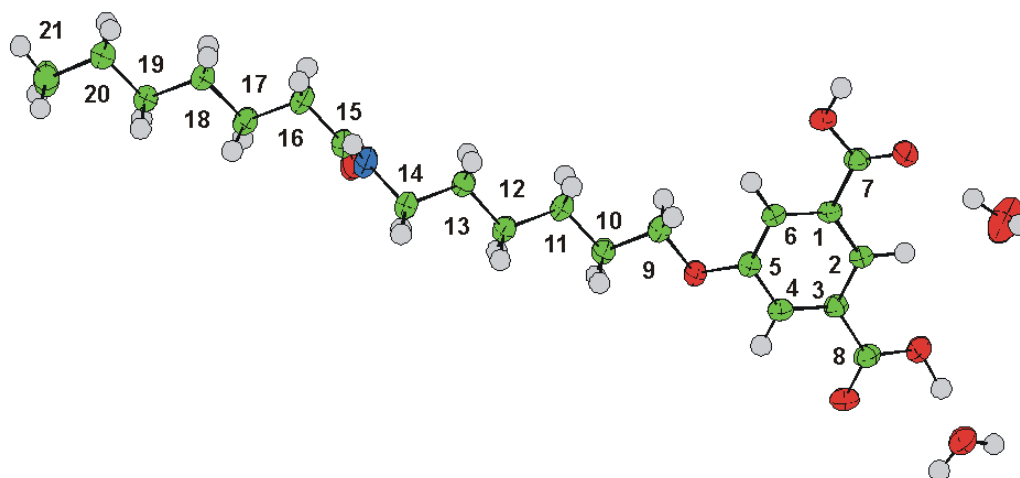
**Abb. 174.a** Wassstoffbrückenbindungsmuster der Isophthalsäuren und DMSO-Moleküle innerhalb einer Kette.

**Abb. 174.b** Die DMSO-Moleküle sind im Kristall umschrieben fehlgeordnet und befinden sich auf der zweizähligen Drehachse der Elementarzelle.

### Kristall AmidOIsA-H<sub>2</sub>O

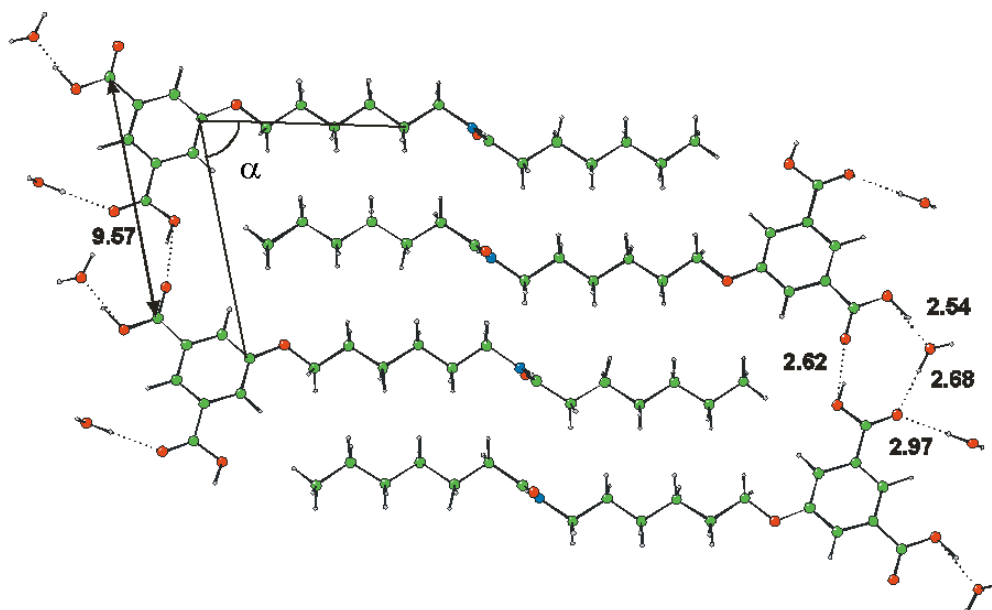
Es konnte weiterhin ein Einkristall von **AmidOIsA** aus einer THF-Lösung erhalten werden. Der erhaltene Einkristall ist eine Kristallisation von **AmidOIsA**-Molekülen unter Einschluß von Wasser. Das Kristallgitter ist triklin, die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, und die Raumgruppe ist P-1. Die Zellparameter sind in der Tabelle 7 aufgelistet, und weitere kristallographische Daten sind im Anhang aufgeführt.

Die Konformation des **AmidOIsA**-Moleküls in diesem Kristall ist in Abbildung 175 dargestellt und fast identisch mit der des im Vorfeld analysierten **AmidOIsA**-Moleküls. In diesem Fall sind die Alkoxykettensegmente im Bereich der Amidgruppe mit einem Diederwinkel von 174° ähnlich ausgerichtet, befinden sich jedoch auf unterschiedlichen Ebenen.



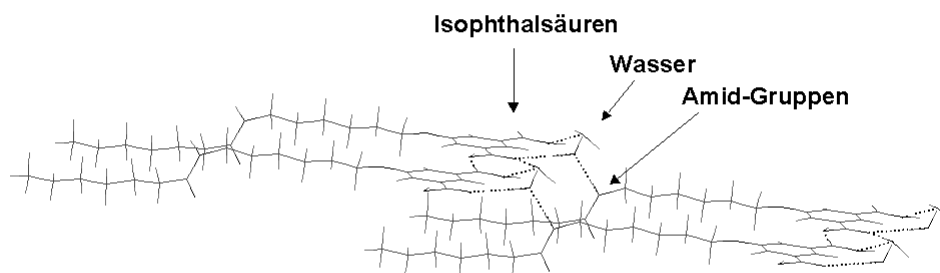
**Abb. 175** Konformation von **AmidOIsA** als Hydrat im Kristall.

Die Isophthalsäuren bilden in dieser Kristallstruktur keine übliche zig-zag-Wasserstoffbrückenbindungskette, sondern sind nebeneinander angeordnet und bilden zusätzlich eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Wasser-Molekülen aus. Dieses H-Brückenbindungsmuster ist in Abbildung 176 zu sehen. Die Abstände von zwei wasserstoffbrückengebundenen Sauerstoffatomen der Isophthalsäuren-Isophthalsäuren oder Wasser-Isophthalsäuren-Einheiten untereinander betragen jeweils 2,62 Å und 2,54 bis 2,97 Å. Die mit den Amidgruppen funktionalisierten Alkoxyketten liegen innerhalb einer wasserstoffbrückengebundenen Kette, vergleichbar mit dem Kristall von **AmidOIsA-DMSO**. In diesem Fall beträgt der Winkel  $\alpha$  zwischen der Richtung der wasserstoffbrückengebundenen Isophthalsäure und der Hauptachse des Alkoxykettensegmentes zwischen Benzolring und Stickstoff (C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>) 66,2°. Die Identitätsperiode in dieser Struktur beträgt 9,57 Å.



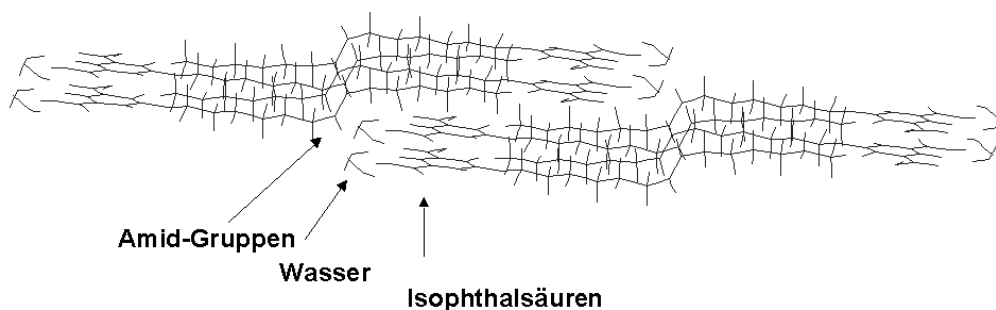
**Abb. 176** Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren und Wassermoleküle innerhalb eines Stranges.

Die funktionalisierten Alkoxyketten zweier benachbarter wasserstoffbrückengebundener Stränge interdigitieren ebenfalls vollständig. In der Abbildung 176 sind keine Wasserstoffbrückenbindungen unter Amidgruppen zu beobachten, wie es der Fall in der Kristallstruktur von **AmidOIsA**/DMSO war. Zur Klärung, mit welchen Segmenten die Wechselwirkungen entstehen, sollte die Stapelstruktur der wasserstoffbrückengebundenen Stränge analysiert werden. In der Abbildung 177 wird die Anordnung von zwei direkt übereinandergelagerten wasserstoffbrückengebundenen Strängen gezeigt. Die Wassermoleküle gehen nicht nur Wasserstoffbrückenbindungen mit den Isophthalsäuren ein, sondern auch mit den Amidgruppen des darunter liegenden **AmidOIsA** Stranges.



**Abb. 177** Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster zwischen den Isophthalsäure – Wasser – Amidgruppen innerhalb zweier übereinander liegender wasserstoffbrückengebundener Stränge.

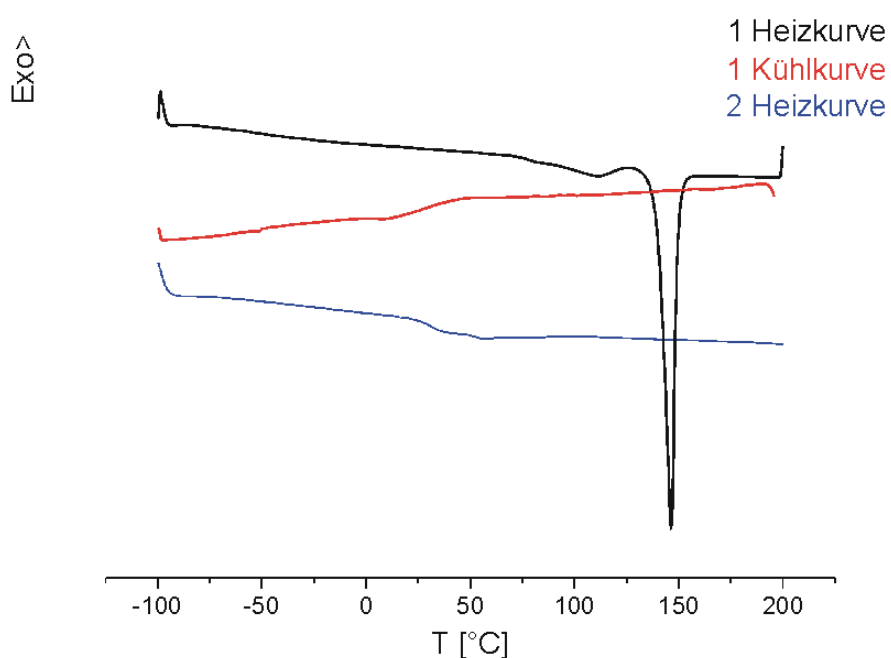
Durch eine derartige sukzessive Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Stränge und Interdigitation der amid funktionalisierten Alkoxyketten wird eine kompakte dreidimensionale Struktur erreicht (Abbildung 178).



**Abb. 178** Kristallstruktur der AmidOIsA-Moleküle unter Einschluß von Wassermoleküle

### V.3.2. Phasenverhalten von AmidOIsA

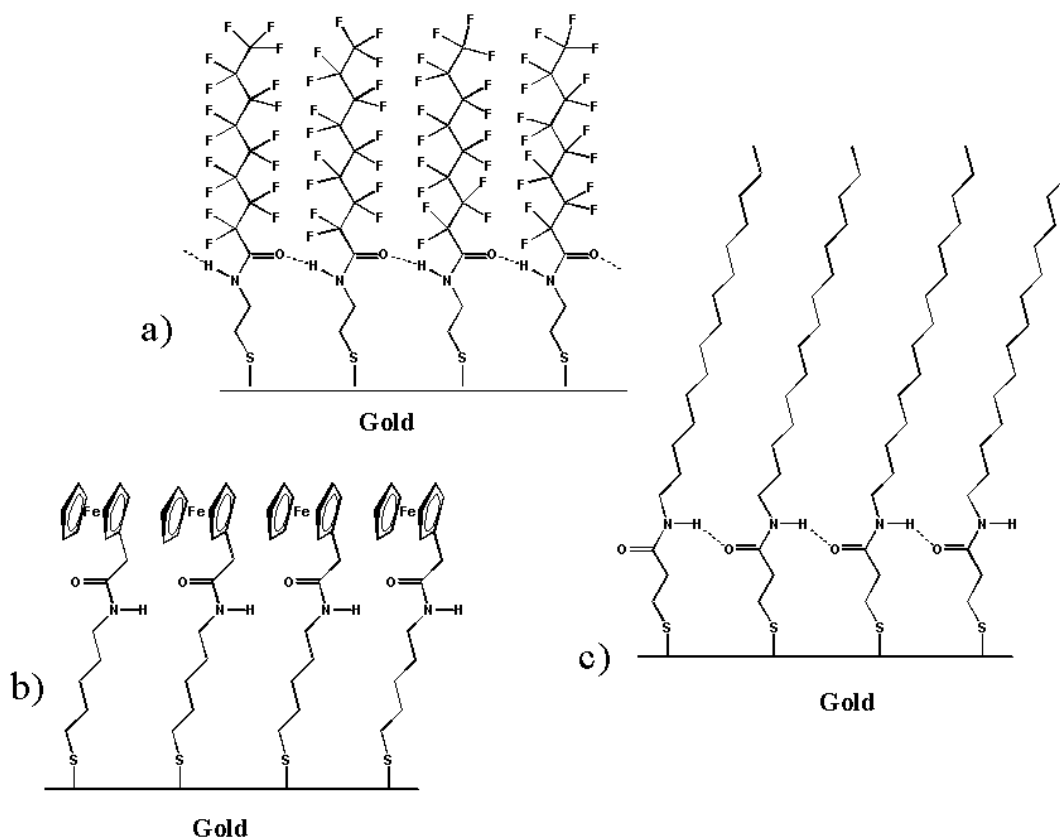
In der DSC-Analyse von **AmidOIsA** als Pulver zeigte die erste Heizkurve (Abbildung 179) ein Abdampfen von Wasser bei 100°C. Der Verlust des Wassers bewirkte einen instabilen Zustand der zurückgebliebenen kristallinen **AmidOIsA**-Moleküle, dadurch war in dieser Heizphase eine Schmelztemperatur schon bei 132,3°C zu beobachten. In der zweiten Heizkurve als auch in der ersten Kühlkurve, unterhalb der Zersetzungstemperatur von 220°C, war nur ein Übergang zweiter Ordnung bei 30°C zu sehen und keine Schmelze der Substanz ist mehr festzustellen. Im wasserfreien Zustand wiesen die **AmidOIsA**-Moleküle nur eine Glassübergangstemperatur auf. Die **C<sub>n</sub>OIsA**-Moleküle zeigten hingegen immer einen Schmelzpunkt in ihrem Phasenverhalten, z.B. betrug bei **C<sub>14</sub>OIsA**, mit gleicher Alkoxykettenlänge wie die **AmidOIsA**, der Schmelzpunkt in der zweiten Heizkurve 163.6°C. Mit diesem Unterschied im Phasenverhalten der **AmidOIsA**-Moleküle im Vergleich zu den **C<sub>n</sub>OIsA**-Molekülen erfolgte der Nachweis einer Erhöhung der Stabilität der lamellaren Überstruktur durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung in der Alkoxyketten.



**Abb. 179** DSC Kurve des **AmidOIsA** (Heizrate 10°C/min)

### V.3.3. Überstruktur der mit Amid funktionalisierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure in 2D-Kristallen

Die STM Studien am **AmidOIsA** wurden zusammen mit André *Guesquière*, an der Universität Leuven durchgeführt. Die Stabilisierung einer Monoschicht durch die Einführung einer Amidgruppe in eine Alkoxykette, sind in der Literatur bekannt. *Lenk* berichtete über die Synthese und die Selbstorganisation einer Monolage von semiperfluorierten Thiolen auf einer Goldoberfläche. Durch die Einführung einer Amidgruppe in die semiperfluorierte Kette wird die Monoschicht durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert (Abbildung 180.a<sup>[247]</sup>). *Whitesides* und *Nuzzo* berichteten über die Organisation von Alkanthiolen mit einer Amidgruppe in der  $\beta$ -Position des Thiols. Ihre Untersuchungen basierten auf dem Austauschprozeß von kurzen mit langen Alkanthiolen. Die Einführung der Amidgruppe in die kurzen Alkanthiole stabilisierte die Monolage derart, daß der Austausch mit den längeren Alkanthiolen vermindert und die thermische Desorption im Vakuum unterdrückt wird<sup>[248]</sup>. *Hutchison* untersuchte Monolagen auf Goldoberflächen von ähnlichen Amid-funktionalisierten Alkanthiolen mittels Röntgenbeugungs-Photoelektron-Spektroskopie und Reflexion-IR-Spektroskopie. Die Moleküle organisieren sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung der Amidgruppen zu einer hochgeordneten Schicht. Die 2D-Kristallstruktur fand als Prototyp zur Untersuchung von Elektron-Transfer Prozessen durch die Amidgruppen dieser Peptide Verwendung<sup>[249]</sup> (Abbildung 180.c). *Sabapathy* nutzte das gleiche Prinzip und funktionalisierte verschiedene amidgruppenhaltige Alkanthiole mit Ferrocen-Gruppen am Ende dieser Kette (Abbildung 181.b). Mit Hilfe der Cyclovoltametrie untersuchte er die elektrochemischen Eigenschaften dieser Adsorbat-Monoschichten<sup>[250]</sup>.

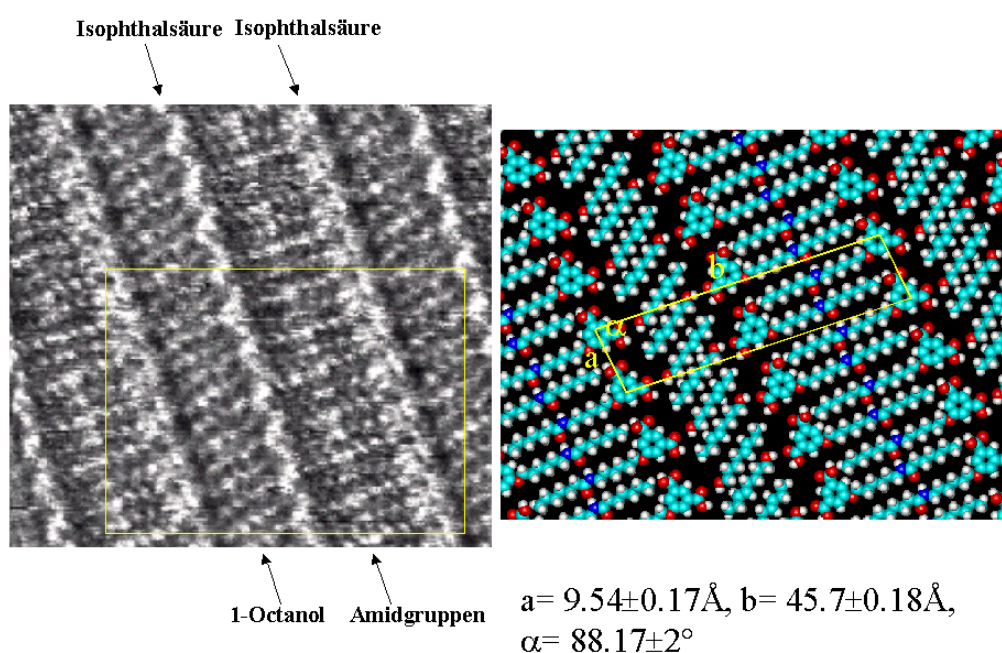


**Abb. 180** Verschiedene Beispiele aus der Literatur, in denen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Amidgruppe eine Stabilisierung der Monolage erfolgt.

Die Stabilisierungen von Monoschichten durch wasserstoffbrückengebundene Amidgruppen auf Oberflächen erfolgt immer mit Molekülen, deren Organisation senkrecht zum Substrat ist. Moleküle, die flach auf der Oberfläche adsorbieren, wurden bisher noch keinen Untersuchungen unterzogen. Lediglich amid funktionalisierte Moleküle wurden mittels STM visualisiert. Flynn<sup>[251]</sup> untersuchte Monolagen von langkettigen Alkanen auf HOPG-Oberflächen, die am Enden verschiedenartige funktionelle Gruppe besitzen, unter anderem ein Octadecanamid. Sie bilden eine lamellare 2D-Überstruktur mit einer „Kopf-Kopf“-Orientierung der Moleküle, d.h. zwei aneinander grenzende Lamellen richten ihre Amidgruppen gegen einander aus und bilden eine Wasserstoffbrückenbindung. Die Alkylketten zweier angrenzender Lamellen in dieser Monolage sind nicht verzahnt<sup>[251]</sup>. Takeuchi beobachtete ein derartiges Organisationsmuster bei der STM-Untersuchung von Stearylamid auf einer HOPG-Oberfläche<sup>[252]</sup>. 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren bilden hochgeordnete Adsorbat-Monoschichten in Form von interdigitierten lamellaren Strukturen auf Graphitoberflächen. Auf die Fragestellung, ob diese 2D-Überstruktur möglicherweise mit

einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungskette der Amidgruppen bei der Anordnung von **AmidOIsA** Molekülen stabilisiert werden kann, wird im folgenden eingegangen.

Die in 1-Octanol gelösten **AmidOIsA** bilden an der Grenzfläche zwischen HOPG und der darüberliegenden Lösung eine Adsorbat-Monolage, die mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie in submolekularer Auflösung visualisiert werden kann (Abbildung 181). Die Überstruktur der Monoschicht besteht aus einer alternierenden Folge von Lamellen zweier unterschiedlicher Breiten, von denen die Breitere den Säuremolekülen, die schmalere dem 1-Octanol zugeordnet werden kann. Auch hier, wie bereits bei den STM-Bildern von **C<sub>n</sub>OIsA**<sup>[65]</sup>, **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und anderen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten gezeigt wurde, ist eine Codasorbat-Monoschicht mit dem Solvat entstanden. In der Mitte jeder interdigitierten Alkoxykettenschicht der Säuremoleküle, ist eindeutig eine lineare Anordnung von helleren Flecken zu erkennen. Sie entspricht den wasserstoffbrückengebundenen Amidgruppen. Die 2D-Überstruktur der **AmidOIsA** ist im Vergleich zu den **C<sub>n</sub>OIsA** unverändert. Die interdigitierten Alkoxyketten bieten den jeweiligen Amidgruppen weiterhin die Möglichkeit, eine Wasserstoffbrückenbindungskette zu bilden. Neben dem STM-Bild (Abbildung 181) wird ein Kalottenmodell der Monoschicht gezeigt, das in Übereinstimmung mit der Elementarzelle der STM-Abbildung erstellt wurde. Die Parameter der Elementarzelle aus zwei **AmidOIsA** und zwei 1-Octanol Molekülen haben Ähnlichkeit mit den **C<sub>n</sub>OIsA** (Tabelle 8). Die Identitätsperiode *a* beträgt z.B.  $9.54 \pm 0.017 \text{ \AA}$ , die der **C<sub>18</sub>OIsA**  $9.50 \pm 0.12 \text{ \AA}$ , und dies beweist ein gleiches Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren in der Überstruktur der **AmidOIsA**, analog der **C<sub>n</sub>OIsA**. Ein Stabilitätsvergleich der Monolage des **AmidOIsAs** mit einer der **C<sub>n</sub>OIsA** ist nicht vorhanden. Zur Überprüfung dieser Eigenschaft können z.B. die HOPG-Oberflächen erhitzt und die jeweilige Schmelztemperatur der Adsorbat-Monolage gemessen werden (2D-Schmelzpunktgerät). Eine andere Alternative wäre das Aufbringen einer Lösung, bestehend aus einer Mischung von **AmidOIsA** und **C<sub>n</sub>OIsA**, auf die HOPG-Oberfläche. Beim Auftragen dieser Lösung ist die Monolage sehr wahrscheinlich aus einer Mischung von **AmidOIsA**- und **C<sub>n</sub>OIsA**-Molekülen, wie im Fall der **CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA** und **C<sub>16</sub>OIsA**, gebildet (s.S.125, Kapitel III). Da die Moleküle in der Monolage im Gleichgewicht mit denen in der Lösung stehen, wird im Laufe der Zeit die Monolage entwickelt, die am stabilsten ist, d. h. entweder aus **AmidOIsA**- oder **C<sub>n</sub>OIsA**-Molekülen. Dieser Austauschprozeß könnte eventuell mittels Video-STM verfolgt werden (s.S 130, Kapitel III).



**Abb. 181** STM-Aufnahme einer submolekular aufgelösten Monoschicht von **AmidOIsA** (1:1-Coadsorbat mit 1-Octanol) und abgeleitetes Kalottenmodell mit 2D-Elementarzelle.

	<b>AmidOIsA</b>	<b>C<sub>18</sub>OIsA</b>
<b>a</b>	$9.54 \pm 0.17 \text{ \AA}$	$9.50 \pm 0.12 \text{ \AA}$
<b>b</b>	$45.7 \pm 0.18 \text{ \AA}$	$47.6 \pm 0.7 \text{ \AA}$
<b>α</b>	$88.17 \pm 2^\circ$	$80.0 \pm 3^\circ$

**Tabelle 8** Parameter der Elementarzelle von **AmidOIsA** und **C<sub>18</sub>OIsA** in der Adsorbat-Monolage

## Schlußfolgerung

*Moessner* zeigte auf, daß die Selbstorganisationen von 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Derivaten geeignet sind, um im Festkörper lichtinduzierte Reaktionen durchzuführen, indem er Diacetylene in Polydiacetylene polymerisierte. Das Spektrum dieses chemischen Bereiches wurde durch das Entstehen einer [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäure in einem solchen Organisationsmuster erweitert. Die Dimerisierung der Zimtsäure fand auf Pulver bzw. auf mikrokristallinen Partikeln statt. Die Zimtsäure wurde an das Ende zweier verschiedener Alkoxykettenlängen angebracht, deren Länge sechs und elf Kohlenstoffeinheiten umfaßte (**ZimtOC<sub>6</sub>OIsA**, **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA**). Die Bestrahlung im UV-Bereich konnte durch Verwendung einer Hg-Niederdrucklampe während eines Zeitraumes

von mehreren Tagen erreicht werden. Zum Nachweis der Reaktion wurde das  $^1\text{H-NMR}$  in deuteriertem THF-Lösung genutzt. Das Kopplungsmuster der Protonen erweiterte die Aussage über die Symmetrie des gebildeten Cyclobutans. Bei dem sich entwickelten zentrosymmetrischen Dimer handelte es sich um ein Truxillsäure-Derivat. Dieses Ergebnis läßt die Anordnung der Moleküle im Kristall bzw. der Zimtsäure in einer  $\alpha$ -Form vermuten (Abbildung 151). Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktogramme von **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** und **ZimtOC<sub>6</sub>OIsA** zeigen jeweils eine unterschiedliche Schichtstruktur auf und begründet damit, warum die [2+2]-Cycloaddition nur im Fall **ZimtOC<sub>11</sub>OIsA** erreichbar ist. Eine Untersuchung der Überstruktur dieser Moleküle in der Monolage blieb aus. Es wurde bei einem Zimtsäureester, an der die Ester- und die Alkoxykette in para-Position zum Zimtsäureester gleich lang sind (**C<sub>18</sub>OZimtOC<sub>18</sub>**), eine STM-Untersuchung durchgeführt. **C<sub>18</sub>OZimtOC<sub>18</sub>**-Moleküle bilden lamellare Monolagen in der die Zimtsäureestern nebeneinander angeordnet sind. Nach 6 Tage UV-Bestrahlung der Monolage konnte mittels STM eine [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäureester nachgewiesen werden. Diese Beobachtung zeigt unerwartet, die Möglichkeit einer toposchemischen Cycloaddition auf HOPG-Oberflächen. Wahrscheinlich ist eine bestimmte Desorption-fähigkeit des Moleküles in der 2D-Überstruktur von der Oberfläche notwendig, damit die  $\pi$ -Orbitale zweier benachbarter Doppelbindung überlappen können.

Wie schon oben erwähnt, polymerisierte man Diacetylene in der 3D- und 2D-Überstruktur der mit Diacetylen funktionalisierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren. Diesen Ergebnissen zur Folge wurde das analoge Experiment mit diacetylen funktionalisierten 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren mit zwei unterschiedlich langen Alkoxyketten durchgeführt: **(C<sub>4</sub>diaC<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>TpA** und **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA**. In beiden Fällen konnte kein Einkristall als eindeutiger Beweis der Organisation der Moleküle im Kristall mittels Röntgenbeugungsexperiment erbracht werden. Eine Lösung dieses Produktes wurde auf Filterpapier gebracht und die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entstandenen Mikrokristalle mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Da die Polydiacetylene eine sehr schlechte Löslichkeit besitzen, ist eine Analyse in gelöstem Zustand nicht durchführbar. Die Polymerisation deutet sich durch die Verfärbung des Filterpapiers an. Die geeignete analytische Methode für den Nachweis der Polymerisation ist die UV-Vis-Reflexionspektroskopie. Beide Substanzen zeigen in den Spektren charakteristische Polydiacetylenbanden. Analog den homologen Isophthalsäuren wurde ein STM-Experiment durchgeführt, in der Hoffnung, die Verfolgung der Polymerisation visualisieren zu können. Dieser Versuch wurde nur mit **(C<sub>8</sub>diaC<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>TpA** durchgeführt, die erhaltene Adsorbat-

Monolage zeigt ein gleiches Organisationsmuster wie die des Stammsmoleküls  $(C_nO)_2TpA$ . Eine lineare Wasserstoffbrückenbindungskette der Terephthalsäuren und der Alkoxyketten interdigitieren vollständig und zeigen eine lamellare Organisation. Die Anordnung der Diacetylengruppen in dieser 2D-Überstruktur sind optimal zur Ausbildung einer erfolgreichen photoinduzierten Polymerisation. Leider ist es nicht möglich nach der Bestrahlung eine Adsorbat-Monolage zu visualisieren, da vermutlich während der Polymerisation Spannungen in der Überstruktur entstanden sind, die eine Krümmung der Monolage hervorriefen und somit eine Desorption von der Oberfläche in die Lösung verursachten. Um die Spannung zu vermindern, wurde eine 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure synthetisiert, die zwei unterschiedliche Alkoxykettenlängen besitzt ( $(C_8diaC_9O)TpA(OC_{10})$ ). Nur die lange Alkoxykette wurde mit einer Diacetylengruppe funktionalisiert. Da die kurze und die lange Alkoxykette miteinander interdigitieren, gibt es erneut beste Voraussetzungen, die Diacetylengruppen zur Polymerisation zu führen. In der lamellaren Struktur von  $(C_8diaC_9O)TpA(OC_{10})$  ist nur jede zweite Lamelle der interdigitierten Alkoxyketten polymerisierbar. Bei der Bestrahlung im mikrokristallinen Zustand wurde eine Polymerisation mittels UV-Vis-Reflexionspektroskopie beobachtet, diese konnte im STM-Experiment jedoch nicht bestätigt werden. Eine identische 2D-Überstruktur der Monolage vor und nach der Bestrahlung wurde visualisiert.

In den oben erwähnten Beispielen wurden die lamellaren Strukturen der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und der 2,5-*n*-Dialkoxyterephthalsäure photochemisch im Festkörper stabilisiert. Eine Erweiterung dieses Konzeptes fand mit den **AmidOIsA** statt. **AmidOIsA** ist eine 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure mit einer Amidgruppe in der Mitte der Alkoxykette. Diese Amidgruppe soll in der Überstruktur des Stammmoleküls die  $C_nOIsA$ , in Form von Wasserstoffbrückenbindung, die lamellare Organisation festigen. Bei der Erzeugung von **AmidOIsA**-Einkristallen fanden in zwei Cokristallisationen, zum einem mit Dimethylsulfoxid (**DMSO**) als Solvat, zum anderen mit Wasser, statt. Im Fall der **AmidOIsA-DMSO** ist die erwünschte Anordnung der Moleküle entstanden bzw. bilden die Amidgruppen durch interdigitierende Alkoxyketten eine wasserstoffbrückengebundene Kette. Die **DMSO**-Moleküle beteiligen sich nur in dem Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren (Abbildung 172). In der Organisation der **AmidOIsA-H<sub>2</sub>O** bilden die Amidgruppen eine Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen, und zusätzlich ist Wasser an dem Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster der Isophthalsäuren beteiligt (Abbildung 178). Die STM-Untersuchung zeigt die übliche lamellare 2D-Überstruktur, die auch bei dem Stammmolekül  $C_nOIsA$  beobachtet wurde, d.h. eine alternierende

Schichtstruktur aus interdigitierendem Lösungsmittel und **AmidOIsA** Molekülen. Die Amidgruppen bilden hier innerhalb der interdigitierten Alkoxykette eine wasserstoffbrückengebundene Kette. Diese Stabilisierung der lamellaren Struktur durch die Einführung einer Amidgruppe in die Alkoxykette drückte sich bei der DSC-Messung aus. Dabei wurde im Gegensatz zu den **C<sub>n</sub>OIsA** Homologen bis zur Zersetzungstemperatur der Substanz kein Schmelz/Kristallisations-Phasenübergang festgestellt.

## VI. Zusammenfassung und Ausblick

### VI.1 Zusammenfassung

Als Grundlage dieser Arbeit dienten die schon bekannten supramolekularen Organisationen der *5-n*-Alkoxyisophthalsäuren ( $\text{C}_n\text{OIsA}$ ) und 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren ( $(\text{C}_n\text{O})_2\text{TpA}$ ), die sich durch intermolekulare Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindung, als optimale Bausteine zur Bildung von Schichtstrukturen erwiesen. Diese Selbstorganisation in lamellaren Strukturen konnte durch Röntgenkristallographie und Rastertunnelmikroskopie (STM) in den jeweiligen Einkristallen und Monoschichten auf Graphit beobachtet werden.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit lag im Design eines neuen Organisationsmusters der *5-n*-Alkoxyisophthalsäure, das durch Brechung der Symmetrie dieses Baustein gelang. Die Einführung zweier Alkoxyketten zur 4,6-*n*-Dialkoxyisophthalsäure  $(\text{C}_n\text{O})_2\text{IsA}$  (Abbildung 182) ließ die zweidimensionale Anordnung der wasserstoffbrückengebundenen Aromaten unverändert. Eine Alkoxykette organisiert sich auf der Aromatenebene, ihre Anordnung ist jedoch abhängig von ihrer Länge *n*. Die zweite Alkoxykette tritt aus dieser Ebene heraus und eröffnet die Besetzung in die dritte Dimension. Diese Art der Organisation konnte für alle  $(\text{C}_n\text{O})_2\text{IsA}$  mit einer Kettenlänge bis zu  $n \leq 12$  durch Kristallographie bestätigt werden. Die  $(\text{C}_n\text{O})_2\text{IsA}$ -Moleküle mit  $n > 12$  bilden laut Röntgenpulverdiffraktogrammen, wieder eine lamellare Struktur, die fast identisch zu der der  $\text{C}_n\text{OIsA}$  ist. Die Monoschicht auf einer Graphitoberfläche zeigt ein ähnliches Bild. Aufgrund der bestehenden Polymorphie konnten drei verschiedenartige Strukturen beobachtet werden. Zwei lamellare Strukturen, die sich in der Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung unterscheiden, wobei eine der Alkoxyketten auf der Oberfläche liegt und die zweite aus der Ebene hinausragt. Die dritte Struktur ist eine hexagonale Organisation der Isophthalsäuren, in der beide Alkoxyketten ausgelagert sind und flach auf dem Graphit liegen.

Weiterhin sollte durch Einführung einer semifluorierten Alkoxykette ( $\text{CF}_m\text{CH}_n\text{OIsA}$ ) (Abbildung 182) die Stabilität der supramolekularen Aggregate der  $\text{C}_n\text{OIsA}$  verändert werden, da die Inkompatibilität der fluorierten Gruppen mit den meisten organischen Verbindungen das Gleichgewicht nicht-kovalenter Wechselwirkung drastisch verändert.

Diese Beobachtung wurde im Kristall erstaunlicherweise nur dann gemacht, wenn das fluorierte Alkoxykettensegment größer als das der nicht-fluorierten ist. Die Änderung der Assoziationsstruktur von interdigitiert lamellar zu nicht-interdigitiert-lamellar erscheint plausibel, da sich dann die fluorierten Alkoxykettensegment untereinander organisieren können. In der Monolage konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden, jedoch mit dem Unterschied, daß die Inkompatibilität der fluorierten Alkoxykettensegmente eine Änderung der Monolagenstruktur schon bei einem Anteil von 8/10 fluoriert-/hydrierte-Kohlenstoffatome der Alkoxykette zeigten. Bei einem Anstieg des fluorierten Anteils ist eine Adsorption der Moleküle auf der Graphitoberfläche nicht mehr möglich. Weitere Untersuchungen dieser Moleküle mit dem STM erfolgten an 2D-Organisationen von Mischungen aus semifluorierten und nicht semifluorierten  $C_nOIsA$ . Die semifluorierten  $C_nOIsA$  zeigen die gleichen Verhaltensstrukturen genau wie die  $C_nOIsA$ , d.h. es wurde keine Segregation beobachtet, lediglich die schwächere Adsorptionskraft der semifluorierten  $C_nOIsA$ . Dieser Faktor als auch der Unterschied im Kontrast der fluorierten Alkoxykettensegmente zum übrigen Anteil der Moleküle, bot die Möglichkeit, die Adsorption und Desorption dieser semifluorierten  $C_nOIsA$  mittels Video-STM Verfahren verfolgen zu können

Die beobachteten Aggregationsmuster von  $C_nOIsA$  und  $(C_nO)_2TpA$  sind Voraussetzungen, um Reaktionen dieser selbstorganisierenden Systeme im Festkörper zu untersuchen. Die chemische Reaktivität wird dabei hauptsächlich durch die Abstände und geometrischen Orientierungen potentiell reaktiver Gruppen im Kristall kontrolliert. Es gelangen die lichtinduzierte Polymerisation von Diacetylenen, die in der Mitte der Alkoxyketten der 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure  $((C_mdiaC_nO)_2TpA$ ,  $(C_mdiaC_nO)TpA(OC_{10})$ ) eingebracht wurden, sowie die [2+2]-Cycloaddition der endständig substituierten Zimtsäure-Derivate der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure ( $ZimtOC_nOIsA$ ) im Festkörper (Abbildung 182).

Eine Erweiterung dieses Konzeptes stellte die Einführung einer Amidgruppe in die Alkoxykette der  $C_nOIsA$  dar ( $AmidOIsA$ ) (Abbildung 182). Die Ausbildung einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindung der Amidgruppen im aliphatischem Bereich resultierte in einer Stabilisierung der entstandenen Schichtstruktur, die erst durch Zersetzung der einzelne Bausteine zerstört wurde.

Bei der Untersuchung einer racemischen Mischung der chiralen 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure (5-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]isophthalsäure) (*R*)-Chir $C_{10}OIsA$

mittels STM sind zwei getrennte enantiomorphe Domänen beobachtbar (Abbildung 182). Sie entsprechen den Überstrukturen der reinen enantiomeren Moleküle. Zu dieser Art *Pasteur-Experiment* in zwei Dimensionen gelang die Visualisierung an einer chiralen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure (2,5-Bis-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]terephthalsäure) (*R,R*)-(Chir-C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>TpA mit der gleichen Technik (Abbildung 182).

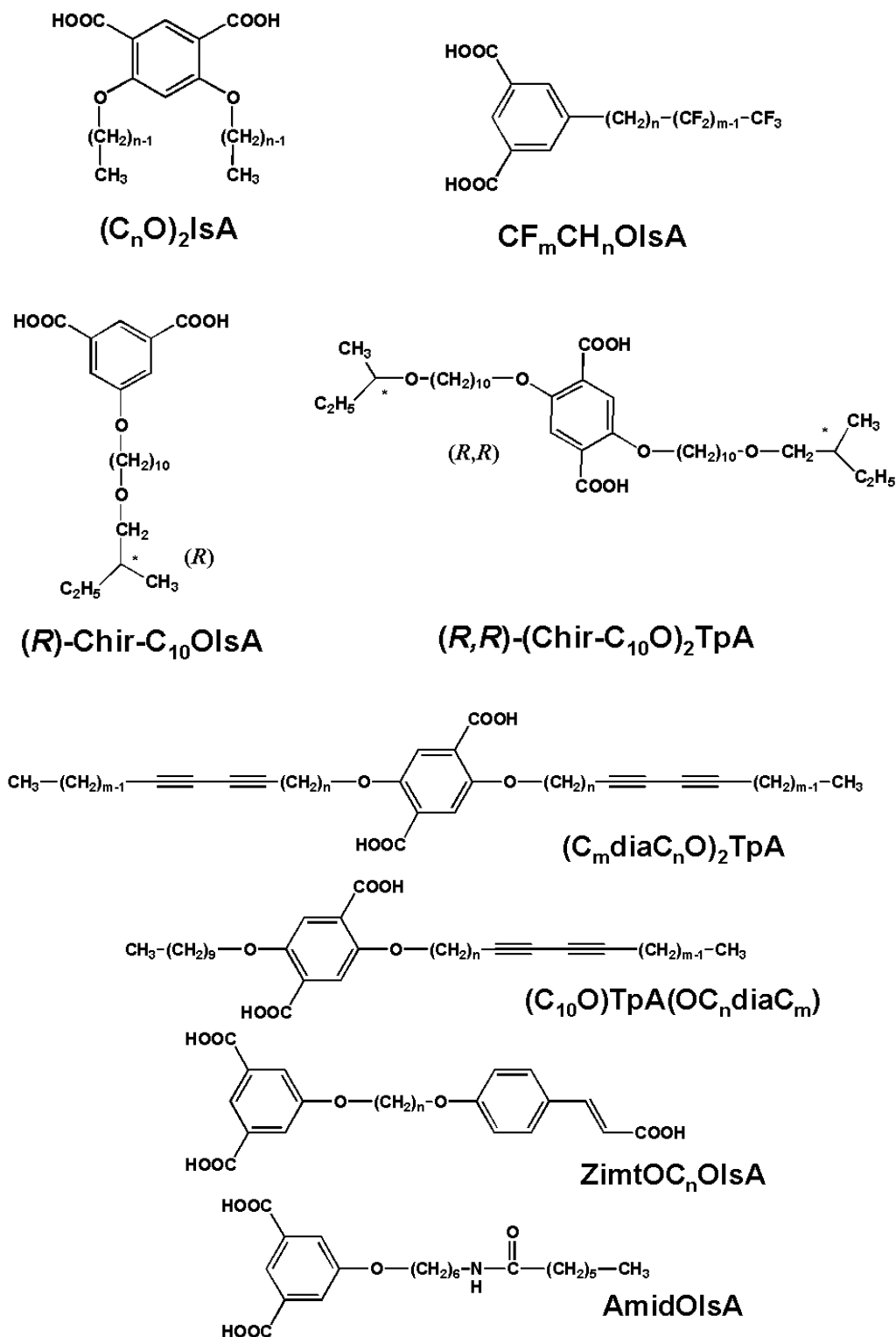


Abb. 182. Moleküle die in dieser Arbeit analysiert wurden.

## VI.2.Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Konzept der Organisation der 4,6-*n*-Dialkoxyisophthalsäure dargestellt. Im Vergleich zur 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure orientiert sich bei der 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäure aus der lamellaren Schichtstruktur der wasserstoffbrückegebundenen Aromatenebenen eine der beiden Alkoxyketten sowohl in der Kristallstruktur als auch in der Monolage heraus. Bei entsprechender Endfunktionalisierung dieser herausragenden Kette würde sich, im Fall des STM-Experiments, mit den Techniken der Oberflächenchemie ein breites Spektrum an Möglichkeiten eröffnen, um chemische Reaktionen zu initiieren und zu beobachten. Die Moleküle bilden in diesem Fall eine perfekt geordnete Überstruktur, die den Abstand der reaktiven Zentren in der Monolage genau definiert. Die Anwendung zweier Alkoxyketten unterschiedlicher Länge ergäbe wahrscheinlich den Austritt der kürzeren Kette aus der Monolage, da die längere eine größere Affinität zur Graphitoberfläche aufweisen sollte. Die kleinere Alkoxykette wird aus sterischen Gründen nicht mit den längeren Alkoxyketten interdigitieren. Diese Beobachtung konnte schon bei den asymmetrischen 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren gemacht werden, wobei eine selektive Differenzierung der beiden Alkoxyketten durch Ausrichtung auf der HOPG-Oberfläche getroffen werden konnte. Da die fluorierten Aliphaten ohne prinzipielle Änderung der Morphologie der Monolagen-Struktur einen anderen Kontrast aufweisen als die perhydrierte ist eine Markierung einer der Alkoxyketten möglich. Schließlich könnte die Monolage mit einer zusätzlichen Wasserstoffbrücke im Bereich der interdigitierten längeren Alkoxykettenlamellen stabilisiert werden, entsprechend den Beobachtungen der Amid-funktionalisierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure.

Von besonderem Interesse im Bereich der supramolekularen Chemie ist die Ausschöpfung des Potentials der Rastertunnelmikroskopie (STM). Hierzu sind Mischungen von semifluorierten und nicht-semifluorierten  $C_nOIsA$  besonders wertvoll, da beide Moleküle, wie schon oben erwähnt, unterschiedliche Kontraste aufweisen und somit gezählt werden können. Dadurch ist unter Verwendung einer bestimmten Oberfläche und eines Lösungsmittel möglich, Phasendiagramme von beiden semifluorierten und nicht-semifluorierten mittels STM-Bildern  $C_nOIsA$  darzustellen. Diese Untersuchungen könnten zusätzliche Indizien über die Verträglichkeit von fluorierten mit nicht-fluorierten Molekülen erbringen und direkte Anwendung bei der Beschichtung von Materialien mit einer Monoschicht semifluorierter Moleküle finden. Solche Verbindungen setzen die Oberflächenspannung der sie bedeckenden Materialien herab, und finden zum Beispiel

Verwendung für Beschichtungen von Schiffsrümpfen zum Schutz gegen Algenbefall<sup>[253]</sup>, Zersetzung organischer Membrane<sup>[254]</sup> oder menschlicher Implantate<sup>[255]</sup>.

Da Organofluorverbindungen gut in überkritischem CO<sub>2</sub> löslich sind, erweitern die Markierungen von Reagentien mit Fluoralkylresten die Synthesemöglichkeiten in diesem Medium<sup>[256;257]</sup>. Die semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren können durch ihren amphiphilen Charakter in diesem Medium als eventuelles Tensid eine Rolle in der Emulsionspolymerisation von verschiedenen polaren Monomeren wie z. B. Acrylsäuren, Acrylaten, Vinylacetaten, haben. Die Verwendung von überkritischem CO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium ist aus toxikologischer und ökologischer Sicht vorteilhaft.

Die 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure-Moleküle erwiesen sich als gute Tenside<sup>[78]</sup>. Sie bilden stabile und monodisperse Kolloide in wässriger Lösung. Diese Eigenschaft ermöglichte die Durchführung der Emulsionspolymerisation von verschiedenen Monomeren. Als interessantes Studienprojekt ergäbe sich die Fragestellung, ob semifluorierte oder eine Mischung von semifluorierten und nicht semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren sich ebenso als hochwertige Tenside erweisen. Würde sich diese These bestätigen, wäre eventuell eine Emulsionspolymerisation von fluorierten Monomeren oder der Mischungen von fluorierten und nicht fluorierten Monomeren möglich. Mit dem zuletzt erwähnten Beispiel wäre die Möglichkeit gegeben, statistische Copolymere zu erzeugen.

Die Einführung einer Amidgruppe in die Alkoxykette der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure erwirkt eine Stabilisierung der lamellaren Schichtstruktur wie im Kapitel V.3. bereits erwähnt. Diese Stabilisierung der Überstruktur sollte durch Einführung von mehreren Amidgruppen in die Alkoxykette gesteigert werden. Bei der Übertragung dieses Konzeptes auf die Kristallstruktur der 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren und 2,5-Di-*n*-alkoxyterephthalsäuren entstünde eine Stabilisierung der überlappenden wasserstoffbrückengebundenen Schichtstrukturen nicht nur schichtintern, sondern auch zwischen den Schichten. Diese verstärkte Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Alkoxyketten würde eventuell den Ordnungsgrad der Moleküle in ihrer Selbstorganisation steigern und die Polymorphie im Kristall erniedrigen. Mit Hilfe dieser Verfahren könnte gezielt nur eine der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der **C<sub>n</sub>OIsA** oder **(C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>TpA** im Festkörper erhalten werden. Chemische Reaktionen oder physikalische Eigenschaften von gezielt funktionalisierten Molekülen im Festkörper sollten somit besser steuerbar sein.

## VII Experimenteller Teil

### VII.1. Instrumentelle Analytik

Die Charakterisierung der Substanzen in dieser Arbeit erfolgte an folgenden Geräten:

*Schmelzpunkte:* Büchi Schmelzpunktapparatur. Die Werte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren bestimmt. Weitere Schmelzpunkte wurden mittels DSC gemessen.

*<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren:* Varian Gemini 200, Bruker DRX/250, Bruker AMX 300, Bruker AMX 500.

*Massenspektren:* EI-MS: VG Trio 2000 RI  
FD-MS: ZAB2-SE-FPD  
Bruker Reflex II

*UV-Spektren:* Perkin-Elmer Lambda15  
Reflexionsspektren wurden mittels Perkin-Elmer 9000 und einer Integrationskugel mit MgO als Weißstrand aufgezeichnet.

*IR-Spektren:* Nicolet FT-IR 320 (KBr-Preßlinge)

*DSC-Analyse:* Mettler DSC TA 3000

*Thermogravimetrie:* Mettler TG 50

*Röntgenbeugungsexperimente:*

Siemens  $\theta$ - $\theta$ -Diffraktometer D 500, Strahldivergenz  $0.3^\circ$ , ausgerüstet mit einem Szintillationsdetektor, Graphit-gefilterte Cu  $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , Temperaturen

korrigiert; Rigaku rotierende Anode RU-300 (max. Leistung 18 kW), ausgestattet mit einem Siemens Proportional-Flächendetektor, Graphit-gefilterte Cu K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , Temperaturen unkorrigiert. Die Kollimation des Röntgenstrahls erfolgt durch Lochblenden. Die Heizbühnen wurden in Eigenbau angefertigt. Die Messungen wurden in Kapillaren mit 1 und 2 mm Durchmesser ausgeführt.

*Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:*

Nonius CAD4-Diffraktometer: Die Daten wurden mit Graphit-monochromatischer Cu K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , im  $\theta$ -2 $\theta$  Scan-Modus erhalten. Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  wurden in der Strukturverfeinerung benutzt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS) gelöst und auf F durch die Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bei anisotropen Temperaturfaktoren für C, N, O verfeinert. Die H-Atome wurden nach dem Riding-Modell mit festen isotropen Temperatur-faktoren verfeinert. Für alle Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt.

*STM-Messung:* Die experimentellen Bedingungen der Rastertunnelmikroskopie sind im Literaturzitat<sup>[140]</sup> aufgeführt.

*Polymerisation der Diacetylen-Derivate mit UV-Strahlung:*

In einer Lösung von 10 mg eines Diacetylen-Derivats in 1 ml Tetrahydrofuran wurde ein rundes Filterplättchen mit einem Durchmesser von 18 mm getaucht. Anschließend läßt man das Lösungsmittel möglichst schnell abdampfen. Die Bestrahlung der Filterplättchen erfolgt in einem Abstand von 30 cm zu einer Quecksilberniederdrucklampe, mit einer Wellenlänge von 253,2 nm und einer Lampenleistung von 44 W.

*pH-Messung von 5-n-Decyloxyisophthalsäuren und 4,6-Di-n-decyloxyisophthalsäuren:*

Die Konzentration der Substanzen betrug  $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  in Ethanol und wurde in einer 0.01M KOH ethanolischen Lösung titriert. Für die Messung ist eine Potentiograph Model E 536/, ein Dosimat Model 655, eine Bürette von 5 ml und eine Glaselektroden-pH-Messkette von der Firma Metrohm Herisau benutzt worden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, bzw ca. 25 °C.

## VII.2. Allgemeine experimentelle Bedingungen

*Lösungsmittel:* Alle Lösungsmittel wurden in p.A.-Qualität eingesetzt und nach gängigen Methoden absolutiert. Diethylether wurde über Natrium, Tetrahydrofuran über Kalium getrocknet und destilliert. Dimethylformamid wurde über Calciumhydrid getrocknet und im Vakuum destilliert.

*Inertbedingungen:* Die Apparaturen wurden *in vacuo* ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt.

*Chromatographie:* Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichteten Fertigfolien 60 F 254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte über Fluoreszenzlöschung des Leuchtindikators bei 254 nm beziehungsweise anhand der Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Für die Säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel der Größe 0.04 – 0.063 mm (Fa. Fluka) verwendet. Die präparativen HPLC-Trennungen wurden an einer HPLC-Anlage der Fa. Merck durchgeführt. Es wurden präparative RP-18 eingesetzt.

*Reagenzien:* Die Ausgangssubstanzen für die Synthesen wurden in den kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet oder falls nötig gereinigt.

## VII.3. Versuchsbeschreibungen

### VII.3.1 Allgemeine Arbeitsanleitungen

#### AA.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Phenolkupplungen

1 Äquivalent des Phenols wird mit 2 Äquivalenten  $K_2CO_3$  je phenolischer OH-Gruppe in DMF eingetragen (ca. 10 Gew.-%ige Lösung) und unter Argon 30 Min. bei 80 °C gerührt. Dann wird 1 Äquivalent des Alkylierungsreagenz zugegeben und unter DC-Kontrolle bis zum vollständigen Umsatz bei 80 °C weiter gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel *in*

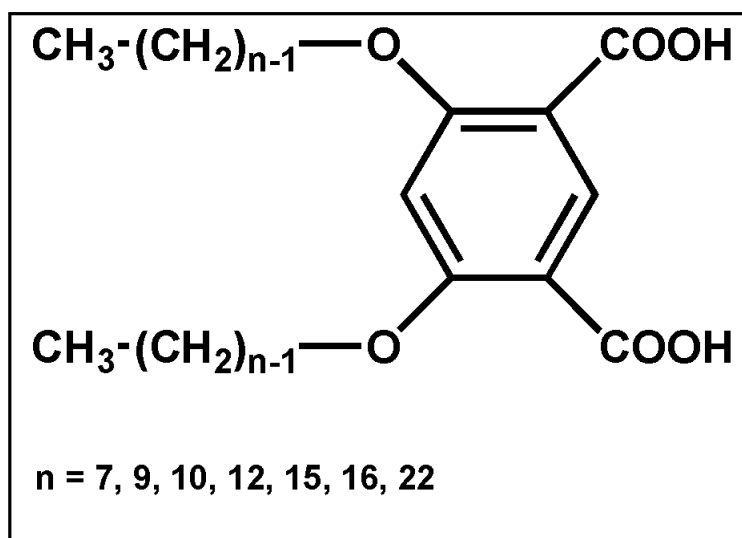
*vacuo* abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird mit Dichloromethan extrahiert, die erhaltene organische Phase wird weitere zweimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase abschließend mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Im Bedarfsfall wird das Produkt wie bei den Versuchen angegeben durch Rekrystallisation oder durch Säulenchromatographie gereinigt.

#### AA.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verseifungen von aromatischen Carbonsäureestern

1 Äquivalent der aromatischen Säure wird mit 2 Äquivalenten KOH je Carbonsäureestergruppe in wäßriges Ethanol ( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  1:1) eintragen. Im Falle einer schlechten Löslichkeit wird ein wenig THF zugegeben. Die 10 %ige Lösung wird bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  vollständig verseift (DC- Kontrolle). Nach Reaktion wird die Lösung mit Wasser 100 fach verdünnt, und anschließend mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Die ausgefallene Säure kann entweder abgesaugt, mit Wasser gewaschen und azeotropisch mit Ethanol getrocknet oder in Essigsäureethylester aufgenommen und die organische Phase mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet werden. Die jeweils angewandte Aufarbeitungsvariante ist in der Beschreibungen der Versuchsdurchführungen angegeben.

### VII.3.2 Synthesevorschriften

Angaben der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgen in parts per million (ppm). Es wird gegen das Signal der Protonen aus dem Restgehalt an nichtdeutერიertem Lösungsmittel referenziert<sup>[210]</sup>. Die charakteristischen Banden der IR-Spektren sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

VII.3.2.1. 4,6-Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren (C<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>ISA

Die Darstellung der Di-*n*-alkoxyisophthalsäuren gelingt in vier Stufen, eine Dicarboxylierung des Resorcins, eine Veresterung der erhaltenen Disäure, eine Alkylierung des Dimethyl-4,6-dihydroxyisophthalats und anschließend eine Verseifung des Esters. Die Synthese ist im folgenden am Beispiel der Di-*n*-Decyloxyisophthalsäure (C<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>ISA beschrieben:

**4,6-Dihydroxyisophthalsäure (2)<sup>[134]</sup>:**

In einem Zweihalskolben mit KPG Rührer werden 4.04 g (0.048 mol) Kaliumformiat mit 2 g (0.018 mol) Resorcin und 3.16 g (0.023 mol) Kaliumcarbonat zugegeben. Nachdem dreimalige spülen der Atmosphäre mit Vakuum/CO<sub>2</sub>, wird das Gemisch während eines Zeitraums von 6 Stunden auf 200 °C unter 1 bar CO<sub>2</sub> gerührt. Der leicht rötliche Schlamm wird unter starkem Rühren in 150 ml kochende 0.5 %igem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Wasser-Lösung gegeben und mit konz. HCl-Lösung bis zu einem pH-Wert von 4 bis 3 angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert und unter Hochvakuum bei 50 °C getrocknet. Die erhaltene 4,6-Dihydroxyisophthalsäure hat eine leicht rötliche Farbe, und die Ausbeute beträgt 3,5 g (0.017 mol, 98 %).

Smp.: 282 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Aceton, 25 °C): δ = 11.65 (s, 2H, OH), 8.50 (s, 1H, ArH), 6.39 (s, 1H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton, 25 °C): δ = 171,78, 168.36, 135.67, 106.17, 104.03

MS (FD): m/z = 198.0 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 48.50, H 3.05 gef. (%): C 48.61, H 3.11

**Dimethyl-4,6-dihydroxyisophthalat (3)**

2.5 g (0.012 mol) von 4,6-Dihydroxyisophthalsäure werden in 3 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Methanol-Lösung gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß (Calciumchlorid-Trockenrohr) über sechs Stunden unter Rückfluß gerührt. Beim Abkühlen fällt ein Teil des Produktes als leicht rötlicher Feststoff aus. Nach der Filtration wird das Filtrat am Rotationsverdampfer auf ein Drittel eingengt. Beim Abkühlen fällt ein weiterer Teil des Produktes aus. Die abfiltrierte Substanz wird mit gekühlter gesättigter Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, und nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.58 g (0.011 mol, 95 %)

Smp.: 187 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 11.27 (s, 2H, OH), 8.38 (s, 1H, ArH), 6.41 (s, 1H, ArH), 3.96 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 170.26, 167.73, 134.68, 106.39, 104.24, 52.81

MS (FD): m/z = 226.2 (M<sup>+</sup>), unter anderem 452.4 (2 M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 53.10, H 4.46 gef. (%): C 53.12, H 4.41

**Dimethyl-4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalat (6)**

0.5 g (2.21 mmol) Dimethyl-4,6-dihydroxyisophthalat werden mit 1.51 g (10.9 mmol) Kaliumcarbonat in 15 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (DMF) suspendiert. Nach der Zugabe von 1.06 g (4.8 mmol) 10-Bromdecan wird die Lösung während eines Zeitraums von acht Stunden bei 80 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Argon-Atmosphäre) gerührt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und dreimal mit Dichloromethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Essigester 9:1, R<sub>f</sub> = 0.7). Das gereinigte Produkt kristallisiert beim Stehen als ein farbloser Feststoff aus. Ausbeute 1 g (1.96 mmol, 91 %).

Smp.: 71 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, ArH), 6.40 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.84 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.24 (m, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.85 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.92, 161.65, 124.79, 116.63, 77.8, 69.09, 65.86, 65.17, 61.33, 30.34, 28.34, 24.89, 21.88, 18.88, 14.29, 13.48

MS (FD):  $m/z = 506.2$  ( $\text{M}^+$ ), unter anderem 1112.4 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 71.11, H 9.95 gef. (%): C 71.08, H 10.00

#### Dimethyl-4,6-Di-*n*-heptanyloxyisophthalat (4)

Ausbeute: 83 %

Smp.: 63 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, ArH), 6.41 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.89-1.79 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54-1.43 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36-1.26 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.86 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.41, 163.63, 137.06, 111.74, 97.38, 69.16, 51.67, 31.73, 29.00, 28.90, 25.84, 22.57, 14.03

MS (FD):  $m/z = 422.5$  ( $\text{M}^+$ ), unter anderem 843.1 ( $2\text{M}^+$ ), 1267.5 ( $3\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 68.22, H 9.06 gef. (%): C 68.31, H 9.21

#### Dimethyl-4,6-Di-*n*-nonyloxyisophthalat (5)

Ausbeute: 87 %

Smp.: 73 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.44 (s, 1H, ArH), 6.40 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.90-1.78 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53-1.43 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.23 (m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.86 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.52, 162.61, 134.52, 112.83, 96.83, 69.09, 65.86, 65.17, 53.33, 30.34, 28.34, 24.89, 22.41, 21.88, 14.07

MS (FD):  $m/z = 478.2$  ( $\text{M}^+$ ), unter anderem 956.4 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 70.26, H 9.69 gef. (%): C 70.30, H 9.71

**Dimethyl-4,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalat (7)**

Ausbeute: 83 %

Smp.: 80 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, ArH), 6.40 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.90-1.78 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.50-1.23 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.23 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.85 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.41, 163.64, 137.06, 111.72, 97.38, 69.16, 51.67, 31.90, 29.65, 29.58, 29.54, 29.33, 29.30, 29.00, 25.88, 22.66, 14.07

MS (FD):  $m/z = 562.42$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 72.56, H 10.39 gef. (%): C 72.56, H 10.41

**Dimethyl-4,6-Di-*n*-pentadecanyloxyisophthalat (8)**

Ausbeute: 86 %

Smp.: 78 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, ArH), 6.40 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.90-1.78 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.56-1.23 (m, 48H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.85 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.43, 163.65, 137.19, 111.62, 97.22, 69.18, 51.59, 31.81, 29.76, 29.51, 29.41, 29.22, 28.90, 25.84, 21.82, 22.57, 14.03, 13.69

MS (FD):  $m/z = 646.5$  ( $\text{M}^+$ ), unter anderem 1292.9 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 74.26, H 10.91 gef. (%): C 74.22, H 10.87

**Dimethyl-4,6-Di-*n*-docosanyloxyisophthalat (10)**

Ausbeute: 75 %

Smp.: 138 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.43 (s, 1H, ArH), 6.40 (s, 1H, ArH), 4.03 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.91-1.77 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.47-1.21 (m, 72H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.83 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.39, 163.67, 137.12, 111.52, 97.18, 69.10, 51.71, 31.92, 29.81, 29.70, 29.56, 29.36, 29.32, 29.98, 25.88, 22.69, 14.12

MS (FD):  $m/z = 842.3$  ( $\text{M}^+$ ),

Elementaranalyse: (C<sub>54</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 76.90, H 11.71 gef. (%): C 76.92, H 11.70

#### 4,6-Di-*n*-decyloxyisophthalsäure (13)

Zur Verseifung werden 1 g (1.96 mmol) des Dimethylesters gemäß AA.2 in 20 ml wäßrigem EtOH aufgelöst und mit 330 mg (5.9 mmol) KOH verseift. Nach Einengung des Lösungsmittels durch Rotationverdampfung und ansäuern mit konz. HCl fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Nachdem der Feststoff abfiltriert und mit 3×10 ml Wasser gewaschen wird beträgt die Ausbeute bei 854 mg (1.78 mmol, 91 %).

Smp.: 119.3 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 12.33 (s, 2H, COOH), 8.16 (s, 1H, ArH), 6.64 (s, 2H, ArH), 4.10 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.3 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42-1.22 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (t, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 165.84, 162.62, 135.92, 111.92, 98.28, 68.52, 31.24, 28.95, 28.86, 28.65, 28.58, 28.37, 25.26, 22.04, 13.87

MS (FD): m/z = 478.4 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 70,26, H 9.69 gef. (%): C 70.11, H 9.82

#### 4,6-Di-*n*-heptanyloxyisophthalsäure (11)

Ausbeute: 92 %

Smp.: 146.0 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 12.19 (s, 2H, COOH), 8.16 (s, 1H, ArH), 6.64 (s, 2H, ArH), 4.09 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42-1.25 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.84 (t, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 165.89, 162.67, 135.92, 111.95, 98.29, 68.59, 31.21, 28.36, 25.26, 21.99, 13.91

MS (FD): m/z = 394.3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 66.98, H 8.69 gef. (%): C 66.41, H 8.81

#### 4,6-Di-*n*-nonyloxyisophthalsäure (12)

Ausbeute: 89 %

Smp.: 109.9 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 12.5 (s, 2H, COOH), 8.17 (s, 1H, ArH), 6.66 (s, 2H, ArH), 4.10 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40-1.20 (m, 24H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 164.94, 163.61, 135.92, 112.92, 98.31, 69.52, 31.24, 28.95, 28.86, 28.65, 28.37, 25.26, 22.04, 13.87

MS (FD):  $m/z = 450.3(\text{M}^+)$

Elementaranalyse: (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 69.30, H 9.39 gef. (%): C 69.33, H 9.52

#### 4,6-Di-*n*-dodecyloxyisophthalsäure (14)

Ausbeute: 92 %

Smp.: 112.4 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 8.38 (s, 1H, ArH), 6.62 (s, 2H, ArH), 4.07 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42-1.21 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 164.98, 163.54, 137.89, 112.74, 98.07, 69.38, 32.23, 30.00, 29.95, 29.92, 29.66, 29.63, 29.40, 26.23, 25.23, 22.90, 13.76

MS (FD):  $m/z = 534.3 (\text{M}^+)$

Elementaranalyse: (C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 71.87, H 10.18 gef. (%): C 71.79, H 10.20

#### 4,6-Di-*n*-pentadecanyloxyisophthalsäure (15)

Ausbeute: 87 %

Smp.: 96.9 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 8.17 (s, 1H, ArH), 6.63 (s, 2H, ArH), 4.09 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.75-1.65 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41-1.20 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 0.82 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.0$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 164.98, 161.74, 134.98, 111.74, 97.99, 68.02, 30.44, 28.19, 27.82, 27.65, 24.46, 21.20, 12.99

MS (FD):  $m/z = 618.4 (\text{M}^+)$

Elementaranalyse: (C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 73.74, H 10.75 gef. (%): C 73.21, H 10.45

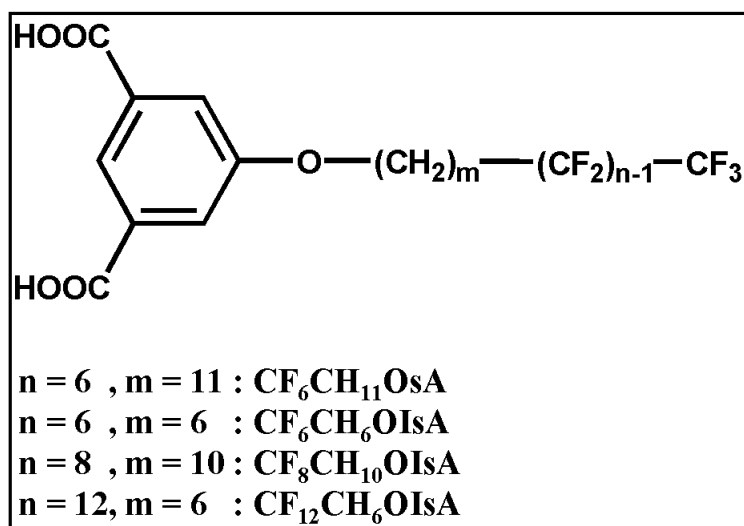
**4,6-Di-*n*-docosanyloxyisophthalsäure (17)**

Ausbeute: 94 %

Smp.: 91.0 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 8.49 (s, 1H, ArH), 6.60 (s, 2H, ArH), 4.11 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54-1.29 (m, 72H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.89 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 165.49, 164.05, 138.41, 113.09, 98.45, 69.84, 32.73, 30.62, 30.53, 30.51, 30.49, 30.45, 30.44, 30.15, 29.90, 26.80, 26.74, 23.41, 14.28

MS (FD):  $m/z = 814.7$  ( $\text{M}^+$ )Elementaranalyse: ( $\text{C}_{52}\text{H}_{94}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 76.60, H 11.62 gef. (%): C 76.76, H 11.85**VII.3.2.2. 5-*n*-Semifluorierete Alkoxyisophthalsäure ( $\text{CF}_n\text{CH}_m\text{OIsA}$ )**

Die Darstellung der semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren erfolgt in vier Stufen: einer Phenolkupplung des  $\omega$ -Alkens am Dimethyl-5-hydroxyisophthalat, einer radikalischen Addition des perfluorierten 1-Iodo-Alkans an die Doppel-Bindung des Alkens gefolgt von einer Hydrierung des entstandenen Methyljodids und schließlich der Verseifung der Ester zum erwünschten Produkt. Die Synthese ist im folgenden am Beispiel der 5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, tridecafluoro-*n*-heptadecyloxy)isophthalasäure ( $\text{CF}_6\text{CH}_{11}\text{OIsA}$ ) beschrieben.

**Dimethyl-5-(11-undecyloxy)isophthalate (25)**

3.6 g (0.017 mol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat werden mit 3.94 g (0.017 mol) 11-Brom-1-undecen und 4.14 g (0.03 mol) Kaliumcarbonat in 30 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Reaktion wird gemäß AA.1 durchgeführt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigester 9:1,  $R_f = 0.65$ ) gereinigt. Nach Abdampfung des Elutionsmittels wird ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 5.23 g (0.014 mol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.11$  (d, 1H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.6$  Hz, ArH), 7.6 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 1.4$  Hz, ArH), 5.77-5.63 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.93-4.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.90 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.94 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 165.81, 158.98, 138.84, 131.44, 122.46, 119.49, 113.92, 68.32, 52.03, 33.57, 29.29, 29.20, 29.12, 28.89, 28.70, 25.80$

MS (FD):  $m/z = 362.5$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 69.59, H 8.34 gef. (%): C 69.61, H 8.35

**Dimethyl-5-(6-hexenyloxy)isophthalat (25)**

Ausbeute 81 % als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.23$  (d, 1H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.55$  Hz, ArH), 7.71 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 5.88-5.72 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.05-4.93 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.01 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 2.15-2.06 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 166.19, 159.16, 138.35, 131.68, 122.27, 119.79, 114.85, 68.36, 52.37, 33.33, 28.48, 25.20$

MS (FD):  $m/z = 292.3$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 65.74, H 6.90 gef. (%): C 65.68, H 7.00

**Dimethyl-5-(10-decenyloxy)Isophthalat (25)<sup>[166]</sup>**

In einem ausgeheizten Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 5 g (23.8 mmol) Dimethyl-5-Hydroxyisophthalat in 150 ml trockenem THF vorgelegt, 4.45 g (28.5 mmol) 9-Hydroxy-1-decen und 9.35 g (35.7 mmol) Triphenylphosphin werden im Argon-Gegenstrom

hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 6.2 g (35.6 mmol) Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) in 30 ml abs. THF zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb von 15 Min., und die Reaktion ist zum anfangs leicht exotherm. Die Lösung wird während eines Zeitraums von acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt über eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester, 8:2,  $R_f = 0.5$ ) aufgearbeitet. Das gereinigte Produkt ist ein farbloses Öl. Ausbeute 5.15 g (14.82 mmol, 52 %)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.22$  (s, 1H, ArH), 7.70 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 5.86-5.70 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.00-4.87 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz, OCH<sub>3</sub>), 2.05-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.25 (m, 12H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 166.17$ , 159.24, 139.10, 131.71, 122.73, 119.82, 114.13, 68.61, 52.31, 33.73, 29.34, 29.24, 29.06, 29.00, 28.87, 25.91

MS (FD):  $m/z = 348.2$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 68.94, H 8.10 gef. (%): C 69.02, H 8.25

### **Dimethyl-5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 17 tridecafluoro-*n*-heptadecyloxy)isophthalat (29)**

Unter Argon-Atmosphäre werden 3.1 g (6.25 mmol) 1-Iodoperfluorhexan und 2.0 g (5.5 mmol) dimethyl-5-( $\omega$ -undecyloxy)isophthalat vorgelegt. Bei 80 °C wird die Reaktionsmischung homogen-flüssig und unter starkem Rühren werden regelmäßig in Abständen von 30 Min. Portionen von 15mg AIBN zugegeben. Die Zugabe von AIBN erfolgt so lange, bis im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale der Protonen von der Doppelbindung mehr zu sehen sind. Nach Kühlung erhält man eine gelblich, wachsartige Substanz.

Mit 50 ml abs. Toluol wird die Reaktionsmischung verdünnt und unter Gegenstrom-Argon werden 82. mg AIBN (0.5 mmol) und 3.2 ml (10 mmol) Tributylzinnhydrid zugegeben. Die Reaktion wird anschließend während eines Zeitraums von acht Stunden bei 80 °C gerührt. Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann die Reaktion bis zur vollständigen Reduktion der -CHI-Gruppe verfolgt werden (bis das -CHI-Signal um 4.3 ppm verschwunden ist). Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird der Überschuss an Reduktionsmittel unter Zugabe von Methanol neutralisiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Methylenchlorid 3:2,  $R_f = 0.5$ ). Die Ausbeute liegt bei 2.1 g (3.07 mmol, 56 %) als weißen Feststoff.

Smp.: 55 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.21 (s, 1H, ArH), 7.77 (s, 2H, ArH), 4.03 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.93 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.79 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.66-1.29 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 166.10, 159.34, 131.91, 123.39, 120.28, 68.68, 52.41, 30.89, 29.44, 29.34, 29.30, 29.20, 29.09, 25.94, 20.09

MS (FD):  $m/z$  = 682.5 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{F}_{13}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 47.51, H 4.58 gef. (%): C 47.55, H 4.67

**Dimethyl-5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18 pentacosafuoro-*n*-octadecyloxy)isophthalat (29)**

Ausbeute 34 % als farbloses Pulver.

Smp.: 67 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.02 (s, 1H, ArH), 7.71 (s, 2H, ArH), 4.05(t, 2H,  $^3J$ (H,H) = 6.3 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.16-1.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.86-1.76 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.40 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 166.18, 159.11, 131.74, 122.86, 119.78, 68.27, 52.37, 30.81, 28.84, 27.01, 25.70, 20.08

MS (FD):  $m/z$  = 912.4 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_{25}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 36.86, H 2.32 gef. (%): C 36.72, H 2.28

**Dimethyl-5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 tridecafluoro-*n*-dodecyloxy)isophthalat (29)**

Ausbeute 42 % als farbloser Feststoff.

Smp.: 78 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.24 (d, 1H,  $^4J$ (H,H) = 1.2 Hz, ArH), 7.71 (d, 2H,  $^4J$ (H,H) = 1.5 Hz, ArH), 4.02 (t, 2H,  $^3J$ (H,H) = 6.2 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.91 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.16-1.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 1.86-1.75 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.69-1.44 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 166.17, 159.15, 131.79, 122.88, 119.81, 68.32, 52.35, 31.13, 30.84, 28.85, 28.80, 25.70, 20.10

MS (FD):  $m/z$  = 612.4 ( $\text{M}^+$ ) außerdem 1224.8 (2.  $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_{13}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 43.15, H 3.46 gef. (%): C 43.20, H 3.55

**Dimethyl-5-(11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18 heptadecafluoro-*n*-octadecyloxy)isophthalat (29)**

Ausbeute 42 % als farbloser Feststoff

Smp.: 68 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 8.23 (d, 1H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, ArH), 7.72 (d, 2H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, ArH), 4.01 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.13-1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.23 (m, 14H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 33 °C): δ = 166.21, 159.32, 131.82, 122.80, 119.90, 68.67, 52.30, 30.99, 29.42, 29.27, 29.19, 29.11, 25.97, 20.15

MS (FD): m/z = 768.2 (M<sup>+</sup>) außerdem 1536.4 (2. M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>F<sub>17</sub>O<sub>5</sub>), ber.(%): C 43.76, H 3.80 gef. (%): C 43.72, H 3.75

**5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 17 tridecafluoro-*n*-heptadecyloxy)isophthalasäure (30)**

Die Hydrolyse der Dimethylester gelingt nach der allgemeinen Vorschrift AA.2, 335 mg (0.49 mmol) Dimethyl-5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 17 tridecafluoro-*n*-heptadecyloxy)isophthalat und 110 mg (1.96 mmol) KOH werden vorgelegt und in 5 ml wässrigem Ethanol verseift. Nach Ansäuern mit HCl fällt das Produkt als weißer Feststoff aus. Eine farbloses Reinprodukt mit nadelförmigen Strukturen kann nach Kristallisation aus Essigester erhalten werden. Ausbeute 315 mg (98 %).

Smp.: 175.18 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF, 55 °C): δ = 11.36 (s, 2H, COOH), 8.24 (s, 1H, ArH), 7.72 (d, 2H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.1 Hz, ArH), 4.06 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.24-2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.85-1.75 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.65-1.36 (m, 16H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, THF, 55 °C): δ = 166.98, 160.16, 133.40, 123.84, 120.24, 69.16, 30.31, 30.17, 30.12, 29.98, 29.79, 28.69, 27.49, 26.78, 24.67, 20.97

MS (FD): m/z = 654.4 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>F<sub>13</sub>O<sub>5</sub>), ber.(%): C 45.88, H 4.16 gef. (%): C 45.78, H 4.21

**5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18 pentacosafuoro-*n*-octadecyloxy)isophthalsäure (30)**

Ausbeute 95 % eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 202.9 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, 55 °C): δ = 8.02 (s, 1H, ArH), 7.56 (s, 2H, ArH), 3.96 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.08-1.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.66 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.36 (m, 6H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO, 55 °C): δ = 165.93, 158.44, 132.41, 121.89, 118.66, 67.70, 29.65, 27.91, 27.65, 24.56, 19.14

MS (FD): m/z = 884.3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>F<sub>25</sub>O<sub>5</sub>), ber.(%): C 35.31, H 1.94 gef. (%): C 35.38, H 2.05

**5-(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 tridecafluoro-*n*-dodecyloxy)isophthalsäure (30)**

Ausbeute 96 % eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 186.0 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, 55 °C): δ = 8.04 (d, 1H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, ArH), 7.60 (d, 2H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.5 Hz, ArH), 4.05 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.28-2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.74-1.70 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55-1.43 (m, 6H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO, 55 °C): δ = 166.38, 158.77, 132.60, 122.10, 118.97, 67.92, 29.64, 28.16, 27.78, 24.92, 19.61

MS (FD): m/z = 584.3 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>F<sub>13</sub>O<sub>5</sub>), ber.(%): C 41.11, H 2.93 gef. (%): C 41.10, H 3.00

**5-(11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 18 heptadecafluoro-*n*-octadecyloxy)isophthalsäure (30)**

Ausbeute 93 % eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 180.4 °C

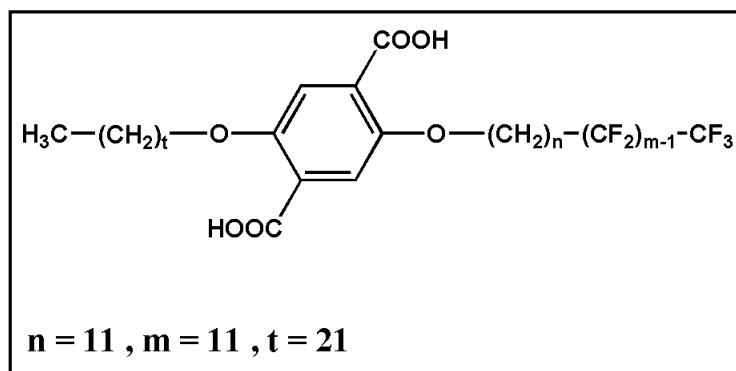
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO, 55 °C): δ = 8.04, (s, 1H, ArH), 7.58 (d, 2H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.3 Hz, ArH), 3.98 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.19-1.98 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.73-1.66 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64-1.23 (m, 14H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO, 55 °C):  $\delta$  = 166.12, 158.62, 132.49, 121.93, 118.83, 67.99, 29.75, 28.53, 28.40, 28.27, 27.99, 25.09, 19.40

MS (FD):  $m/z$  = 740.2 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{F}_{17}\text{O}_5$ ), ber.(%): C 42.17, H 3.40 gef. (%): C 42.30, H 3.62

### VII.3.2.3. 2-*n*-semifluorierte Alkoxy-5-*n*-alkoxyterephthalsäure



Die Synthese der 2-*n*-semifluorierte Alkoxy-5-*n*-alkoxyterephthalsäure folgt prinzipiell dem schon bei den semifluorierten 5-*n*-Alkoxyisophthalsäuren vorgestellten Verfahren. Der einzige Unterschied besteht in der Herstellung des monoalkylierten Diethyl-2-docosyloxy-5-hydroxyterephthalats. Aus diesem Grund wird nur diese Stufe der Synthese ausführlich beschrieben.

#### Diethyl-2-docosyloxy-5-hydroxyterephthalat (33)

3 g (11.8 mmol) Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat, 2.44 g (17.6 mmol) Kaliumcarbonat und 3.67 g (9.4 mmol) 1-Bromdocosan werden in 50 ml abs. DMF gegeben. Die Reaktion wird gemäß AA.1 durchgeführt. Die Trennung des monoalkylierter Terephthalats ist durch Säulenchromatographie an Kieselgel nicht möglich. Um das dialkylierte von dem monoalkylierten Terephthalat zu trennen, konnte ausschließlich die HPLC Chromatographie angewendet werden (Säule Kromasil  $\text{C}_{18}$ , Eluent THF/ $\text{H}_2\text{O}$  1:1). Die Ausbeute ist von 2.5 g (4.4 mmol, 37 %) in Form eines leicht gelblichen Feststoffes.

Smp.: 49.4 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.34 (s, 1H, OH), 7.34 (s, 1H, ArH), 7.28 (s, 1H, ArH), 4.41 (q, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.33 (q, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.94 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83-1.71 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.41 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23 (m, 38H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 169.25, 165.58, 155.10, 150.18, 129.11, 119.73, 114.76, 113.88, 70.10, 61.84, 61.29, 31.91, 29.68, 29.63, 29.60, 29.58, 29.38, 29.34, 29.28, 25.97, 22.67, 14.21, 14.06

MS (FD):  $m/z = 562.7$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 72.56, H 10.39 gef. (%): C 72.58, H 10.45

### Diethyl-2-( $\omega$ -undecenyl)-5-docosylterephthalat (34)

593 mg (1.05 mmol) Diethyl-2-docosyl-5-hydroxyterephthalat und 174 mg (1.26 mmol) Kaliumcarbonat werden in 10 ml abs. DMF suspendiert und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Es folgt die Zugabe von 270.2 mg (1.15 mmol) 11-Brom-1-undecen in etwa 2 ml abs. DMF. Die Reaktionsführung nach AA.2 und die übliche Aufarbeitung (Extraktion des Rohprodukts mit Diethylether) liefert ca. 800 mg Rohprodukt als braunes Öl. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 735 mg (1.02 mmol, 98 %) Produkt als leicht gelbliches Pulver.

Smp.: 42.6 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.31 (s, 2H, ArH), 5.86-5.70 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.00-4.87 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.34 (q, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 2.5-1.97 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 1.82-1.71 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47-1.27 (m, 50H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 166.13, 151.78, 139.17, 124.84, 116.69, 114.06, 69.97, 61.21, 33.77, 31.91, 29.67, 29.63, 29.60, 29.58, 29.50, 29.40, 29.37, 29.33, 29.31, 29.09, 28.92, 25.98, 25.95, 22.66, 14.26, 14.07

MS (FD):  $m/z = 714.6$  ( $\text{M}^+$ ) außerdem 1429.2 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 75.58, H 10.99 gef. (%): C 75.78, H 11.05

**Diethyl-2-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 19, 19, 20, 20, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23 pentacosafuoro-*n*-tricosyloxy)-5-(docosyloxy)terephthalat**

440 mg (0.98 mmol) Diethyl-2- $\omega$ -undecenyl-5-docosylterephthalat und 524 mg 1-iodoperfluorododecan werden unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf 90 °C bis zum Erhalt einer homogen-flüssigen Phase gebracht. Dazu wird AIBN bis zur vollständigen Additionsreaktion zugegeben. Anschließend wird die Hydrierung des entstandenen Methyljodids unter Zugabe von Tributylzinnhydrid und AIBN in einer Toluol-Lösung bei 80 °C durchgeführt. Diese Reaktionen sind identisch mit denen des Dimethyl-5-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, tridecafluoro-*n*-heptadecyl)isophthalats. Die Ausbeute liegt bei 476 mg (0.35 mmol, 36 %) als leicht gelblicher Feststoff.

Smp.: 85.2 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.31 (s, 2H, ArH), 4.35 (q, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.4 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.11-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.82-1.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.62-1.23 (m, 54H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 166.14, 151.78, 124.85, 116.69, 69.99, 61.23, 31.93, 29.69, 29.65, 29.62, 29.60, 29.52, 29.47, 29.39, 29.35, 29.31, 29.12, 25.99, 25.96, 22.68, 14.26, 14.07

MS (FD): m/z = 1335.8 (M<sup>+</sup>) außerdem 2671.6 (2 M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>57</sub>H<sub>79</sub>F<sub>25</sub>O<sub>6</sub>), ber.(%): C 51.27, H 5.96 gef. (%): C 51.15, H 5.91

**2-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 19, 19, 20, 20, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23 pentacosafuoro-*n*-tricosyloxy)-5-docosylterephthalsäure (22)**

376 mg (0.28 mmol) an Diethyl-2-(12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 18, 19, 19, 20, 20, 21, 21, 22, 22, 23, 23, 23 pentacosafuoro-*n*-tricosyl)terephthalat wurden mit 80 mg (1.4 mmol, 85 %ig) KOH, wie in AA.2 beschrieben verseift und aufgearbeitet. Ausbeute 320 mg (0.25 mmol, 89 %) eines weißen Feststoffes.

Smp.: 139.1 °C

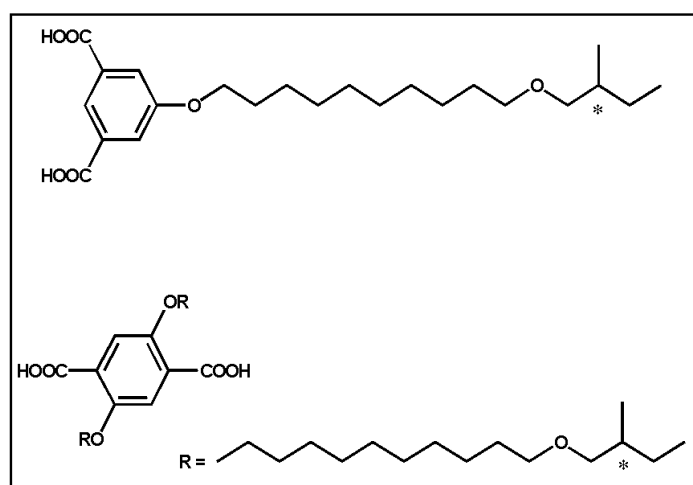
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>D<sub>2</sub>, 60 °C):  $\delta$  = 10.89 (s, 2H, COOH), 7.77 (s, 1H, ArH), 4.22 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.00-1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 1.86-1.80 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.19 (m, 54H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ , 60 °C):  $\delta$  = 163.96, 152.07, 123.17, 120.61, 117.92, 99.85, 88.24, 71.88, 32.15, 31.25, 29.93, 29.84, 29.73, 29.65, 29.52, 29.39, 29.36, 29.33, 29.14, 26.01, 22.92, 20.43, 14.37

MS (FD):  $m/z$  = 1279.1 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{53}\text{H}_{71}\text{F}_{25}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 49.77, H 5.59 gef. (%): C 49.88, H 5.73

### VII.3.2.4 Chirale 5-*n*-Alkoxyisophthalsäure und 2,6-Di-*n*-alkoxyterephthalsäure



#### (*R*)-2-Methylbuttersäure (37)

2-Methylbuttersäure als Ausgangssubstanz zu (*R*)-2-Methylbutanol und (*R*)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromdecan (*R*)-2-Methylbuttersäure wird durch Racematspaltung der racemischen Säure mit Chinchonidin erhalten<sup>[194]</sup>. Hierzu werden 100 g (34 mmol) Chinchonidin (Fluka, 98 %) und 37.14 g (36.4 mmol) (*RS*)-2-Methylbuttersäure (Aldrich, 98 %) in 285 ml heißem Methanol gelöst und in 500 ml Wasser gefügt. Die auskristallisierenden farblosen Nadeln der Diastereomerensalze werde abfiltriert und erneut zehnmal aus 30 %igem wäßrigem Methanol rekristallisiert. 20 Gewichtsprozent Diastereomerensalz enthaltende Lösungen werden dabei jeweils zur Kristallisation angesetzt und aus 8.0 g Addukt 1.76 g (17.2 mmol) (*R*)-2-Methylbuttersäure erhalten. Anschließend wird die Säure durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure freigesetzt und mit Diethylether extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 10 %iger Salzsäure, und anschließend mit Wasser wird, nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Evaporation des restlichen Lösungsmittels an der Ölpumpe (ca. 30 s), das Produkt in Form eines stechend riechenden klaren Öls erhalten.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -17.16 \text{ (c = 0.87 in MeOH)}$$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 2.38$  (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1.70(m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.49 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.16 (d, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 0.93 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 182.83, 40.82, 26.53, 16.33, 11.49$

### **(R)-2-Methylbutanol (38)**<sup>[103]</sup>

In einem ausgeheizten Kolben wird unter Argon-Atmosphäre 2.21 g (0.058 mol) LAH in 30 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Bei ca. 0 °C (Wasser/Eis Bad) wird eine Lösung von 3.28 (0.032 mol) (R)-2-Methylbuttersäure in 30 ml Diethylether zugetropft. An der Eintropfstelle ist eine Wärmeentwicklung festzustellen. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur erwärmt und acht Stunden gerührt. Der Überschuß an LAH wird tropfenweise mit 50 ml Ethanol (0 °C Wasser/Eis Bad) hydrolysiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 ml einer 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wässrigen Lösung aufgearbeitet. Der Niederschlag löst sich dabei vollständig auf, und ein klares Zweiphasen-System bildet sich aus. Die wäßrige Phase wird viermal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit klarem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das restliche Wasser durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes mit Ethanol und Abdampfen des Lösungsmittels azeotrop aus dem Produkt entfernt. Ausbeute 1.54 g (0.017 mol, 54 %) des Produktes als klares Öl.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 5.90 \text{ (c = 1.59 in MeOH)}$$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.38\text{-}3.36$  (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.43-1.39 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.06-0.98 (m, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 0.97-0.74 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 67.99, 37.36, 25.74, 16.06, 11.24$

### **(R)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromdecan (40)**<sup>[258]</sup>

Das Alkylierungsreagenz (R)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromdecan wird in einer Williamson-Ether-Synthese aus (R)-2-Methyl-1-butanol und 1,10-Dibromdecan synthetisiert. In einem ausgeheizten Kolben und unter Argon-Atmosphäre wird 0.52 g (0.023 mol) Natrium-Draht in 20 ml abs. THF angebracht, anschließend wird tropfenweise eine Lösung von 1.54 (0.017 mol) (R)-2-Methylbutanol in 5 ml THF zugegeben. Nach 6 Stunden Erhitzen unter Rückfluß wird die Suspension auf Raumtemperatur gekühlt und einer refluxierender Lösung von 10.50 g

(0.035 mol) 1,10-Dibromdecan in 15 ml abs. THF zugetropft. Die Reaktion wird weitere 8 Stunden unter diesen Bedingungen durchgeführt. Unter Vakuum wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 50 ml ges. wäßriger NaCl-Lösung und zweimal mit je 50 ml klarem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das zurückbleibende farbloses Öl wird nach einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester 10:1,  $R_f = 0.65$ ) als reines Produkt mit einer Ausbeute von 2.2 g (0.007 mol, 41 %) als farbloses Öl erhalten.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.76 \text{ (c = 4.06 in THF)}$$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.37$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.36 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.38 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{BrCH}_2$ ), 3.23 (dd, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz,  $^2J(\text{H,H}) = 9.3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.14 (dd, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz,  $^2J(\text{H,H}) = 9.3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.53 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36-1.47 (m, 3H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.27 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.10 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0.87 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.86 (d, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 76.24$ , 71.08, 34.98, 33.93, 32.84, 29.73, 29.45, 29.40, 29.35, 28.73, 28.16, 26.31, 26.17, 16.59, 11.28

MS (FD):  $m/z = 307.1$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{BrO}$ ), ber.(%): C 58.62, H 10.17 gef. (%): C 58.1, H 10.45

Bemerkung: Das in einer Testreaktion binnen 6 h gebildete Natrium (*S*)-2-Methyl-1-butanolat zeigte nach Rückführung in den Eduktalkohol (*S*)-2-Methyl-1-butanol gemäß GC keine Racemisierung.

Durch Anwendung der gleichen Vorschrift wie die für (*R*)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromdecan wird auch das (*S*)- und (*RS*)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromdecan hergestellt. In diesem Fall ist das optisch aktive {Fluka, *S*:*R*  $\approx$  99:1} oder racemische (Aldrich) 2-Methyl-1-butanol käuflich.

### Dimethyl (*R*)-5-[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]isophthalat (41)

68.2 mg (0.32 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat werden mit 100 mg (0.32 mmol) (*R*)-10-(2-Methylbutoxy)-1-bromodecan und 134.4 (0.97 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml DMF gelöst. Die Reaktion wird gemäß AA.1 durchgeführt. Das gelblich ölige Rohprodukt wird

säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Essigester 20:1,  $R_f = 0.5$ ). Ausbeute 112 mg (0.25 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 8.22$  (s, 1H, ArH), 7.70 (s, 2H, ArH), 4.00 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.35 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.22 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.13 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 - 1.63 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.36 - 1.46 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.27 (m, 11H,  $\text{CH}_2$ ), 1.08 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0.85 (d, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 0.85 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 166.18$ , 159.23, 131.68, 122.71, 119.82, 76.21, 71.06, 68.61, 52.30, 34.94, 29.70, 29.47, 29.44, 29.42, 29.27, 29.06, 26.27, 26.15, 25.92, 16.56, 11.25

MS (FD):  $m/z = 435.9$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 68.78, H 9.23 gef. (%): C 68.81, H 9.35

### Diethyl (*R,R*)-2,5-Bis[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]terephthalat (42)

Die Herstellung erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie das Dimethyl (*R*)-5-[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]isophthalats unter Verwendung von zwei Äquivalenten chiraler Alkylierungsreagenzien und des Eluents (Petrolether/Essigester 10:1,  $R_f = 0.4$ ) für die Säulenchromatographie. Ausbeute 60 % eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.32$  (s, 2H, ArH); 4.35 (q, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.96 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.36 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.24 (dd, 2H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.3, 9.5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.14 (dd, 2H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.9, 9.5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.78 (m, 4H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 1.40 - 1.50 (m, 6H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ,  $\text{CHCH}_2$ ), 1.37 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.29 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ), 0.87 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 166.07$ , 151.71, 124.76, 116.61, 76.19; 71.04, 69.87, 61.19, 34.92, 29.67, 29.49, 29.29, 26.26, 26.15, 25.93, 16.55, 14.22, 11.25

MS (FD):  $m/z = 707.0$  ( $\text{M}^+$ ).

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{O}_8$ ), ber.(%): C 71.35, H 10.55 gef. (%): C 71.11, H 10.36

Nach der gleichen Vorschrift kann auch das (*S*) Enantiomer und (*R,S*) Racemat hergestellt werden.

**(R)-5-[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]isophthalsäure (43)**

Die Hydrolyse des Dimethylesters gelingt nach der allgemein Vorschrift AA.2, 82 mg (0.187 mmol) an Dimethyl-(R)-5-[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]isophthalat und 42 mg (0.75 mmol) KOH werden in einer 50-prozentigen Wasser/Ethanol-Lösung verseift. Nach Ansäuern mit HCl fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Aubeute 63 mg (0.15 mmol, 83 %).

$$[\alpha]_D^{23} = -0.45 \text{ (c = 3.05 in THF)}$$

Smp.: 126 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 8.08 (s, 1H, ArH); 7.31 (s, 2H, ArH), 3.40 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.82 (br, 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.27 (dd, 1H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.6, 9.3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.18 (dd, 1H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.6, 9.3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.78 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.64 (m, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.59 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.42 - 1.50 (m, 3H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.35 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.13 (m, 1H;  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 0.89 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.89 (d, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 171.16, 158.47, 130.56, 124.37, 119.96, 76.29, 71.14, 68.45, 35.00, 29.80, 29.69, 29.65, 29.58, 29.34, 26.33, 26.28, 26.06, 16.63, 11.32,

MS (FD):  $m/z = 408.1$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ ), ber.(%): C 66.62, H 8.88 gef. (%): C 66.12, H 8.31

**(R,R)-2,5-Bis[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]terephthalsäure (44)**

Wird nach der gleichen Vorschrift wie die für (R)-5-[10-(2-methylbutoxy)decyloxy]isophthalsäure hergestellt, Ausbeute 80 % in Form eines farblosen Pulvers.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.81 \text{ (c = 4.15 in THF)}$$

Smp.: 87 °C

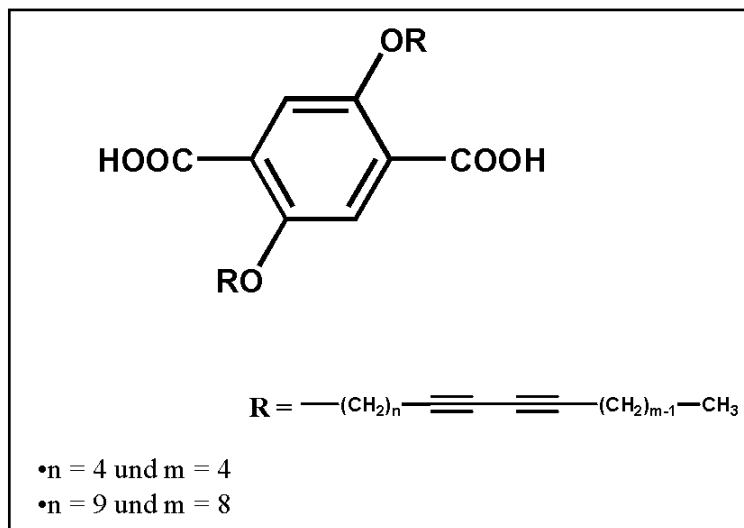
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 7.84 (s, 2H, ArH), 4.27 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.36 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.24 (dd, 2H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 9.3 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 3.14 (dd, 2H,  $^{2,3}J(\text{H,H}) = 6.6, 9.3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 1.89 (m, 4H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.54 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.40 - 1.50 (m, 6H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.28 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 0.86 (t, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.86 (d, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ),

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 163.98, 151.75, 122.81, 117.51, 76.25, 71.33, 71.08, 35.00, 29.70, 29.37, 29.29, 29.09, 28.85, 26.30, 26.14, 25.74, 16.60, 11.28

MS (FD):  $m/z = 650.5$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: (C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>O<sub>8</sub>), ber.(%): C 70.12, H 10.22 gef. (%): C 70.23, H 10.25

### VII.3.2.5. Di-*n*-alkoxyterephthalsäure mit Diacetylggruppe



#### 1-Bromo-1-decin (46)<sup>[259]</sup>

Ein mit 3.4 g (0.140 mol) Magnesiumspänen gefüllter Kolben wird vor der Reaktion an der Hochvakuumpumpe ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Im Argon-Gegenstrom werden 250 ml absoluter Diethylether eingefüllt, und unter Rühren wird langsam 15.04 g (10.30 ml, 0.138 mol) Bromethan zugetropft. Die Suspension erwärmt sich dabei schwach siedend, und das Magnesium löst sich langsam auf. Eine Eiskühlung ist nicht notwendig. Danach werden unter ständigem Rühren 19.08 g (25 ml, 0.138 mol) 1-Decin tropfenweise zugegeben. An der Eintropfstelle ist eine Gasentwicklung festzustellen. Die Mischung wird weitere drei Stunden heftig gerührt, wobei das sich bildende Ethan vollständig entweicht. Schließlich wird die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt (Trockeneis/Aceton) und tropfenweise mit 3.55 ml (11.03 g, 0.138 mol) elementarem Brom versetzt. Eine heftige Reaktion setzt ein, und die braune Farbe des Broms verschwindet an der Eintropfstelle fast vollständig. Gleichzeitig scheidet sich bräunlich-weißes Magnesiumbromid ab. Um die richtige Geschwindigkeit der Brom-Zugabe zu ermitteln, ist die Temperaturkontrolle unerlässlich. Die Temperatur sollte nicht über  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  steigen. Nach Beenden des Eintropfens läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und weitere drei Stunden rühren. Zur Aufarbeitung werden langsam (ggf. unter Eiskühlung) 100 ml Wasser und 10 ml Eisessig zugegeben. Der Niederschlag löst sich vollständig auf und ein klares Zweiphasen-System bildet sich. Die organische Phase wird je zweimal mit

gesättigter Natriumsulfit-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück. Die Reinigung des Rohproduktes gelingt über Vakuumdestillation. Dabei geht das gewünschte Produkt im Ölpumpenvakuum ( $6 \cdot 10^{-2}$  mbar) als zweite Fraktion zwischen 50 und 55 °C über. Die erste Fraktion enthält nicht reagiertes 1-Decin. Ausbeute: 9.28 g (0.0427 mol, 31 %) Produkt als farbloses Öl

Sdp.: 50-55 °C ( $5 \cdot 10^{-5}$  mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 2.22$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_2-\equiv\text{Br}$ ), 1.65-1.25 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.91 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 80.9, 68.4, 37.7, 32.1, 29.6, 29.4, 29.2, 23.1, 20.2, 14.2$

MS (FD):  $m/z = 216.1$  ( $\text{M}^+$ ).

### 1-Brom-1-hexin (46)

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie von 1-Bromo-1-decin hergestellt. Ausbeute 60 % Produkt als farbloses Öl

Sdp 25-30 °C ( $6 \cdot 10^{-2}$  mbar)..

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 2.18$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_2-\equiv\text{Br}$ ), 1.53-1.30 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $-\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 80.43, 37.40, 30.33, 21.81, 19.35, 13.50$

MS (EI):  $m/z = 161.0$  ( $\text{M}^+$ ).

### 8,10-Uncosadiin-1-ol (48)<sup>[204;205]</sup>

7.19 g (0.042 mol) 10-Undecin-1-ol werden in 70 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 0.085 g Kupfer(I)Chlorid und 0.215 g Hydroxylammoniumchlorid in 15 ml 50 %igem wässrigem Ethylamin zugegeben. Durch die hellgelbe Lösung wird für ca. 15 Min. ein kräftiger Argon-Strom geleitet. Danach wird unter starkem Rühren und weiterem Hindurchleiten von Argon innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 9.28 g (0.042 mol) 1-Brom-1-Decin in 30 ml Methanol zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches muß dabei konstant auf Raumtemperatur gehalten werden (ggf. wird mit einem Eisbad gekühlt). Beim Eintropfen des Alkins ist eine leichte Wärmeentwicklung festzustellen, an der Eintropfstelle verfärbt sich die gelbe Lösung bläulich-grün. Schlägt die Farbe der Lösung

nach blau um, wird eine weitere Spatelspitze Hydroxyammoniumchlorid zugegeben und das entstandene Kupfer(II) wieder zu Kupfer (I) reduziert (Farbumschlag nach gelb). Nachdem Ende der Alkin-Zugabe sind in der Lösung weitere Farbumschläge von gelb über grün nach blau festzustellen, die jeweils durch portionsweise Zugabe des Reduktionsmittels rückgängig gemacht werden. Am Ende behält die Lösung ihre gelbe Farbe. Diese wird zur Aufarbeitung mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der farblose Feststoff durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigester und n-Heptan gereinigt. Ausbeute: 7.1 g (0.023 mol, 55 %) Produkt als weißes Pulver

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.63$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2.23 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-}\equiv\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.55-1.26 (m, 26H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 0.87 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $-\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 68.8, 65.8, 65.7, 63.5, 33.2, 32.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 28.8, 26.2, 23.1, 19.6, 14.5$

MS (FD):  $m/z = 305.2$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ ), ber. (%): C 82.83, H 11.82 gef. (%): C 82.95, H 12.00

### 5,7-Dodeciin-1-ol (48)

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wie 8,10-Uncosadiin-1-ol hergestellt.

Ausbeute 1.42 g (7.9 mmol, 27 %) Produkt als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.64$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.30-2.19 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}\equiv\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.68-1.55 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 1.50-1.33 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 0.87 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $-\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 68.51, 65.75, 65.13, 62.34, 31.72, 30.38, 24.62, 21.91, 18.91, 18.80, 13.54$

MS (EI):  $m/z = 178.2$  ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ ), ber. (%): C 80.85, H 10.18 gef. (%): C 80.90, H 10.22

### 8,10-Uncosadiin-1-Brom (49)<sup>[206]</sup>

1 g (3.27 mmol) 8,10-Uncosadiin-1-ol wird in 30 ml absolutem Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und unter Argon-Gegenstrom werden 0.531 g (0.19 ml, 1.96 mmol)

Phosphortribromid tropfenweisen zugegeben. Nach Beendigung des Eintropfens läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 8 Stunden rühren. Zur Aufarbeitung wird die Reaktion mit Dichloromethan verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das ölige Produkt durch eine kurze Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichloromethan/Petrolether; 1:4,  $R_f = 0.85$ ) filtriert. Ausbeute: 0.67 g (1.8 mmol, 55 %) Produkt als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.40$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 2.24 (t, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.4$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-}\equiv\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.51-1.27 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 65.3, 65.2, 33.8, 32.8, 31.8, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 28.3, 28.2, 28.1, 22.6, 19.2, 14.1$

MS (FD):  $m/z = 368.6$  ( $\text{M}^+$ ), außerdem 736.9 (2.  $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{Br}$ ), ber. (%): C 68.65, H 9.60 gef. (%): C 69.72, H 9.68

### 5,7-Dodeciin-1-Toluolsulfonat (50)

1.42 g (7.9 mmol) 5,7-Dodeciin-1-ol, 1.66 g (8.7 mmol) p-Toluolsulfonchlorid werden unter Argon in 20 ml frisch destilliertem Dichloromethan gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze wird 1.0 g (1.26 mmol) Pyridin zugegeben. Danach wird die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht und über einen Zeitraum von 8 Stunden weitergerührt. Nach Zugabe von 100 ml Eiswasser wird dreimal mit je 30 ml Dichloromethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml wäßriger HCl (30 ml Eiswasser/20 ml konz. wäßriges HCl) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Ein farbloses Öl bleibt zurück, und das erwünschte Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether/Essigester 9:1,  $R_f:0.75$ ). Ausbeute von 2.1 g (6.3 mmol, 79 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.78$  (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, ArH), 7.34 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz, ArH), 4.01 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 5.95$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 2.43 (s, 3H, Ar $\text{CH}_3$ ), 2.21 (m, 4H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-}\equiv\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.78-1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 1.57-1.33 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 33 °C):  $\delta = 144.73, 133.15, 129.84, 127.87, 77.96, 75.96, 69.78, 66.11, 65.03, 30.31, 27.81, 24.17, 21.88, 21.61, 18.84, 18.5, 13.48$

MS (FD):  $m/z = 332.1$  ( $\text{M}^+$ ) außerdem 662.2 (2.  $\text{M}^+$ ), 994.3 (3.  $\text{M}^+$ )

**Diethyl-2,5-Bis(8,10-Uncosadiinyloxy)terephthalat (51)**

14.3 mg (0.056 mmol) Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat und 57 mg  $K_2CO_3$  (0.412 mmol) werden in 10 ml trockenem DMF suspendiert und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Es folgt die Zugabe von 45 mg (0.122 mmol) 8,10-Uncosadiin-1-Brom in etwa 2 ml trockenem DMF. Die Reaktionsführung nach AA.1 und üblicher Aufarbeitung (Extraktion des Rohproduktes mit Diethylether) liefert einen braunen Feststoff. Die anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester 12:1, Rf: 0.5) ergibt 44 mg (0.053 mmol, 94 %) Produkt als farbloses Pulver.

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7,31 (s, 2H, ArH), 4.33 (q, 4H,  $^3J$ (H,H) = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 3.97 (t, 4H,  $^3J$ (H,H) = 6.2 Hz,  $ArOCH_2$ ), 2.22 (t, 8H,  $^3J$ (H,H) = 6.4 Hz,  $-CH_2\equiv\equiv-CH_2-$ ), 1.80-1.74 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.55-1.27 (m, 54H,  $CH_2$ ,  $CH_3CH_2O$ ), 0.83 (t, 6H,  $^3J$ (H,H) = 6.4 Hz,  $CH_3CH_2$ )

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 165.95, 151.73, 124.76, 116.64, 88.88, 69.89, 65.71, 61.26, 31.80, 29.38, 29.29, 29.12, 29.04, 28.84, 28.34, 25.94, 22.82, 19.19, 14.28, 14.06

MS (FD):  $m/z$  = 826.6 ( $M^+$ )

Elementaranalyse: (C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 78.40, H 9.99 gef. (%): C 78.51, H 10.05

**Diethyl-2,5-Bis(5,7-dodecadiinyloxy)terephthalat (51)**

Die Herstellung erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie die für Diethyl-2,5-Bis(8,10-Uncosadiinyloxy)terephthalat. Das Produkt wird durch Kristallisation aus Methanol mit einer Ausbeute von 85 % als farbloses Pulver isoliert.

$^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.31 (s, 2H, ArH), 4.34 (q, 4H,  $^3J$ (H,H) = 7.2 Hz,  $OCH_2CH_3$ ), 3.99 (t, 4H,  $^3J$ (H,H) = 5.9 Hz,  $ArOCH_2$ ), 2.31 (t, 4H,  $^3J$ (H,H) = 6.9 Hz,  $CH_2\equiv$ ), 2.22 (t, 4H,  $^3J$ (H,H) = 6.9 Hz,  $CH_2\equiv$ ), 1.95-1.84 (m, 4H,  $ArOCH_2CH_2$ ), 1.77-1.66 (m, 4H,  $ArOCH_2CH_2CH_2$ ), 1.54-1.42 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.37 (t, 6H,  $^3J$ (H,H) = 7.2 Hz,  $CH_3CH_2O$ ), 0.87 (t, 6H,  $^3J$ (H,H) = 6.9 Hz,  $CH_3CH_2$ )

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , 33 °C):  $\delta$  = 165.40, 163.64, 137.07, 111.72, 97.38, 69.16, 51.66, 31.88, 29.53, 29.30, 29.00, 25.88, 22.65, 14.07

MS (FD):  $m/z$  = 574.3 ( $M^+$ )

Elementaranalyse: (C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 75.23, H 8.07 gef.(%): C 75.25, H 7.99

**2,5-Bis(8,10-Uncosadiinyloxy)terephthalsäure (56)**

44 mg (0.053 mmol) Diethyl-2,5-Bis(8,10-Uncosadiinyloxy)terephthalat werden unter DC Kontrolle mit 17.8 mg (0.32 mmol) KOH in wäßrigem Ethanol gemäß AA.2 verseift und aufgearbeitet. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Extraktion des Terephthalat, mit Wasser und Essigester. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit 40 mg (0.047 mmol, 95 %) HCl fällt die Endsubstanz als farbloses Pulver aus.

Smp.: 178 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 7.01 (s, 2H, ArH), 3.88 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.2 Hz, ArOCH<sub>2</sub>), 2.25 (t, 8H,  $^3J$  (H,H) = 6.6 Hz, CH<sub>2</sub>-≡), 1.63 (m, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42-1.23 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, 6H,  $^3J$  (H,H) = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO, 33 °C):  $\delta$  = 200.33, 166.79, 150.07, 115.70, 77.60, 69.50, 65.04, 30.69, 28.54, 28.34, 28.23, 27.97, 27.86, 27.75, 27.73, 27.36, 27.33, 24.93, 21.48, 17.93, 14.31

MS (EI): m/z = 768.1 (M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>50</sub>H<sub>74</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 77.88, H 9.67 gef. (%): C 77.75, H 9.80

**2,5-Bis(5,7-dodecadiinyloxy)terephthalsäure (55)**

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift wird 2,5-Bis(8,10-Uncosadiinyloxy)terephthalsäure hergestellt.

Ausbeute (81 %) eines farbloses Pulvers.

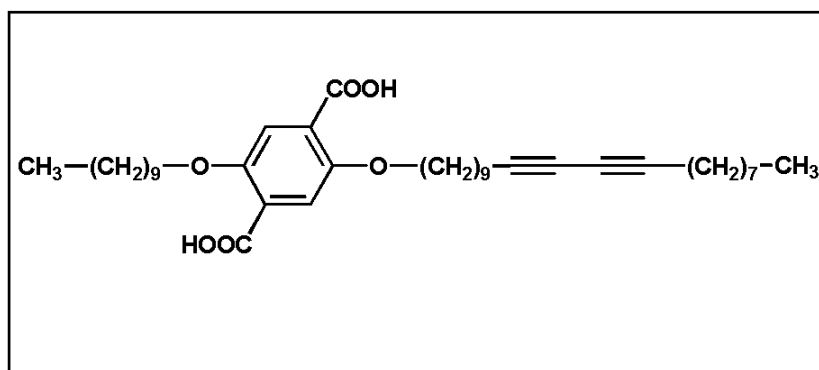
Smp.: 194 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 11.32 (s, 2H, COOH), 7.46 (s, 2H, ArH), 4.06 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.1 Hz, ArOCH<sub>2</sub>), 2.34 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.8 Hz, CH<sub>2</sub>-≡), 2.24 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>-≡), 1.93-1.84 (m, 4H, , ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78-1.69 (m, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 6H,  $^3J$  (H,H) = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, THF, 33 °C):  $\delta$  = 166.38, 152.79, 126.04, 117.95, 77.49, 77.35, 70.19, 66.56, 66.37, 31.45, 29.34, 26.02, 22.72, 19.26, 13.82

FD (MS): m/z = 518.6 (M<sup>+</sup>) außerdem, 1037.2 (2. M<sup>+</sup>)

Elementaranalyse: (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 74.11, H 7.39 gef. (%): C 74.21, H 7.49

VII.3.2.6. 2-(8,10-Uncosadiin)-5-*n*-Decyloxyterephthalsäure**Diethyl-2-decyloxy-5-hydroxyterephthalat (52)**

3 g (11.79 mmol) Diethyl-dihydroxyterephthalat und 2.44 g (17.68 mmol) Kaliumcarbonat werden in 40 ml trockenem DMF suspendiert und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Es folgt die Zugabe von 2.34 g (10.6 mmol) 1-Bromodecan in etwa 5 ml trockenem DMF. Die Reaktion wird nach AA.1 durchgeführt. Die Isolierung des erwünschten Produkts ist mittels HPLC (Säule: Kromasil C18, Eluent THF/H<sub>2</sub>O 1:1) möglich. Die Ausbeute beträgt 1.45 g (3.71 mmol, 35 %) eines leicht gelblichen Feststoffes.

Smp.: 48 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 10.34 (s, 1H, ArOH), 7.32 (s, 1H, ArH), 7.28 (s, 1H, ArH), 4.40 (q, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.33 (q, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2 Hz, CH<sub>2</sub>O), 1.83-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.41 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 169.25, 165.59, 155.09, 150.12, 129.11, 119.72, 114.76, 113.88, 70.10, 61.84, 61.29, 31.88, 29.56, 29.53, 29.36, 29.29, 25.96, 22.65, 14.20, 14.01

MS (FD): m/z = 394.2 (M<sup>+</sup>).

Elementaranalyse: (C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>), ber. (%): C 66.98, H 8.69 gef. (%): C 67.09, H 8.75

**Diethyl-2-(8,10-uncosadiinyloxy)-5-decyloxyterephthalat (53)**

In einem ausgeheizten Kolben werden in Argon-Atmosphäre 712 mg (1.8 mmol) Diethyl-2-decyloxy-5-hydroxyterephthalat in 10 ml abs THF vorgelegt, 548 mg (1.8 mmol) 8,10-Uncosadiin-1-ol (siehe Synthese Di-*n*-alkoxyterephthalsäure mit Diacetylengruppe) und 524 mg (2 mmol) Triphenylphosphin werden im Argon-Gegenstrom dazugegeben. Zu dieser Reaktion wird eine Lösung von 348 mg (2 mmol) Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) in 3 ml abs. THF zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb weniger Minuten. Nach acht Stunden Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Petroether/Dichloromethan 4:6,  $R_f = 0.5$ ) isoliert. Man erhält 292 mg (0.34 mmol, 27 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 138 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.31$  (s, 2H, ArH), 4.35 (q, 4H,  $^3J$  (H,H) = 7.2 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 2.21 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $\text{CH}_2\equiv$ ), 1.77 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.24 (m, 38H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36 (t, 6H,  $^3J$  (H,H) = 7.2 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.85 (t, 6H,  $^3J$  (H,H) = 6.0 Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 166.12, 151.74, 124.81, 116.67, 77.56, 69.92, 65.30, 61.25, 31.88, 31.81, 29.57, 29.54, 29.36, 29.30, 29.12, 29.04, 28.85, 28.81, 28.35, 25.96, 22.66, 22.62, 19.20, 14.28, 14.07$

MS (FD):  $m/z = 666.9$  ( $\text{M}^+$ ) außerdem 1333.8 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{O}_6$ ), ber. (%): C 75.63, H 9.97 gef. (%): C 75.58, H 9.95

**2-(8,10-Uncosadiinyloxy)-5-decyloxyterephthalsäure (54)**

Die Verseifung von 292 mg (0.34 mmol) Diethyl-2-(8,10-uncosadiinyloxy)-5-decyloxyterephthalat wird gemäß der Vorschrift AA.1 durchgeführt. Ausbeute 186 mg (0.30 mmol, 90 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 171 °C

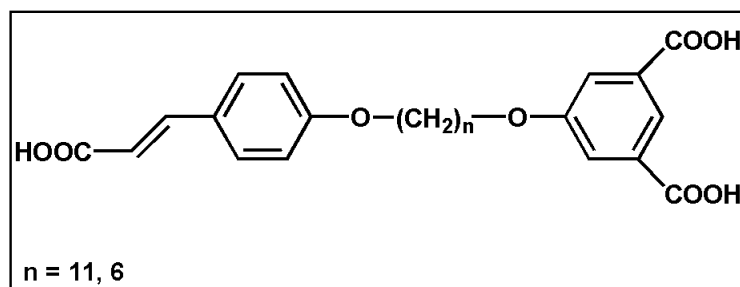
$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 11.26$  (s, 2H, COOH), 7.48 (s, 2H, ArH), 4.05 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 2.23 (t, 4H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $\text{CH}_2\equiv$ ), 1.77 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51-1.59 (m, 38H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 6H,  $^3J$  (H,H) = 6.0 Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 166.08, 152.68, 125.77, 117.76, 77.36, 77.33, 70.78, 66.28, 32.76, 32.66, 30.61, 30.43, 30.39, 30.24, 30.07, 29.83, 29.61, 29.28, 26.72, 23.42, 19.45, 14.28$

MS (FD):  $m/z = 610.4$  ( $M^+$ )

Elementaranalyse: (C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>6</sub>), Ber. (%): C 74.71, H 9.57 gef. (%): C 74.68, H 9.61

### VII.3.2.7. 5-{ $\omega$ -[4-(2-Methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]alkoxy}isophthalsäure



### Dimethyl-5-(11-bromoundecyloxy)isophthalat (60)<sup>[166]</sup>

Aus einem ausgeheizten Kolben werden in Argon-Atmosphäre 3 g (14.3 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat in 30 ml abs. THF vorgelegt, 3.58 g (14.3 mmol) 11-Bromo-1-undecanol und 4.2 g (16 mmol) Triphenylphosphin werden im Argon-Gegenstrom zugeführt. Zu der Reaktionslösung wird eine Lösung von 2.78 g (16 mmol) Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) in 10 ml abs. THF zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung entfärbt sich innerhalb weniger Minuten. Nach acht Stunden Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester 7:3,  $R_f = 0.7$ ) isoliert. Ausbeute 3.9 g (9 mmol, 63 %) in Form eines weißen Feststoffes aus.

Smp.: 55 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 8.22$  (s, 1H, ArH), 7.69 (s, 2H, ArH), 4.01 (t, 2H, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.5 Hz, ArOCH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.39 (t, 2H, 2H, <sup>3</sup>J (H,H) = 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>Br), 1.82 (m, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.25-1.43 (m, 14H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 166.21, 159.20, 131.51, 122.54, 119.61, 68.57, 52.20, 33.81, 32.28, 29.65, 29.42, 29.32, 29.21, 29.04, 28.71, 28.10, 29.89$

MS (FD): 442.1 ( $M^+$ )

Elementaranalyse: (C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>BrO<sub>5</sub>), ber. (%): C 56.89, H 7.05 gef. (%): C 57.01, H 7.12

**Dimethyl 5-(11-bromhexyloxy)isophthalat (60)**

Die Verbindung wird nach dem gleichen Verfahren des Dimethyl-5-(11-bromundecyloxy)isophthalats hergestellt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan  $R_f$ : 0.75) erhält man 61 %iger Ausbeute einer farblosen Feststoff.

Smp.: 39-40 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.27 (s, 1H, ArH), 7.74 (s, 2H, ArH), 4.07 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz, ArOCH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 6H, COOCH<sub>3</sub>), 3.43 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>Br), 1.98-1.72 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58-1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 166.04, 159.09, 131.71, 122.76, 119.74, 68.30, 52.23, 33.48, 32.57, 28.85, 27.79, 25.14

MS (FD):  $m/z$  = 371.9 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_5$ ), ber. (%): C 51.49, H 5.67 gef. (%): C 51.47, H 5.87

**Methyl-3-(4-Hydroxy-phenyl)acrylat (58)<sup>[65]</sup>**

5 g (0.0304 mol) *trans*-p-Hydroxyzimtsäure werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 0.6 g (0.011 mol) konz. Schwefelsäure unter Feuchtigkeitsausschluß (Calciumchlorid-Trockenrohr) für sechs Stunden unter Rückfluß gerührt. Beim Abkühlen fällt ein Teil des Produkts aus. Nach Abfiltrieren wird das Filtrat in gekühlter gesättigter Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und dreimal ausgeethert. Die Ether-Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand zusammen mit den beiden ersten Produkt-Phasen aus Methanol umkristallisiert und an der Hochvakuum-Pumpe getrocknet. Ausbeute 4.95 g (0.027 mol, 91 %)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 8.94 (s, 1H, ArOH), 7.62 (s, 1H, ArCH=CH), 7.54 (dd, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.6 Hz,  $^4J$  (H,H) = 2.0 Hz, ArH), 6.88 (dd, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.6 Hz,  $^4J$  (H,H) = 2.0 Hz, ArH), 6.34 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.7 Hz, C=CH<sub>2</sub>COOMe), 3.70 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 206.00, 167.66, 160.37, 145.16, 130.69, 126.78, 116.48, 115.12, 51.26

MS (FD):  $m/z$  = 178.1 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ ), ber. (%): C 67.41, H 5.66 gef. (%): C 67.42, H 5.67

**Dimethyl-5-{11-[4-(2-methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]undecyloxy}isophthalat**

368 mg (2.16 mmol) Methyl-3-(4-Hydroxy-phenyl)acrylat werden mit 498 mg (3.6 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml abs. DMF vorgelegt und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Danach wird 800 mg (1.8 mmol) Dimethyl-5-(11-bromundecyloxy)isophthalat zugegeben und die Reaktion gemäß AA.1 weitergeführt und aufgearbeitet. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Petrolether/Essigester 7:3,  $R_f = 0.7$ ) isoliert. Ausbeute 690 mg (1.2 mmol, 72 %) eines farblosen Feststoffes

Smp.: 56 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.23$  (d, 1H,  $^4J$  (H,H) = 1.5 Hz, ArH), 7.71 (d, 2H,  $^4J$  (H,H) = 1.5 Hz, ArH), 7.61 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.7 Hz, ArCH=CH), 7.43 (d, 2H,  $^3J$  (H,H) = 7.0 Hz, ArH), 6.85 (d, 2H,  $^3J$  (H,H) = 7.0 Hz, ArH), 6.27 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.7 Hz, CH=CHCOOMe), 3.97 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{ArCOOCH}_3$ ), 3.76 (s, 3H,  $\text{CH=CHCOOCH}_3$ ), 1.80-1.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 1.42-1.23 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 167.78, 166.21, 161.04, 159.26, 144.61, 131.73, 129.69, 126.92, 122.75, 119.85, 115.10, 114.85, 68.63, 68.16, 52.35, 51.51, 29.49, 29.45, 29.32, 29.15, 29.08, 25.97, 25.94$ .

MS (FD): 540.3 ( $\text{M}^+$ ) außerdem 1080.5 ( $2\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_8$ ), ber. (%): C 68.87, H 7.46 gef. (%): C 68.99, H 7.52

**Dimethyl-5-{6-[4-(2-methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]hexyloxy}isophthalat**

Die Verbindung wird nach der gleichen Vorschrift von Dimethyl-5-{11-[4-(2-methylcarboxy-vinyl)-phenoxy]undecyloxy}isophthalat durchgeführt.

Ausbeute: 78 %

Smp.: 74 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.23$  (t, 1H,  $^4J$  (H,H) = 1.3 Hz, ArH), 7.71 (d, 2H,  $^4J$  (H,H) = 1.3 Hz, ArH), 7.61 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 13.3 Hz, ArCH=CH), 7.43 (dd, 2H,  $^3J$  (H,H) = 5.7 Hz,  $^4J$  (H,H) = 1.6 Hz, ArH), 6.27 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 13.3 Hz, CH=CHCOOMe), 4.03 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 5.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.97 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 5.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{ArCOOCH}_3$ ), 3.76 (s, 3H,  $\text{CH=CHCH}_3$ ), 1.84-1.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.55-1.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 167.75, 166.18, 159.18, 144.57, 131.76, 129.70, 127.01, 122.85, 119.83, 115.18, 114.84, 68.41, 67.94, 52.35, 51.52, 29.07, 25.76$

MS (FD): 470.1 ( $M^+$ ) außerdem, 940.3 ( $2 M^+$ )

Elementaranalyse: ( $C_{26}H_{30}O_8$ ), ber. (%): C 66.37, H 6.43 gef. (%): C 66.11, H 6.37

### 5-{11-[4-(2-Methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]undecyloxy}isophthalsäure (62)

690 mg (1.29 mmol) Dimethyl-5-{11-[4-(2-methylcarboxy-vinyl)-phenoxy]undecyloxy}-isophthalat werden gemäß AA.2 in 10 ml wäßrigem EtOH mit 363 mg KOH verseift. Nach Einengen des Lösungsmittel un Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt das Produkt als farbloses Feststoff aus.

Ausbeute 600 mg (1.23 mmol, 97 %)

Smp.: 182 °C

$^1H$ -NMR (250 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 8.04 (s, 1H, ArH), 7.60 (s, 2H, ArH), 7.58 (d, 2H,  $^3J$  (H,H) = 8.3 Hz, ArH), 7.50 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.9 Hz, ArCH=CH), 6.91 (d, 2H,  $^3J$  (H,H) = 8.3 Hz, ArH), 6.33 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.9 Hz, CH=CHCOOH), 4.03 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $CH_2O$ ), 3.95 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $CH_2O$ ), 1.69-1.64 (m, 4H,  $CH_2CH_2O$ ), 1.36-1.24 (m, 14H,  $CH_2$ )

$^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 167.79, 166.41, 160.80, 143.73, 132.60, 129.88, 126.65, 122.10, 119.02, 116.37, 114.79, 68.09, 67.63, 28.92, 28.86, 28.71, 28.66, 28.55, 28.45, 25.42, 25.34

MS (FD): 498.2 ( $M^+$ )

Elementaranalyse: ( $C_{28}H_{34}O_8$ ), ber. (%): C 67.45, H 6.87 gef. (%): C 67.52, H 7.07

### 5-{6-[4-(2-Methoxycarbonyl-vinyl)-phenoxy]hexyloxy}isophthalsäure (61)

Die Herstellung folgt nach der gleichen Vorschrift wie die für 5-{11-[4-(2-Methylcarboxy-vinyl)-phenoxy]undecyloxy}isophthalsäure.

Ausbeute: 92 %

Smp.: 197 °C

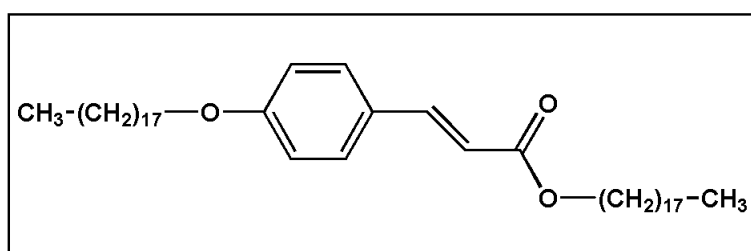
$^1H$ -NMR (250 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 8.24 (t, 1H,  $^4J$  (H,H) = 1.1 Hz, ArH), 7.73 (d, 2H,  $^4J$  (H,H) = 1.2 Hz, ArH), 7.56 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.9 Hz, ArCH=CH), 7.50 (dt, 2H,  $^3J$  (H,H) = 8.7 Hz,  $^4J$  (H,H) = 2.1 Hz, ArH), 6.91 (dt, 2H,  $^3J$  (H,H) = 8.7 Hz,  $^4J$  (H,H) = 2.1 Hz, ArH), 6.30 (d, 1H,  $^3J$  (H,H) = 15.9 Hz, CH=CHCOOH), 4.08 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.5 Hz,  $CH_2O$ ), 4.01 (t, 2H,  $^3J$  (H,H) = 6.1 Hz,  $CH_2O$ ), 1.88-1.78 (m, 4H,  $CH_2CH_2O$ ), 1.59-1.55 (m, 4H,  $CH_2$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 168.00, 166.88, 161.92, 160.21, 144.73, 133.46, 130.37, 128.32, 123.86, 120.23, 116.90, 115.54, 69.06, 68.66, 30.26, 26.77, 26.71

MS (FD): 428.1 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_8$ ), ber. (%): C 64.48, H 5.65 gef. (%): C 64.21, H 5.76

### VII.3.2.8. Octadecyl-3-(4-octadecyloxyphenyl)acrylat



#### Octadecyl-3-(4-octadecyloxyphenyl)acrylat (64)

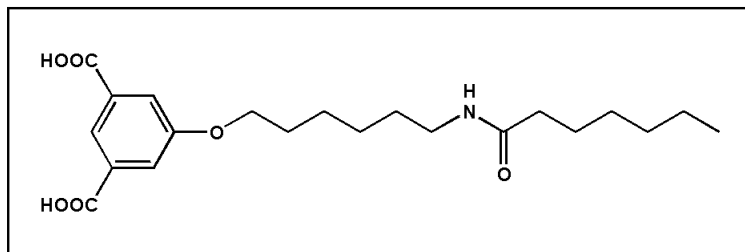
5 g (18.3 mmol) *trans*-p-Hydroxyzimtsäure und 3.7 g (27.4 mmol) Kaliumcarbonat werden in 50 ml abs. DMF suspendiert und 30 Min. bei 80 °C gerührt. 12.8 g (38.4 mmol) 1-Bromooctadecan wird anschließend zur Reaktionsmischung zugefügt und die Reaktionsführung wird gemäß AA.1 durchgeführt und aufgearbeitet. Das Reinprodukt wurde nach Kristallisation in Ethanol als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute 11.42 g (17.02 mmol, 93 %)

Smp.: 58 °C

$^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.64 (d, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 15.9$  Hz, ArCH=CH), 7.43 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 15.9$  Hz, ArCH), 6.86 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 15.9$  Hz, ArCH), 6.27 (d, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 15.9$  Hz, ArCH), 4.15 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 15.9$  Hz,  $\text{COOCH}_2$ ), 3.95 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1.79-1.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.31 (m, 60H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 172.32, 167.44, 144.27, 129.65, 127.06, 115.67, 114.85, 68.20, 64.54, 31.93, 29.69, 29.59, 29.35, 29.30, 29.18, 28.80, 26.01, 22.68, 19.65, 14.08

### VII.3.2.9. 5-[(N-Heptanamid)hexyloxy]isophthalsäure



#### Dibenzyl-5-hydroxyisophthalat (66)<sup>[78]</sup>

10.05 g (0.055 mol) 5-Hydroxyisophthalsäure und 22.8 g (0.165 mol) Kaliumcarbonat werden in 70 ml trockenem DMF suspendiert und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Es folgt die Zugabe von 19.75 g (0.115 mol) Benzylbromid in etwa 10 ml trockenem DMF. Die Reaktion wird gemäß AA.1 durchgeführt und das gewünschte Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel isoliert (Dichlormethan,  $R_f$ : 0.6) mit einer Ausbeute von 18.93 g (0.052 mol, 95 %), als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 8.17 (t, 1H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 7.71 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.25$  Hz, ArH), 7.51-7.29 (m, 10H, ArH), 5.37 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 206.66, 166.19, 159.11, 137.59, 133.39, 129.81, 129.45, 129.32, 127.96, 122.67, 121.73, 67.90

MS (FD):  $m/z = 362.2$  ( $\text{M}^+$ ) außerdem 724.4 ( $2 \text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ), ber. (%): C 72.92, H 5.01 gef. (%): C 73.05, H 5.11

#### N-tert-butoxycarbonyl-1-aminohexan-6-ol (69)<sup>[260]</sup>

Unter Argon-Atmosphäre werden 2 g (17.0 mmol) 6-Amino-1-hexanol in 10 ml abs. Methanol eingetragen dazu werden ein paar Tropfen Triethylamin zugegeben. Dann werden 2 Äquivalent Di-tert-Butyldicarbonat ( $t(\text{BOC})_2\text{O}$ ) 7.44 g (34.1 mmol) zugegeben und während eines Zeitraums von zwei Stunden bei 40-50 °C gerührt. Nach dem Abdestillieren des

Lösungsmittels wird das Reinprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel isoliert (Petrolether/Essigester 3:7,  $R_f$ : 0.7). Ausbeute 2.95 g (13.6 mmol, 86 %) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.58 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{HOCH}_2$ ), 3.06 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $-\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 1.57-1.28 (m, 17H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 156.05, 79.05, 62.59, 40.37, 32.56, 30.03, 28.38, 26.37, 25.27

MS (FD): $m/z$  = 218.5 ( $\text{M}^+$ )

### **N-tert-butoxycarbonyl-1-aminohexan-6-Toluolsulfonat (71)**

3.69 g (19.4 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid werden in 30 ml Pyridin gelöst und auf 0 °C in einem Eisbad gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 3.82 g (17.6 mmol) N-tert-butoxycarbonyl-1-aminohexan-6-ol in die Lösung eingetragen. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird die Reaktion über Nacht im Eisbad fortgesetzt. Nach Zugabe von 30 ml Eiswasser wird eine dreimalige Extraktion mit jeweils 50 ml Diethylether vorgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml wäßrige HCl (30 ml Eiswasser / 20 ml konz. HCl) gewaschen. Nach Trocknung der organische Phase auf  $\text{MgSO}_4$  und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt als farbloses Öl säulenchromatographisch an Kieselgel isoliert (Petrolether/Essigester 7:3,  $R_f$ : 0.8). Ausbeute 5.81 g (15.6 mmol, 89 %)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.77 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $\text{ArH}$ ), 7.33 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$  Hz,  $\text{ArH}$ ), 3.98 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-OTs}$ ), 3.02 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OTs}$ ), 1.40-1.20 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 155.94, 144.63, 133.33, 129.80, 127.86, 79.08, 70.40, 29.87, 28.75, 28.40, 26.09, 25.05, 21.58

MS (FD): $m/z$  = 371.5 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$ ), ber. (%): C 58.20, H 7.87 gef. (%): C 58.63, H 8.03

### **Dibenzyl-5-(N-tert-butoxycarbonyl-6-aminohexyloxy)isophthalat (72)**

2.25 (6.23 mmol) Dibenzyl-5-hydroxyisophthalat werden mit 1.72 g (12.4 mmol) Kaliumcarbonat in trockenem DMF 30 Min. bei 80 °C suspendiert. Danach werden 2.31 g (6.23 mmol) N-tert-butoxycarbonyl-1-aminohexan-6-Toluolsulfonat zugegeben und über Nacht unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Die Reaktion wird gemäß AA.1

durchgeführt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigester 7:3,  $R_f$ : 0.75) gereinigt. Ausbeute 2.94 g (5.23 mmol, 84 %) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.30 (t, 1H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 7.73 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 7.41-7.32 (m, 10H, ArH), 5.35 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.99 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.82-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.59-1.21 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.53, 159.15, 155.96, 135.76, 131.77, 128.60, 128.32, 128.24, 123.02, 119.98, 79.05, 68.43, 67.04, 30.02, 28.99, 28.40, 26.49, 25.67

MS (FD):m/z = 561.6 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{NO}_7$ ), ber. (%): C 70.57, H 7.00 gef. (%): C 71.00, H 7.13

### Dibenzyl-5-(6-aminohexyloxy)isophthalat (73)<sup>[261]</sup>

2.68 g (4.76 mmol) Dibenzyl-5-(*N-tert*-butoxycarbonyl-6-aminohexyloxy)isophthalat werden in 3M HCl in Ethylessigester 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das farblose Öl in Dichloromethan aufgenommen und dreimal mit je 50 ml einer gesättigten wäßrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach zusätzlicher Extraktion mit Wasser wird die organische Phase auf  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das erhaltene farblose Öl ist nach Abdampfen des Lösungsmittels laut NMR rein und wird somit nicht weiter aufgearbeitet.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.30 (s, 1H, ArH), 7.73 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 7.43-7.29 (m, 10H, ArH), 5.35 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.99 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.54-1.34 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 165.53, 159.19, 135.77, 131.77, 128.60, 128.32, 128.23, 123.00, 119.99, 68.51, 67.04, 42.06, 33.57, 29.04, 26.58, 25.84

MS (FD):m/z = 462.4 ( $\text{M}^+$ ) außerdem 923 ( $2\text{M}^+$ ) und 1385.1 ( $3\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_5$ ), ber. (%): C 72.86, H 6.77 gef. (%): C 73.02, H 6.82

### Dibenzyl-5-[(*N*-heptanamid)hexyloxy]isophthalat (75)<sup>[79]</sup>

1.6 g (3.46 mmol) Dibenzyl-5-(6-aminohexyloxy)isophthalat und 2.5 ml Pyridin werden in 10 ml Dioxan eingetragen und langsam zu einer Lösung von 617 mg (4.15 mmol) Heptansäurechlorid in 5 ml Dioxan getropft. Man läßt über Nacht rühren, gießt die Lösung in 150 ml Eiswasser und säuert mit verd. HCl auf einen pH-Wert von 2-3 an. Der entstehende

Niederschlag wird abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.45 g (2.52 mmol, 73 %) als farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.30 (s, 1H, ArH), 7.73 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, ArH), 7.43-7.31 (m, 10H, ArH), 5.35 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.99 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.24 (dd, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.13 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 1.79-1.25 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 173.00, 165.53, 159.21, 135.82, 131.86, 128.61, 128.32, 128.23, 123.06, 120.03, 68.48, 67.05, 39.35, 36.90, 31.51, 29.67, 28.97, 26.61, 25.75, 25.68, 22.47, 13.94.

MS (FD):m/z = 573.7 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_6$ ), ber. (%): C 73.27, H 7.55 gef. (%): C 73.67, H 7.52

### 5-[(N-heptanamid)hexyloxy]isophthalsäure (76)<sup>[78]</sup>

In einem Zweihalskolben unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Argon Atmosphäre) werden 1 g (1.74 mmol) Dibenzyl-5-[(N-heptanamid)hexyloxy]isophthalat in 20 ml EtOH/THF Lösung aufgelöst. Unter Gegenstrom von Argon wird die gleiche Gewichtsmenge von 10 % Palladium auf Aktivkohle gegeben. Anschließend werden tropfenweise 278 mg (3.48 mmol) 1,4-Cyclohexadien zugegeben. Nach einer Stunde des Rührens bei Raumtemperatur wird die Lösung auf Celit filtriert. Das Lösungsmittel wird in Vakuum abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet (Essigester/Petrolether/Essigsäure : 3:7:0.5,  $R_f$ : 0.5). Ausbeute 417mg (1.06 mmol, 61 %) als farbloser Feststoff.

Smp. > Zersetzungstemperatur 240 °C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, THF, 25 °C):  $\delta$  = 8.24 (t, 1H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.4$  Hz, ArH), 7.72 (d, 2H,  $^4J(\text{H,H}) = 1.4$  Hz, ArH), 4.06 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.16 (dd, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.04 (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 1.83-1.27 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 172.16, 166.75, 160.09, 133.35, 123.71, 120.08, 68.98, 39.58, 36.69, 32.51, 30.68, 29.95, 29.86, 27.50, 26.56, 26.45, 23.31, 14.26

MS (FD):m/z = 573.7 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse: ( $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{NO}_6$ ), ber. (%): C 64.10, H 7.94 gef. (%): C 64.13, H 8.15

## VIII. Literaturverzeichnis

- [1.] F. Wöhler, *Poggendorf Ann.Physik* **1828**, 12 253.
- [2.] R. B. Woodward, *Pure & Appl.Chem.* **1968**, 17 519.
- [3.] A. Eschenmoser, *Chem.Soc.Rev.* **1976**, 5 377.
- [4.] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, 1 st. ed. ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1995**.
- [5.] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solid*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- [6.] E. Fischer, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1894**, 27 2985.
- [7.] F. W. Lichtenthaler, *Angew.Chem.* **1994**, 106 2456.
- [8.] K. L. Wolf, F. Frahm, H. Harms, *Z.Phys.Chem.Abt.B.* **1937**, 36 17.
- [9.] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew.Chem.* **1996**, 108 1243.
- [10.] D. J. Cram, *Angew.Chem.* **1988**, 100 1041.
- [11.] C. J. Pedersen, *Angew.Chem.* **1988**, 100 1053.
- [12.] J.-M. Lehn, *Angew.Chem.* **1988**, 100 91.
- [13.] G. M. J. Schmidt, *Pure & Appl.Chem.* **1971**, 27 647.
- [14.] J. D. Dunitz, *Pure & Appl.Chem.* **1991**, 63 177.
- [15.] D. Braga, F. Grepioni, *Acc.Chem.Res.* **1994**, 27 51.
- [16.] J. Hulliger, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1994**, 33 143.
- [17.] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, *Structure of crystals*, 2nd ed. Springer Verlag, **1994**.
- [18.] G. R. Desiraju, *The crystal as a supramolecular entity*, Wiley, Chichester **1995**.

- [19.] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem.Soc.Rev.* **1983**, 22 397.
- [20.] M. J. Zaworotko, *Chem.Soc.Rev.* **283**, 283.
- [21.] G. Wald, *Sci.Am.* **1954**, 191 44.
- [22.] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem.Rev.* **1995**, 95 2229.
- [23.] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc.Chem.Res.* **1997**, 30 393.
- [24.] G. R. Desiraju, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1995**, 34 2311.
- [25.] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr* **1976**, B32 775.
- [26.] L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *J.Chem.Soc.* **1969**, 2372.
- [27.] A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York **1961**.
- [28.] A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer Verlag, Berlin **1987**.
- [29.] A. Kitaigorodsky, *Molekular Crystals and Molecules*, Academic Press ed. New York **1973**.
- [30.] W. H. Baur, D. Kassner, *Acta.Crystallogr.* **1992**, B48 356.
- [31.] A. Müller, K. Lonsdale, *Acta.Crystallogr.* **1948**, 1 129.
- [32.] A. Müller, *Proc.Roy.Soc.Ser.A* **1930**, 127 417.
- [33.] V. Vand, *Acta.Crystallogr.* **1951**, 4 104.
- [34.] M. Ballauf, *Angew.Chem.* **1989**, 101 261.
- [35.] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Kloppenburg, D. Jones, K. D. Shimizu, J. B. Claridge, H.-C. Loye, G. Lieser, *Chem.Mat.* **1999**, 11 1416.
- [36.] *Advances in Physical Organic Chemistry*, 26 ed. (Ed.: D. Bethell) Academic Press, Ltd., London **2000**.
- [37.] F. M. Fowkes, *Solvent Properties of Surfactant Solution*, (Eds.: K. Shinoda, M. Dekker) New York **1967**.

- [38.] *Hydrogen Bonding*, (Eds.: S. N. Vinogradov, R. H. Linnell) Van Nostrand Reinhold Company, **1971**.
- [39.] J. L. Beauchamp, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **1971**, 22 517.
- [40.] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, 104 5848.
- [41.] M. C. Etter, *Acc.Chem.Res.* **1990**, 23 120.
- [42.] M. C. Etter, *J.Phys.Chem.* **1991**, 95 4601.
- [43.] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological structures.*, Springer ed. Berlin **1991**.
- [44.] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding.*, Oxford University Press ed. New York **1997**.
- [45.] R. Taylor, O. Kennard, *Acc.Chem.Res.* **1984**, 17 320.
- [46.] G. M. Frankenbach, M. C. Etter, *Chem.Mat.* **1992**, 4 272.
- [47.] M. Bailey, C. J. Brown, *Acta.Crystallogr.* **1967**, 22 387.
- [48.] R. Alcalá, S. Martínez-Carrera, *Acta.Crystallogr.* **1972**, 104 5848.
- [49.] O. Ermer, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, 104 5848.
- [50.] D. J. Duchamp, R. E. March, *Acta.Crystallogr.* **1969**, B25 5.
- [51.] F. H. Herbstein, in *Solid state supramolecular chemistry: crystal engineering*, Pergamon, New York **1996**.
- [52.] S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmermann, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1995**, 34 2654.
- [53.] Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J.Org.Chem.* **1988**, 53 5787.
- [54.] M. C. Etter, D. A. Adsmond, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* **1990**, 589.
- [55.] B. R. Penfold, J. C. B. White, *Acta.Cryst.* **1958**, 12 130.
- [56.] M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J.Org.Chem.* **1991**, 56 2284.

- [57.] Y. Wang, B. Wei, Q. Wang, *J.Crystallogr.Spectrosc.Res.* **1990**, 20 79.
- [58.] J. A. Zerkowski, J. C. MacDonald, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116 2382.
- [59.] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, 112 9025.
- [60.] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, 114 5473.
- [61.] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1990**, 479.
- [62.] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J.Chem.Soc.Perki.trans.* **1992**, 2 461.
- [63.] J. Scheinbeim, E. Schemp, *Acta.Crystallogr.* **1976**, B32 607.
- [64.] V. Enkelmann, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, *Supramolecular Science* **1995**, 2 3-7.
- [65.] Moessner, G., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1997**.
- [66.] S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, G. Moessner, K. Müllen, *Macromol.Symp.* **1996**, 102 165.
- [67.] Meiners, C. E., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**.
- [68.] C. Meiners, S. De Feyter, G. Lieser, J. Van Stamm, A. Soltermann, H. Berghmans, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Langmuir* **1999**, 15 3374.
- [69.] K. Eichenhorst-Grener, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew.Chem.* **1996**, 108 1599.
- [70.] P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, M. Rücker, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew.Chem.* **1997**, 109 2713-2715.
- [71.] P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. De Shryver, *J.Phys.Chem* **1996**, 100 19636.
- [72.] C. Meiners, S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J.Mater.Chem* **1997**, 7 2367.

- [73.] M. Pfaadt, G. Moessner, D. Pressner, S. Valiyaveetill, C. Boeffel, K. Müllen, H. W. Spiess, *J.Mater.Chem.* **1995**, 5 2265-2274.
- [74.] M. H. P. van Genderen, M. Pfaadt, S. Möller, S. Valiyaveettil, H. W. Spiess, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, 118 3661.
- [75.] J.-L. Yang, S. J. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35 3665.
- [76.] A. Zafar, J.-L. Yang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 2327.
- [77.] S. C. Zimmermann, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, 271.
- [78.] Reb, P., Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1999**.
- [79.] Gereke, R., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1997**.
- [80.] R. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Angew.Chem.* **1987**, 99 622.
- [81.] R. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys.Rev.Lett.* **1986**, 56 930.
- [82.] U. Dürig, D. W. Pohl, H. Rohrer, *J.Appl.Phys.* **1986**, 59 3318.
- [83.] E. Betzig, A. Lewis, A. Harootunian, M. Isaacson, H. Kratschner, *Biophys.J.* **1986**, 449 269.
- [84.] J. A. LeBel, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1874**, 22 337.
- [85.] H. Rohrer, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* **1987**, 84 4666.
- [86.] J. Tersoff, DR. Hamann, *Phys.Rev.Lett.* **1983**, 50 1998-2001.
- [87.] R. Binnig, H. Rohrer, *Rev.Mod.Phys.* **1987**, 59 615.
- [88.] J. K. Gimzewski, E. P. Stoll, R. R. Schlittler, *Surf.Sci* **1987**, 181 267.
- [89.] D. P. E. Schmith, M. D. Kirk, C. F. Quate, *J.Chem.Phys.* **1987**, 86 6034.
- [90.] R. Reitz, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.* **1993**, 97 394.
- [91.] J. V. Lunquist, *Prog.Chem.Fats Other Lipids* **1978**, 16 101.

- [92.] U. Dürig, P. Zuger, B. Michel, L. Haussling, H. Ringsdorf, *Phys.Rev.* **1993**, *B 31* 805-813.
- [93.] D. M. Cyr, B. Venkataraman, Flynn.G.W., *Chem.Mat.* **1996**, *8* 1600.
- [94.] D. C. Parks, N. A. Clarks, D. M. Walba, P. D. Beale, *Phys.Rev.Lett.* **1993**, *70* 607.
- [95.] S. L. Brandow, J. A. Harrison, D. P. DiLella, R. J. Colton, S. Pfeiffer, R. Shashidhar, *Liquid Crystals* **1993**, *13* 163.
- [96.] F. Stevens, D. J. Dyer, U. Müller, D. M. Walba, *Langmuir* **1996**, *12* 5625.
- [97.] R. Wiesendanger, G. Tarrach, D. Bürgler, H. Günterodt, *Europhys.Lett.* **1990**, *12* 57.
- [98.] R. Feenstra, J. Stroschio, J. Tersoff, A. Fein, *Phys.Rev.Lett.* **1987**, *58* 1192.
- [99.] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys.Rev.Lett.* **1999**, *83* 324-327.
- [100.] J. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. Behm, *Phys.Rev.B Condens.Matter* **1990**, *42* 9307.
- [101.] C. Gerber, D. Anselmetti, J. Bednorz, J. Mannhart, D. Scholm, *Nature* **1991**, *360* 279.
- [102.] H. Lang, T. Frey, H. Günterodt, *Europhys.Lett.* **1991**, *15* 667.
- [103.] M. Hjalmarrsson, H.-E. Högberg, *Acta Chem.Scand.* **1985**, *B39* 793-796.
- [104.] J. Barth, F. Fan, D. Pierce, P. Unwin, D. Wipf, F. Zhou, *Science* **1991**, *54* 68.
- [105.] F. Grey, *Adv.Mat.* **1993**, *5* 704.
- [106.] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew.Chem.* **1995**, *107* 1768.
- [107.] J. K. Gimzewski, *Science* **1998**, *281* 531.
- [108.] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, *271* 181.
- [109.] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253* 424.
- [110.] J. Spong, L. LaComb, M. Dovek, J. Frommer, J. Foster, *J.de Phys.* **1989**, *50* 2139.

- [111.] P. G. Van Patten, J. D. Noll, M. L. McLester, Y. G. Kim, M. L. Myrick, *Langmuir* **1997**, *13* 365-368.
- [112.] G. Findenegg, M. Liphard, *Carbon* **1987**, *25* 119.
- [113.] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *Angew.Chem.* **1995**, *107* 1768.
- [114.] A. Groszek, *Nature* **1964**, *204* 680.
- [115.] A. Groszek, *Proc.R.Soc.London A* **1970**, *314* 473.
- [116.] A. Groszek, *Nature* **1962**, *196* 531.
- [117.] R. J. Hamers, *J.Phys.Chem.* **1996**, *100* 13103-13120.
- [118.] Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. Garito, H. Sasabe, *JPN.J.Appl.Phys.* **1991**, *30* 2542.
- [119.] D. Schmith, A. Bryant, C. Quate, J. P. Rabe, C. Gerber, J. Swalen, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* **1987**, *84* 969.
- [120.] H. Chang, A. Bard, *Langmuir* **1991**, *7* 1143.
- [121.] J. Wiechers, T. Twomey, D. Klob, R. Behm, *J.Electroanal.Chem.* **1988**, *248* 451.
- [122.] R. Guckenberger, W. Wiegräbe, A. Hillenbrand, T. Hartmann, Z. Wang, W. Bammeister, *Ultramicroscopy* **1989**, *31* 327.
- [123.] R. Wilson, G. Meijer, D. Bethune, R. Johnson, D. Chambliss, H. Hunziker, H. Wendt, M. Devries, *Nature* **1990**, *348* 621.
- [124.] C. Clemmer, T. Beebe, *Science* **1991**, *251* 640.
- [125.] M. D. Mowery, C. E. Evans, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* 11-14.
- [126.] D. Smith, J. Hörber, G. Binning, H. Nejh, *Nature* **1990**, *344* 641.
- [127.] B. Tieke, *Mol.Cryst.Liqu.Cryst.* **1983**, *93* 119.
- [128.] T. Land, T. Michely, R. Behm, J. Hemminger, T. Comsa, *Appl.Phys.* **1991**, *A53* 414.

- [129.] P. Barta, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll, S. Ciraci, *Surf.Sci* **1987**, *181* 126.
- [130.] D. M. Cyr, B. Venkataraman, A. Black, G. M. Whiteside, G. W. Flynn, *J.Phys.Chem.* **1996**, *100* 13747-13759.
- [131.] S. Buchholz, J. P. Rabe, *Angew.Chem.* **1992**, *104* 188.
- [132.] A. Stabel, R. Heinz, J. P. Rabe, F. C. De Schryver, *J.Phys.Chem.* **1995**, *99* 505.
- [133.] G. R. Desiraju, *Angew.Chem.* **1995**, *107* 2541-2558.
- [134.] Doetze, J. and Adrianus, M. Process For Dicarboxylating Dihydric Phenols. [WO 97/17315]. 1997. Netherlands.  
Ref Type: Patent
- [135.] H. Feuer, J. Hooz, *In the Chemistry of the Ether Linkage*, (Ed.: S. Patai) Wiley, New York **1999**.
- [136.] J. H. van't Hoff, *Arch.Neerl.Sci.Exactes.Nat.* **1874**, 445.
- [137.] A. Warshel, M. Levitt, *J.Molec.Biol.* **1976**, *103* 227.
- [138.] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76 ed. (Ed.: D. R. Lide) CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo **1995**.
- [139.] Hyperchem 6.0, Hypercube Inc. 1996.  
Ref Type: Slide
- [140.] S. De Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew.Chem.* **1998**, *110* 1281-1284.
- [141.] T. J. Katz, S. J. Lee, *J.Am.Chem.Soc.* **1980**, *102* 422.
- [142.] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and Regulated Solution*, Van Nostrand-Reinold, New York **1970**.
- [143.] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. Reinold Publ.Corp, New York **1950**.
- [144.] R. L. Scott, *J.Phys.Chem* **1958**, *62* 136.

- [145.] D. Meyers, *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers, Weinheim **1988**.
- [146.] R. W. G. Wyckoff, Wiley Interscience, New York **1989**, p. p. 589.
- [147.] J. H. Fendler, *Chem.Rev.* **1987**, 87 877.
- [148.] w. Mahler, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol.Cryst.Liq.Cryst., Lett.ed* **1985**, 2 111.
- [149.] M. P. Turbeg, J. E. Brady, *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, 110 7797.
- [150.] I. Ishikawa, Y. Kuwahara, T. Kunitake, *J.Am.Chem.Soc.* **1989**, 111 8530.
- [151.] M. Napoli, C. Fraccaro, A. Scipione, *J.Fluorine Chem.* **1983**, 31 103.
- [152.] R. J. Twieg, J. F. Rabolt, *J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed.* **1983**, 21 901.
- [153.] T. P. Russel, J. F. Rabolt, R. L. Siemens, R. J. Twieg, B. L. Farmer, *Macromolecules* **1986**, 19 1135.
- [154.] J. F. Rabolt, T. P. Russel, R. J. Twieg, *Macromolecules* **1984**, 17 2786.
- [155.] R. J. Twieg, J. F. Rabolt, T. P. Russel, *Polym.Prep.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)* **1985**, 26 234.
- [156.] R. J. Twieg, T. P. Russel, R. L. Siemens, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **1985**, 18 1361.
- [157.] J. F. Rabolt, T. P. Russel, R. L. Siemens, R. J. Twieg, B. L. Farmer, *Polym.Prep.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)* **1986**, 27(1) 223.
- [158.] R. J. Twieg, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **1988**, 21 1806.
- [159.] C. Viney, T. P. Russel, L. E. Depero, R. J. Twieg, *Mol.Cryst.Liq.Cryst., Lett.ed* **1989**, 168 63.
- [160.] D. L. Dorset, *Macromolecules* **1990**, 23 894.
- [161.] H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq.Cryst.* **1991**, 10 389.
- [162.] U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj, *Liq.Cryst.* **1995**, 19 759.

- [163.] V. Percec, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118* 9855.
- [164.] D. U. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, D. Voigt, K. Grundke, C. K. Ober, H. Körner, J. Wang, *Polym.Prep.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)* **1998**, *39* 882.
- [165.] J. Höpken, C. Pugh, W. Richtering, M. Möller, *Macromolecules* **1988**, *189* 911.
- [166.] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1* .
- [167.] L.H.Sperling, *Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York **1986**, p. 156.
- [168.] C. Delaunay, *Acta Cryst.* **1957**, *10* 111, 582.
- [169.] C. Tschierske, *J.Mater.Chem.* **1998**, *8* 1485-1508.
- [170.] S. Takenaka, *J.Chem.Soc., Chem.Commun* **1992**, 1748.
- [171.] H. Bengs, F. Closs, F. Frey, D. Funhoff, H. Ringsdorf, K. Siemensmeyer, *Liq.Cryst.* **1993**, *15* 565.
- [172.] Abdel-Mottaleb, M., Catholic University of Leuven, Faculty of Sciences, **1999**.
- [173.] N. Elbel, W. Roth, E. Günther, S. Von Seggern, *Surface Science* **1994**, *303* 424-432.
- [174.] A. Stabel, L. K. Dasaradhi, D. O'Hagan, J. P. Rabe, *Langmuir* **1995**, *11* 1427-1230.
- [175.] B. I. Ostrovskii, F. G. Tournilhac, L. M. Blinov, W. Haase, *J.Phys.II France* **1995**, *5* 979-1001.
- [176.] H. J. Coles, H. Owen, J. Newton, P. Hodge, *Liq.Cryst.* **1993**, *15* 739.
- [177.] J. Naciri, J. Ruth, G. Crawford, R. Shashidar, B. R. Ratna, *Chem.Mater.* **1995**, *7* 1397-1402.
- [178.] L. Askadskaya, J. P. Rabe, *Phys.Rev.Lett.* **1992**, *69* 1395-1398.
- [179.] B. Venkataraman, J. J. Breen, G. W. Flynn, *J.Phys.Chem* **1995**, *99* 6608-6619.
- [180.] L. Pasteur, *C.R.Seances Acad.Sci.* **1848**, *26* 535-539.
- [181.] J. Jacques, A. Collet, S. H. Willen, *Enantiomers, Racemates and Resolution*, Wiley, New York **1981**.

- [182.] J. M. Bijvoet, A. F. Pederman, J. A. Van Bommel, *Nature* **1951**, 168-271.
- [183.] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew.Chem.* **1996**, 108 955.
- [184.] C. J. Eckart, M. N. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Tackacs, M. A. Kahn, X. Gong, J. H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362 614.
- [185.] P. Nassoy, M. Golgmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys.Rev.Lett.* **1995**, 75 195.
- [186.] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, 119 933.
- [187.] I. Kuzmenko, I. Weissbuch, E. Gurovich, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chirality* **1998**, 10 415.
- [188.] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310 47.
- [189.] M. V. Steward, E. M. Arnett, *Top.Stereochem.* **1982**, 13 195.
- [190.] D. Andelmann, P. G. de Gennes, *R.Acad.Sci.* **1988**, 307 233.
- [191.] M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1999**, 38 2533-2536.
- [192.] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew.Chem.* **1999**, 111 832.
- [193.] P. C. M. Grim, P. Vanoppen, M. Rücker, S. De Feyter, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J.Vacuum Sci.&Tech.* **1997**, B.15 1419-1424.
- [194.] K. Freudenberg, W. Lwowski, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1955**, 594 76.
- [195.] S. De Feyter, A. Gesquière, P. C. M. Grim, S. Valiyaveetil, C. Meiners, M. Sieffert, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **1999**, 15 2817-2822.
- [196.] J. P. Rabe, S. Bucholz, L. Askadskaya, *Synth.Met.* **1993**, 54 339.
- [197.] V. Enkelmann, Ed.: H.-J. Cantow), Berlin **1984**, p. pp. 91-136.
- [198.] G. Wegner, *Z.Naturforschung* **1969**, 24b 824.
- [199.] H. Sixl, Ed.: H.-J. Cantow), Berlin **1984**, p. pp. 49-90.

- [200.] R. H. Baughman, K. C. Yee, *J.Polym.Sci., Macromol.Rev.* **1978**, 13 219.
- [201.] J. Kajer, G. Wegner, E. W. Fischer, *Israel J.Chem.* **1972**, 10 157.
- [202.] B. Tieke, G. Wegner, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1981**, 20 687.
- [203.] P. Day, *Chem.Brit.* **1983**, 306.
- [204.] W. Chodkiewicz, *Ann.Chim.* **1957**, 13 819-867.
- [205.] Klapper, M., Gutenberg-Universität Mainz, **1990**.
- [206.] P. T. Hammond, M. F. Rubner, *Macromolecules* **1995**, 28 795-805.
- [207.] H. H. Perkampus, *UV-Visible-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Berlin, Heidelberg, Tokyo, New York **1986**.
- [208.] Tieke, B., Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1978**.
- [209.] P. Kubelka, F. Munk, *Z.Techn.Physik* **1931**, 12 593.
- [210.] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5 Auflage ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- [211.] B. Tieke, G. Lieser, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1980**, 68 77.
- [212.] T. Fukada, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1988**, 1104.
- [213.] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew.Chem.* **1988**, 100 117.
- [214.] D. A. O'Brien, *Trends in Polym.Sci.* **1994**, 2 183.
- [215.] J. Tsibouklis, W. J. Feast, *Trends in Polym.Sci.* **1993**, 1 16.
- [216.] M. Sano, D. Sasaki, T. Kunitake, *Science* **1992**, 258 441.
- [217.] T. Takami, H. Ozaki, M. Kasuga, T. Tsuchiya, Y. Mazaki, D. Fukushi, A. Ogawa, M. Uda, M. Aono, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1997**, 36 2755.
- [218.] De Feyter, S., Katholieke Universiteit Leuven, **1997**.
- [219.] H. D. Roth, *Angew.Chem.* **1989**, 101 1220.

- [220.] C. Liebermann, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1877**, 10 2177.
- [221.] C. Liebermann, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1885**, 18 3193.
- [222.] D. Seebach, *Methoden zur Herstellen und Umwandlung isocyclischer Vierring-Verbindungen in Methoden der Organischen Chemie*, (Ed.: E. Müller) Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1971**.
- [223.] G. Jones, *Cycloaddition Reaction Involving 4n Electrons: [2+2]-Cycloaddition; Photochemical Energy Storage Systems Based on Reversible Valence Photoisomerization in Photochromism. Molecules and Systems, Studies in Organic Chemistry*, (Eds.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent) Elsevier, Amsterdam **1990**.
- [224.] J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Cycloaddition Reaction Involving 4n Electrons: [2+2]-Cycloaddition; Photochemical Energy Storage Systems Based on Reversible Valence Photoisomerization in Photochromism. Molecules and Systems, Studies in Organic Chemistry*, (Eds.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent) Elsevier, Amsterdam **1990**.
- [225.] G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry in Monographs in Modern Chemistry*, (Eds.: D. Ginsburg, H. F. Ebel) Verlag Chemie, Weinheim **1976**.
- [226.] G. M. J. Schmidt, *The Photochemistry of the Solid State in Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*, Interscience, London **1967**.
- [227.] M. Irie, *Adv.Polym.Sci* **1990**, 94 27.
- [228.] M. D. Cohen, *Angew.Chem.* **1975**, 87 439.
- [229.] G. Wegner, *Chimia* **1974**, 28 475.
- [230.] G. M. J. Schmidt, M. D. Cohen, *J.Chem.Soc.* **1964**, 1996.
- [231.] G. M. J. Schmidt, *J.Chem.Soc.* **1964**, 2014.
- [232.] V. Enkelmann, *Recent Advances in Quantum Theory of Polymers, Workshop Proceedings*, (Eds.: J. M. Andre, J. L. Bredas, J. Delhalle, J. Ladik, D. Leroy, D. Moser) Springer Verlag, Berlin **1980**.

- [233.] M. Thakur, *Solid-State Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Engineerings*, (Eds.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz) John Wiley & Sons (Wiley Interscience), New York **1989**.
- [234.] J. Bertram, R. Kürsten, *J.Prakt.Chem.* **1895**, 51 316.
- [235.] J. Bertram, R. Kürsten, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1895**, 28 R386.
- [236.] C. N. Rüber, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1902**, 35 2908.
- [237.] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J.Chem.Soc.* **1964**, 2000.
- [238.] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methode*, 3 ed. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, London, Paris, Tokyo **2000**.
- [239.] C. Grundmann, *Angew.Chem.* **1963**, 75 393-407.
- [240.] C. Grundmann, *J.Org.Chem.* **1956**, 21 1037.
- [241.] G. Wegner, *Pure & Appl.Chem.* **1977**, 49 443.
- [242.] G. Wegner, E. W. Fischer, A. Munoz-Escalona, *Makromol.Chem.Suppl.* **1975**, 1 521.
- [243.] Enkelmann, V., Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, **1983**.
- [244.] H.-G. Braun, G. Wegner, *Makromol.Chem.* **1983**, 184 1103.
- [245.] X. Zhao, Y.-L. Chang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, 112 6627.
- [246.] M. Kosigo, T. Hanada, K. Yase, K. D. Shimizu, *Chem.Commun.* **1998**, 1791.
- [247.] T. J. Lenk, V. M. Hallmark, C. L. Hoffmann, J. F. Rabolt, D. G. Castner, C. Erdelen, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1994**, 10 4610-4617.
- [248.] S.-W. Tam-Chang, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, N. Jeon, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1995**, 11 4371-4382.
- [249.] S. R. Clegg, E. J. Hutchison, *Langmuir* **1996**, 12 5239-5243.

- [250.] C. R. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M. C. Leavy, W. E. Cleland, L. C. Hussey, *Langmuir* **1998**, *14* 124-136.
- [251.] L. Giancarlo, D. Cyr, K. Muyskens, G. W. Flynn, *Langmuir* **1998**, *14* 1465-1471.
- [252.] H. Takeuchi, S. Kawauchi, A. Ikai, *JPN.J.Appl.Phys.* **1996**, *35* 3754-3758.
- [253.] E. Lindner, *Recent Dev.Biofouling Control*, Balkema ed. (Ed.: M.-F. Thompson) Rotterdam **1994**, pp. 305-3011.
- [254.] V. I. Sevastianov, I. V. Drushlyak, R. C. Eberhart, S. W. Kim, *Macromol.Symp.* **1996**, *103* 1-4.
- [255.] W. A. Zisman, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, 43 ed. Amer. Chem. Soc., Waschingon, DC **1964**.
- [256.] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew.Chem.* **1997**, *109* 1699-1701.
- [257.] S. Hadida, M. S. Super, E. J. Beckman, D. P. Curran, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *119* 7406-7407.
- [258.] I. Ishikawa, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116* 5590.
- [259.] **Houben-Weyl**, *Methode der Organische Chemie*, 4 ed. Georg Thieme Verlag, **2000**, p. 931.
- [260.] E. Ponnusamy, U. Fotadar, D. Fiat, *Synthesis* **1986**, 48.
- [261.] G. L. Stahl, R. Walter, C. W. Smith, *J.Org.Chem.* **1978**, *43* 2285.

# Anhang

## Kristallstruktur von $(C_7O)_2IsA$ (11)

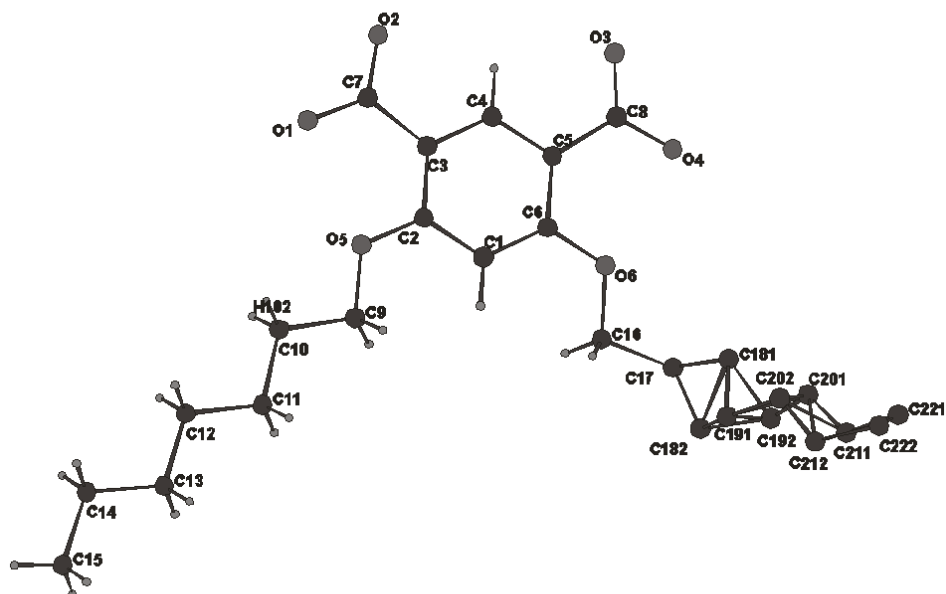


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.218(1)	0.3188(3)	0.6585(3)	0.0644	
O(2)	0.231(1)	0.4003(3)	0.7513(3)	0.0679	
O(3)	0.283(1)	0.6919(3)	0.7529(3)	0.0788	
O(4)	0.266(1)	0.7729(3)	0.6596(3)	0.0689	
O(5)	0.2291(8)	0.3923(3)	0.5366(2)	0.0527	
O(6)	0.2512(8)	0.6972(3)	0.5360(3)	0.0574	
C(2)	0.236(1)	0.4682(4)	0.5694(3)	0.0447	
C(3)	0.236(1)	0.4681(4)	0.6427(4)	0.0455	
C(5)	0.257(1)	0.6233(4)	0.6431(4)	0.0470	
C(6)	0.250(1)	0.6219(4)	0.5697(4)	0.0486	
C(7)	0.227(1)	0.3913(4)	0.6864(4)	0.0482	
C(8)	0.268(1)	0.7004(4)	0.6880(4)	0.0529	
C(1)	0.243(1)	0.5446(4)	0.5342(3)	0.0487	
C(4)	0.248(1)	0.5457(4)	0.6778(3)	0.0474	
H(11)	0.243(1)	0.5441(4)	0.4846(3)	0.0634	
H(41)	0.252(1)	0.5459(4)	0.7275(3)	0.0613	
C(9)	0.237(1)	0.3885(4)	0.4620(4)	0.0537	
H(91)	0.346(1)	0.4123(4)	0.4532(4)	0.0735	
H(92)	0.139(1)	0.4178(4)	0.4348(4)	0.0735	
C(10)	0.229(1)	0.2947(4)	0.4440(4)	0.0579	
H(101)	0.327(1)	0.2666(4)	0.4729(4)	0.0804	
H(102)	0.119(1)	0.2723(4)	0.4534(4)	0.0804	
C(11)	0.240(1)	0.2774(5)	0.3665(4)	0.0606	
H(111)	0.349(1)	0.3001(5)	0.3565(4)	0.0837	
H(112)	0.142(1)	0.3042(5)	0.3371(4)	0.0837	
C(12)	0.233(1)	0.1826(5)	0.3512(4)	0.0701	
H(121)	0.334(1)	0.1569(5)	0.3801(4)	0.0970	

H(122)	0.126 (1)	0.1604 (5)	0.3633 (4)	0.0970	
C(13)	0.237 (1)	0.1593 (5)	0.2756 (4)	0.0715	
H(131)	0.345 (1)	0.1804 (5)	0.2632 (4)	0.0997	
H(132)	0.137 (1)	0.1851 (5)	0.2463 (4)	0.0997	
C(14)	0.227 (2)	0.0639 (6)	0.2631 (5)	0.0875	
H(141)	0.327 (2)	0.0390 (6)	0.2929 (5)	0.1164	
H(142)	0.119 (2)	0.0436 (6)	0.2761 (5)	0.1164	
C(15)	0.232 (2)	0.0380 (7)	0.1871 (5)	0.0987	
H(151)	0.227 (2)	-0.0221 (7)	0.1829 (5)	0.1408	
H(152)	0.340 (2)	0.0579 (7)	0.1738 (5)	0.1408	
H(153)	0.132 (2)	0.0625 (7)	0.1570 (5)	0.1408	
C(16)	0.221 (1)	0.7003 (5)	0.4603 (4)	0.0683	
H(161)	0.323 (1)	0.6792 (5)	0.4437 (4)	0.0894	
H(162)	0.119 (1)	0.6668 (5)	0.4415 (4)	0.0894	
C(17)	0.1883	0.7950	0.4366	0.0988	
C(181)	0.344 (3)	0.847 (1)	0.452 (1)	0.138 (3)	0.63 (1)
C(191)	0.462 (3)	0.836 (1)	0.396 (1)	0.138 (3)	0.63 (1)
C(201)	0.566 (3)	0.926 (2)	0.426 (1)	0.138 (3)	0.63 (1)
C(211)	0.660 (4)	0.966 (2)	0.391 (1)	0.138 (3)	0.63 (1)
C(221)	0.825 (3)	1.012 (2)	0.417 (1)	0.138 (3)	0.63 (1)
C(182)	0.283 (5)	0.823 (2)	0.378 (2)	0.138 (3)	0.37 (1)
C(192)	0.423 (4)	0.895 (2)	0.397 (2)	0.138 (3)	0.37 (1)
C(202)	0.652 (4)	0.882 (2)	0.421 (2)	0.138 (3)	0.37 (1)
C(212)	0.725 (5)	0.921 (3)	0.381 (2)	0.138 (3)	0.37 (1)
C(222)	0.868 (5)	0.984 (2)	0.405 (2)	0.138 (3)	0.37 (1)

## Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.179 (7)	0.033 (3)	0.045 (3)	-0.000 (2)	0.012 (4)	-0.004 (4)
O(2)	0.156 (6)	0.040 (3)	0.055 (3)	0.002 (2)	0.033 (4)	0.003 (3)
O(3)	0.228 (9)	0.041 (3)	0.053 (3)	-0.010 (3)	0.010 (5)	0.004 (4)
O(4)	0.143 (6)	0.033 (3)	0.073 (4)	-0.002 (3)	0.026 (4)	-0.005 (3)
O(5)	0.098 (4)	0.035 (2)	0.044 (3)	-0.002 (2)	0.017 (3)	0.003 (3)
O(6)	0.095 (5)	0.034 (3)	0.063 (3)	0.007 (2)	0.017 (3)	-0.006 (3)
C(2)	0.057 (5)	0.033 (4)	0.047 (4)	-0.003 (3)	0.006 (4)	-0.001 (3)
C(3)	0.062 (5)	0.029 (4)	0.052 (4)	-0.002 (3)	0.010 (4)	0.002 (3)
C(5)	0.065 (6)	0.033 (4)	0.049 (4)	-0.005 (3)	0.007 (4)	-0.001 (4)
C(6)	0.056 (5)	0.036 (4)	0.058 (5)	0.001 (3)	0.013 (4)	-0.001 (4)
C(7)	0.070 (6)	0.033 (4)	0.048 (4)	0.000 (3)	0.007 (4)	0.003 (4)
C(8)	0.071 (6)	0.034 (4)	0.061 (5)	-0.006 (3)	0.007 (4)	-0.001 (4)
C(1)	0.069 (6)	0.038 (3)	0.046 (4)	-0.001 (3)	0.013 (4)	-0.001 (4)
C(4)	0.062 (5)	0.038 (3)	0.046 (4)	-0.002 (3)	0.009 (4)	0.002 (4)
C(9)	0.070 (6)	0.047 (4)	0.050 (4)	-0.005 (4)	0.015 (4)	0.001 (4)
C(10)	0.096 (7)	0.040 (4)	0.055 (5)	-0.008 (3)	0.022 (5)	0.003 (4)
C(11)	0.073 (6)	0.056 (5)	0.058 (5)	-0.012 (4)	0.015 (4)	-0.000 (4)
C(12)	0.105 (8)	0.057 (5)	0.069 (5)	-0.022 (4)	0.021 (5)	0.006 (5)
C(13)	0.082 (7)	0.069 (6)	0.072 (5)	-0.020 (4)	0.017 (5)	-0.005 (5)
C(14)	0.13 (1)	0.078 (6)	0.081 (7)	-0.031 (5)	0.019 (7)	0.009 (7)
C(15)	0.13 (1)	0.124 (9)	0.106 (8)	-0.067 (7)	0.047 (7)	-0.022 (8)
C(16)	0.116 (8)	0.053 (5)	0.060 (5)	0.014 (4)	0.024 (5)	-0.007 (5)
C(17)	0.17 (1)	0.067 (6)	0.107 (8)	0.036 (6)	0.031 (9)	0.002 (8)

## Tabelle der Bindungslängen und geschätzte Standardabweichungen [Å]

O(1) - C(7)	1.258 (8)
O(2) - C(7)	1.248 (8)
O(3) - C(8)	1.237 (8)
O(4) - C(8)	1.263 (8)
O(5) - C(2)	1.349 (7)
O(5) - C(9)	1.444 (8)
O(6) - C(6)	1.352 (8)

O(6) - C(16)	1.431(8)
C(2) - C(3)	1.405(9)
C(2) - C(1)	1.385(9)
C(3) - C(7)	1.480(9)
C(3) - C(4)	1.391(9)
C(5) - C(6)	1.399(9)
C(5) - C(8)	1.482(9)
C(5) - C(4)	1.399(9)
C(6) - C(1)	1.394(9)
C(9) - C(10)	1.517(9)
C(10) - C(11)	1.529(9)
C(11) - C(12)	1.52(1)
C(12) - C(13)	1.50(1)
C(13) - C(14)	1.52(1)
C(14) - C(15)	1.52(1)
C(16) - C(17)	1.566(7)
C(17) - C(181)	1.43(2)
C(17) - C(182)	1.50(3)
C(181) - C(191)	1.53(3)
C(181) - C(182)	1.46(4)
C(181) - C(192)	1.51(4)
C(191) - C(201)	1.67(3)
C(191) - C(182)	1.36(4)
C(191) - C(192)	0.98(4)
C(191) - C(202)	1.60(4)
C(201) - C(211)	1.23(2)
C(201) - C(192)	1.23(3)
C(201) - C(202)	0.97(4)
C(201) - C(212)	1.60(4)
C(211) - C(221)	1.46(3)
C(211) - C(202)	1.45(4)
C(211) - C(212)	0.91(4)
C(211) - C(222)	1.58(5)
C(221) - C(212)	1.72(5)
C(221) - C(222)	0.62(5)
C(182) - C(192)	1.55(4)
C(192) - C(202)	1.73(4)
C(202) - C(212)	1.18(3)
C(212) - C(222)	1.49(4)

Tabelle der Bindungswinkel sowie geschätzte Standardabweichungen [°]

C(2) - O(5) - C(9)	119.6(5)
C(6) - O(6) - C(16)	120.2(5)
O(5) - C(2) - C(3)	117.3(6)
O(5) - C(2) - C(1)	122.9(6)
C(3) - C(2) - C(1)	119.8(6)
C(2) - C(3) - C(7)	125.2(6)
C(2) - C(3) - C(4)	118.1(6)
C(7) - C(3) - C(4)	116.7(6)
C(6) - C(5) - C(8)	125.9(6)
C(6) - C(5) - C(4)	117.9(6)
C(8) - C(5) - C(4)	116.2(6)
O(6) - C(6) - C(5)	117.8(6)
O(6) - C(6) - C(1)	122.4(6)
C(5) - C(6) - C(1)	119.9(6)
O(1) - C(7) - O(2)	121.2(6)
O(1) - C(7) - C(3)	120.3(6)
O(2) - C(7) - C(3)	118.5(6)
O(3) - C(8) - O(4)	121.5(6)
O(3) - C(8) - C(5)	118.8(6)
O(4) - C(8) - C(5)	119.6(7)
C(2) - C(1) - C(6)	121.4(6)

---

C(3) - C(4) - C(5)	122.9(6)
O(5) - C(9) - C(10)	105.0(5)
C(9) - C(10) - C(11)	112.8(6)
C(10) - C(11) - C(12)	110.9(6)
C(11) - C(12) - C(13)	114.8(7)
C(12) - C(13) - C(14)	112.6(7)
C(13) - C(14) - C(15)	113.9(9)
O(6) - C(16) - C(17)	108.4(5)
C(16) - C(17) - C(181)	114.1(9)
C(16) - C(17) - C(182)	115.2(14)
C(181) - C(17) - C(182)	59.8(14)
C(17) - C(181) - C(191)	110.7(16)
C(17) - C(181) - C(182)	62.4(15)
C(191) - C(181) - C(182)	53.9(16)
C(17) - C(181) - C(192)	124.0(20)
C(191) - C(181) - C(192)	37.5(15)
C(182) - C(181) - C(192)	63.2(17)
C(181) - C(191) - C(201)	87.3(16)
C(181) - C(191) - C(182)	60.4(17)
C(201) - C(191) - C(182)	127.1(25)
C(181) - C(191) - C(192)	69.9(26)
C(201) - C(191) - C(192)	46.6(22)
C(182) - C(191) - C(192)	81.7(28)
C(181) - C(191) - C(202)	109.9(21)
C(201) - C(191) - C(202)	34.5(14)
C(182) - C(191) - C(202)	161.6(28)
C(192) - C(191) - C(202)	80.1(25)
C(191) - C(201) - C(211)	121.7(21)
C(191) - C(201) - C(192)	35.4(18)
C(211) - C(201) - C(192)	120.3(30)
C(191) - C(201) - C(202)	69.0(24)
C(211) - C(201) - C(202)	81.0(29)
C(192) - C(201) - C(202)	103.1(31)
C(191) - C(201) - C(212)	96.9(20)
C(211) - C(201) - C(212)	34.2(17)
C(192) - C(201) - C(212)	114.9(26)
C(202) - C(201) - C(212)	47.4(22)
C(201) - C(211) - C(221)	128.6(23)
C(201) - C(211) - C(202)	41.6(17)
C(221) - C(211) - C(202)	115.1(23)
C(201) - C(211) - C(212)	95.8(33)
C(221) - C(211) - C(212)	90.2(35)
C(202) - C(211) - C(212)	54.8(27)
C(201) - C(211) - C(222)	131.7(27)
C(221) - C(211) - C(222)	23.1(18)
C(202) - C(211) - C(222)	102.4(24)
C(212) - C(211) - C(222)	67.5(30)
C(211) - C(221) - C(212)	31.8(15)
C(211) - C(221) - C(222)	89.7(52)
C(212) - C(221) - C(222)	58.4(46)
C(17) - C(182) - C(181)	57.7(14)
C(17) - C(182) - C(191)	116.9(25)
C(181) - C(182) - C(191)	65.7(19)
C(17) - C(182) - C(192)	116.2(24)
C(181) - C(182) - C(192)	59.9(19)
C(191) - C(182) - C(192)	38.5(16)
C(181) - C(192) - C(191)	72.6(27)
C(181) - C(192) - C(201)	107.6(30)
C(191) - C(192) - C(201)	97.9(33)
C(181) - C(192) - C(182)	57.0(17)
C(191) - C(192) - C(182)	59.8(25)
C(201) - C(192) - C(182)	154.8(36)
C(181) - C(192) - C(202)	104.7(26)

---

C(191) - C(192) - C(202)	66.1 (25)
C(201) - C(192) - C(202)	33.2 (17)
C(182) - C(192) - C(202)	125.8 (29)
C(191) - C(202) - C(201)	76.5 (25)
C(191) - C(202) - C(211)	113.0 (25)
C(201) - C(202) - C(211)	57.3 (23)
C(191) - C(202) - C(192)	33.9 (14)
C(201) - C(202) - C(192)	43.7 (22)
C(211) - C(202) - C(192)	83.9 (24)
C(191) - C(202) - C(212)	122.1 (33)
C(201) - C(202) - C(212)	95.4 (36)
C(211) - C(202) - C(212)	38.7 (21)
C(192) - C(202) - C(212)	108.9 (31)
C(201) - C(212) - C(211)	50.0 (25)
C(201) - C(212) - C(221)	93.8 (22)
C(211) - C(212) - C(221)	58.0 (28)
C(201) - C(212) - C(202)	37.2 (21)
C(211) - C(212) - C(202)	86.5 (38)
C(221) - C(212) - C(202)	113.9 (32)
C(201) - C(212) - C(222)	112.5 (28)
C(211) - C(212) - C(222)	78.4 (36)
C(221) - C(212) - C(222)	20.8 (19)
C(202) - C(212) - C(222)	123.5 (35)
C(211) - C(222) - C(221)	67.2 (48)
C(211) - C(222) - C(212)	34.2 (17)
C(221) - C(222) - C(212)	100.8 (56)

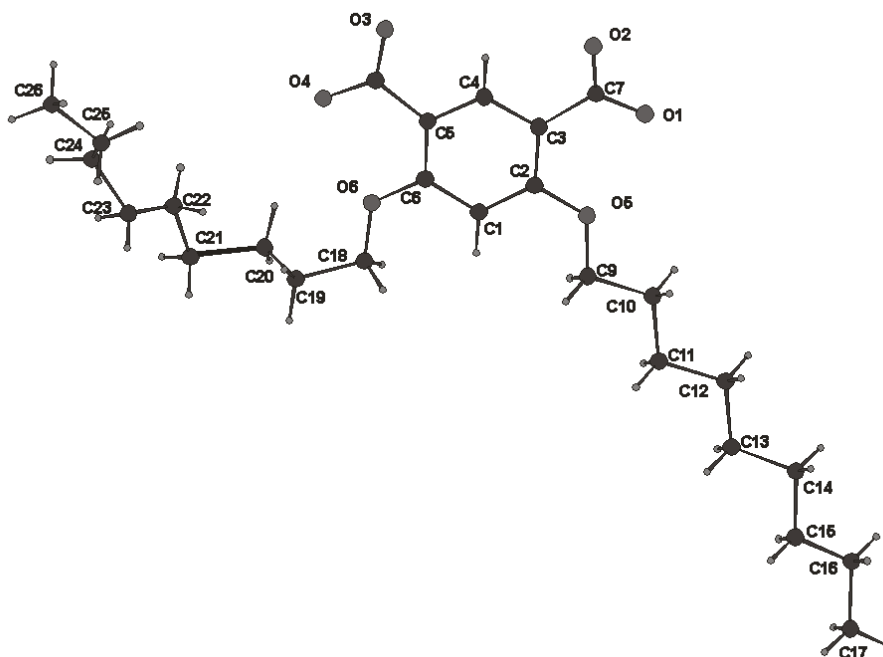
Kristallstruktur von  $(C_9O)_2IsA$  (12)

Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.1526(9)	0.449(1)	0.5549(7)	0.0897	
O(2)	0.0949(9)	0.466(1)	0.3970(7)	0.0886	
O(3)	0.3830(9)	0.487(1)	0.1019(6)	0.0748	
O(4)	0.6062(9)	0.438(1)	0.1100(6)	0.0747	
O(5)	0.4123(8)	0.3354(9)	0.6072(6)	0.0656	
O(6)	0.7166(8)	0.341(1)	0.3065(6)	0.0716	
C(2)	0.438(1)	0.361(1)	0.5003(9)	0.0589	
C(3)	0.326(1)	0.410(1)	0.4293(8)	0.0593	
C(5)	0.480(1)	0.412(1)	0.2761(9)	0.0572	
C(6)	0.591(1)	0.363(1)	0.3488(9)	0.0650	
C(7)	0.184(1)	0.446(1)	0.4621(9)	0.0641	
C(8)	0.491(1)	0.449(1)	0.1541(9)	0.0633	
C(1)	0.570(1)	0.336(1)	0.4610(9)	0.0633	
C(4)	0.352(1)	0.434(1)	0.3192(9)	0.0581	
H(11)	0.645(1)	0.299(1)	0.5104(9)	0.0767	
H(41)	0.278(1)	0.463(1)	0.2703(9)	0.0728	
C(9)	0.520(1)	0.280(1)	0.6858(8)	0.0682	
H(91)	0.573(1)	0.339(1)	0.6691(8)	0.0811	
H(92)	0.576(1)	0.197(1)	0.6864(8)	0.0811	
C(10)	0.455(1)	0.262(1)	0.7965(9)	0.0672	
H(101)	0.400(1)	0.346(1)	0.7948(9)	0.0833	
H(102)	0.400(1)	0.205(1)	0.8113(9)	0.0833	
C(11)	0.561(1)	0.201(1)	0.8878(8)	0.0712	
H(111)	0.612(1)	0.260(1)	0.8750(8)	0.0866	
H(112)	0.618(1)	0.119(1)	0.8872(8)	0.0866	
C(12)	0.497(1)	0.178(1)	1.0028(9)	0.0708	
H(121)	0.438(1)	0.260(1)	1.0039(9)	0.0908	
H(122)	0.447(1)	0.117(1)	1.0171(9)	0.0908	
C(13)	0.603(1)	0.116(1)	1.0932(9)	0.0804	
H(131)	0.652(1)	0.177(1)	1.0795(9)	0.1005	
H(132)	0.663(1)	0.035(1)	1.0909(9)	0.1005	

C(14)	0.542 (2)	0.089 (2)	1.208 (1)	0.0858		
H(141)	0.485 (2)	0.170 (2)	1.212 (1)	0.1116		
H(142)	0.491 (2)	0.029 (2)	1.222 (1)	0.1116		
C(15)	0.662 (2)	0.021 (2)	1.296 (1)	0.1290		
H(151)	0.714 (2)	0.080 (2)	1.281 (1)	0.1404		
H(152)	0.718 (2)	-0.060 (2)	1.292 (1)	0.1404		
C(16)	0.622 (3)	-0.006 (2)	1.403 (2)	0.1765		
H(161)	0.568 (3)	0.075 (2)	1.409 (2)	0.1683		
H(162)	0.569 (3)	-0.065 (2)	1.420 (2)	0.1683		
C(17)	0.745 (2)	-0.069 (2)	1.482 (2)	0.1416		
H(171)	0.721 (2)	-0.091 (2)	1.557 (2)	0.1681		
H(172)	0.796 (2)	-0.008 (2)	1.461 (2)	0.1681		
H(173)	0.797 (2)	-0.148 (2)	1.472 (2)	0.1681		
C(18)	0.836 (1)	0.290 (2)	0.375 (1)	0.0922		
H(181)	0.835 (1)	0.351 (2)	0.407 (1)	0.1101		
H(182)	0.839 (1)	0.206 (2)	0.431 (1)	0.1101		
C(19)	0.959 (2)	0.272 (3)	0.300 (2)	0.158 (8)		
C(21)	1.088 (3)	0.286 (3)	0.137 (2)	0.185 (9)		
C(23)	1.054 (3)	0.241 (3)	-0.030 (3)	0.24 (1)		
C(24)	0.989 (4)	0.236 (4)	-0.116 (4)	0.28 (2)		
C(25)	0.969 (4)	0.188 (5)	-0.158 (4)	0.30 (2)		
C(26)	0.935 (3)	0.179 (3)	-0.263 (3)	0.22 (1)		
C(201)	0.970 (4)	0.354 (4)	0.219 (3)	0.154 (7)	0.60 (2)	
C(221)	0.994 (4)	0.289 (4)	0.036 (3)	0.154 (7)	0.60 (2)	
C(202)	0.973 (5)	0.214 (5)	0.242 (4)	0.154 (7)	0.40 (2)	
C(222)	1.103 (6)	0.223 (5)	0.080 (5)	0.154 (7)	0.40 (2)	

## Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.071 (6)	0.20 (1)	0.070 (6)	-0.076 (7)	0.016 (5)	-0.040 (7)
O(2)	0.078 (6)	0.20 (1)	0.066 (5)	-0.071 (6)	0.013 (5)	-0.046 (7)
O(3)	0.069 (6)	0.133 (9)	0.049 (5)	-0.041 (5)	0.000 (4)	-0.017 (6)
O(4)	0.073 (6)	0.126 (8)	0.049 (5)	-0.038 (5)	0.007 (4)	-0.024 (6)
O(5)	0.074 (6)	0.104 (8)	0.039 (4)	-0.026 (5)	0.005 (4)	-0.031 (5)
O(6)	0.055 (5)	0.125 (8)	0.057 (5)	-0.041 (5)	0.008 (4)	-0.017 (5)
C(2)	0.078 (8)	0.073 (9)	0.043 (6)	-0.026 (6)	0.013 (6)	-0.032 (7)
C(3)	0.073 (9)	0.08 (1)	0.042 (6)	-0.027 (6)	0.007 (6)	-0.030 (7)
C(5)	0.073 (8)	0.066 (9)	0.041 (6)	-0.025 (6)	0.006 (6)	-0.015 (7)
C(6)	0.072 (8)	0.09 (1)	0.048 (6)	-0.031 (6)	0.009 (6)	-0.027 (7)
C(7)	0.073 (9)	0.09 (1)	0.047 (6)	-0.032 (7)	0.015 (6)	-0.035 (8)
C(8)	0.077 (9)	0.07 (1)	0.050 (7)	-0.031 (7)	0.015 (7)	-0.024 (8)
C(1)	0.070 (9)	0.077 (9)	0.048 (6)	-0.026 (6)	-0.004 (6)	-0.017 (7)
C(4)	0.060 (7)	0.069 (9)	0.048 (6)	-0.023 (6)	0.004 (5)	-0.019 (6)
C(9)	0.089 (9)	0.08 (1)	0.046 (6)	-0.020 (6)	0.007 (6)	-0.036 (8)
C(10)	0.080 (9)	0.09 (1)	0.044 (6)	-0.024 (6)	0.010 (6)	-0.035 (8)
C(11)	0.10 (1)	0.09 (1)	0.042 (6)	-0.024 (7)	-0.002 (6)	-0.030 (8)
C(12)	0.09 (1)	0.08 (1)	0.046 (6)	-0.018 (7)	0.000 (6)	-0.019 (8)
C(13)	0.11 (1)	0.08 (1)	0.054 (7)	-0.022 (7)	-0.015 (7)	-0.022 (9)
C(14)	0.14 (1)	0.08 (1)	0.049 (7)	-0.018 (8)	-0.011 (8)	-0.03 (1)
C(15)	0.18 (2)	0.18 (2)	0.06 (1)	-0.03 (1)	-0.01 (1)	-0.04 (2)
C(16)	0.31 (3)	0.16 (2)	0.12 (2)	-0.03 (2)	-0.05 (2)	-0.08 (2)
C(17)	0.28 (2)	0.12 (2)	0.14 (2)	0.01 (1)	-0.15 (2)	-0.03 (2)
C(18)	0.067 (9)	0.17 (2)	0.07 (1)	-0.05 (1)	0.002 (8)	-0.03 (1)

## Tabelle der Bindungslängen samt geschätzten Standarabweichungen [Å]

O(1) - C(7)	1.25 (1)
O(2) - C(7)	1.25 (1)
O(3) - C(8)	1.25 (1)
O(4) - C(8)	1.27 (1)

---

O(5) - C(2)	1.34 (1)
O(5) - C(9)	1.43 (1)
O(6) - C(6)	1.35 (1)
O(6) - C(18)	1.44 (1)
C(2) - C(3)	1.40 (2)
C(2) - C(1)	1.40 (2)
C(3) - C(7)	1.47 (2)
C(3) - C(4)	1.39 (1)
C(5) - C(6)	1.42 (2)
C(5) - C(8)	1.50 (1)
C(5) - C(4)	1.38 (1)
C(6) - C(1)	1.40 (1)
C(9) - C(10)	1.51 (1)
C(10) - C(11)	1.52 (2)
C(11) - C(12)	1.55 (1)
C(12) - C(13)	1.52 (2)
C(13) - C(14)	1.53 (2)
C(14) - C(15)	1.60 (2)
C(15) - C(16)	1.37 (2)
C(16) - C(17)	1.54 (2)
C(18) - C(19)	1.55 (2)
C(19) - C(201)	1.13 (4)
C(19) - C(202)	1.18 (5)
C(21) - C(221)	1.73 (5)
C(21) - C(222)	1.22 (5)
C(23) - C(24)	1.43 (4)
C(23) - C(221)	1.23 (4)
C(23) - C(222)	1.52 (5)
C(24) - C(25)	1.00 (6)
C(25) - C(26)	1.52 (4)
C(201) - C(202)	1.50 (6)
C(221) - C(222)	1.21 (6)

Tabelle der Bindungswinkel und deren Standardabweichungen [°]

C(2) - O(5) - C(9)	121.0 (9)
C(6) - O(6) - C(18)	121.5 (9)
O(5) - C(2) - C(3)	117.4 (10)
O(5) - C(2) - C(1)	121.6 (11)
C(3) - C(2) - C(1)	121.0 (10)
C(2) - C(3) - C(7)	124.7 (10)
C(2) - C(3) - C(4)	117.7 (11)
C(7) - C(3) - C(4)	117.5 (11)
C(6) - C(5) - C(8)	124.9 (11)
C(6) - C(5) - C(4)	118.0 (10)
C(8) - C(5) - C(4)	117.0 (11)
O(6) - C(6) - C(5)	117.8 (10)
O(6) - C(6) - C(1)	122.0 (11)
C(5) - C(6) - C(1)	120.2 (11)
O(1) - C(7) - O(2)	120.5 (12)
O(1) - C(7) - C(3)	121.2 (11)
O(2) - C(7) - C(3)	118.2 (10)
O(3) - C(8) - O(4)	123.7 (11)
O(3) - C(8) - C(5)	117.0 (11)
O(4) - C(8) - C(5)	119.3 (12)
C(2) - C(1) - C(6)	119.5 (12)
C(3) - C(4) - C(5)	123.5 (11)
O(5) - C(9) - C(10)	106.3 (10)
C(9) - C(10) - C(11)	111.1 (10)
C(10) - C(11) - C(12)	112.4 (11)
C(11) - C(12) - C(13)	111.8 (11)
C(12) - C(13) - C(14)	112.4 (12)
C(13) - C(14) - C(15)	108.2 (13)

---

C(14) - C(15) - C(16)	114.7 (18)
C(15) - C(16) - C(17)	111.2 (21)
O(6) - C(18) - C(19)	107.1 (13)
C(18) - C(19) - C(201)	122.6 (31)
C(18) - C(19) - C(202)	123.3 (34)
C(201) - C(19) - C(202)	81.2 (34)
C(221) - C(21) - C(222)	44.0 (28)
C(24) - C(23) - C(221)	124.2 (41)
C(24) - C(23) - C(222)	165.2 (38)
C(221) - C(23) - C(222)	50.7 (26)
C(23) - C(24) - C(25)	153.2 (61)
C(24) - C(25) - C(26)	153.2 (61)
C(19) - C(201) - C(202)	50.9 (26)
C(21) - C(221) - C(23)	118.6 (37)
C(21) - C(221) - C(222)	44.5 (32)
C(23) - C(221) - C(222)	77.1 (37)
C(19) - C(202) - C(201)	47.9 (26)
C(21) - C(222) - C(23)	138.8 (50)
C(21) - C(222) - C(221)	91.5 (46)
C(23) - C(222) - C(221)	52.2 (31)

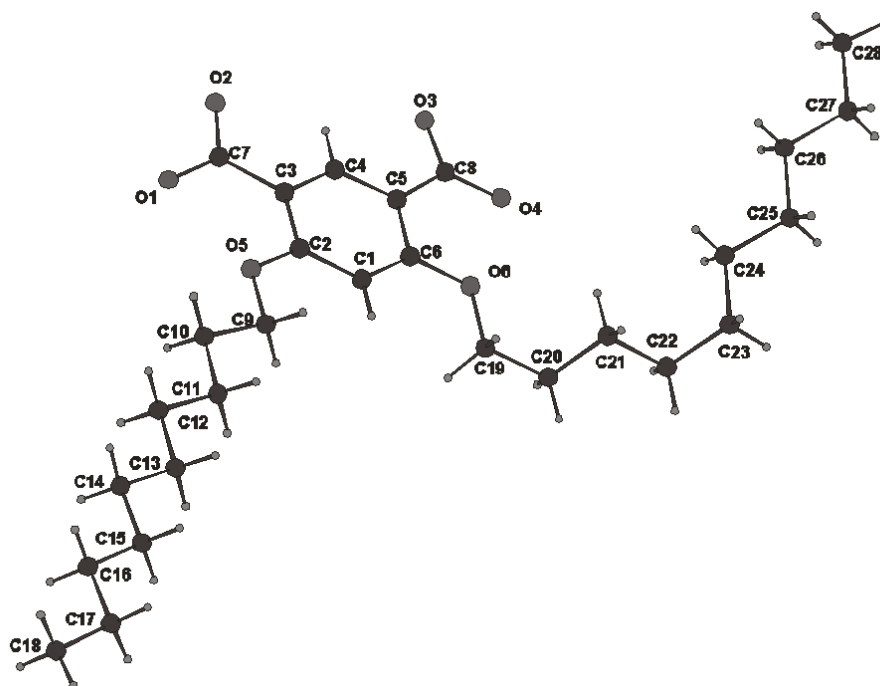
Kristallstruktur von  $(C_{10}O)_2IsA$  (13)

Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.3562 (2)	0.5547 (3)	-0.0578 (2)	0.0681	
O(2)	0.4052 (2)	0.5272 (3)	0.1055 (2)	0.0735	
O(3)	0.1199 (2)	0.5084 (3)	0.3980 (2)	0.0640	
O(4)	-0.0908 (2)	0.5593 (3)	0.3908 (2)	0.0624	
O(5)	0.1130 (2)	0.6586 (2)	-0.1068 (1)	0.0501	
O(6)	-0.1860 (2)	0.6435 (2)	0.1976 (2)	0.0546	
C(2)	0.0841 (3)	0.6337 (3)	0.0006 (2)	0.0445	
C(3)	0.1866 (3)	0.5855 (3)	0.0709 (2)	0.0459	
C(5)	0.0348 (3)	0.5823 (3)	0.2250 (2)	0.0450	
C(6)	-0.0668 (3)	0.6275 (3)	0.1540 (2)	0.0454	
C(7)	0.3236 (3)	0.5538 (3)	0.0365 (2)	0.0500	
C(8)	0.0172 (3)	0.5491 (3)	0.3451 (2)	0.0482	
C(1)	-0.0408 (3)	0.6549 (3)	0.0422 (2)	0.0461	
C(4)	0.1582 (3)	0.5627 (3)	0.1814 (2)	0.0468	
H(11)	-0.1098 (3)	0.6887 (3)	-0.0059 (2)	0.0597	
H(41)	0.2275 (3)	0.5322 (3)	0.2288 (2)	0.0598	
C(9)	0.0103 (3)	0.7123 (3)	-0.1811 (2)	0.0487	
H(91)	-0.0449 (3)	0.6535 (3)	-0.1618 (2)	0.0643	
H(92)	-0.0372 (3)	0.7952 (3)	-0.1791 (2)	0.0643	
C(10)	0.0683 (3)	0.7321 (3)	-0.2953 (2)	0.0527	
H(101)	0.1151 (3)	0.6489 (3)	-0.2972 (2)	0.0688	
H(102)	0.1243 (3)	0.7900 (3)	-0.3139 (2)	0.0688	
C(11)	-0.0370 (3)	0.7923 (3)	-0.3776 (2)	0.0546	
H(111)	-0.0917 (3)	0.7330 (3)	-0.3579 (2)	0.0733	
H(112)	-0.0843 (3)	0.8740 (3)	-0.3730 (2)	0.0733	
C(12)	0.0100 (4)	0.8188 (4)	-0.4964 (2)	0.0571	
H(121)	0.0566 (4)	0.7375 (4)	-0.5022 (2)	0.0748	
H(122)	0.0647 (4)	0.8782 (4)	-0.5171 (2)	0.0748	
C(13)	-0.0995 (4)	0.8777 (4)	-0.5737 (2)	0.0618	
H(131)	-0.1525 (4)	0.8168 (4)	-0.5532 (2)	0.0811	
H(132)	-0.1469 (4)	0.9573 (4)	-0.5654 (2)	0.0811	
C(14)	-0.0597 (4)	0.9101 (4)	-0.6948 (2)	0.0598	

H(141)	-0.0138 (4)	0.8309 (4)	-0.7046 (2)	0.0801
H(142)	-0.0061 (4)	0.9707 (4)	-0.7163 (2)	0.0801
C(15)	-0.1746 (4)	0.9717 (4)	-0.7668 (3)	0.0693
H(151)	-0.2299 (4)	0.9125 (4)	-0.7416 (3)	0.0908
H(152)	-0.2177 (4)	1.0528 (4)	-0.7589 (3)	0.0908
C(16)	-0.1444 (4)	1.0019 (4)	-0.8880 (2)	0.0655
H(161)	-0.1021 (4)	0.9211 (4)	-0.8967 (2)	0.0844
H(162)	-0.0891 (4)	1.0611 (4)	-0.9139 (2)	0.0844
C(17)	-0.2611 (4)	1.0624 (4)	-0.9569 (3)	0.0806
H(171)	-0.3188 (4)	1.0058 (4)	-0.9278 (3)	0.1003
H(172)	-0.3003 (4)	1.1459 (4)	-0.9521 (3)	0.1003
C(18)	-0.2313 (5)	1.0829 (5)	-1.0768 (3)	0.0928
H(181)	-0.3073 (5)	1.1215 (5)	-1.1172 (3)	0.1171
H(182)	-0.1921 (5)	0.9994 (5)	-1.0817 (3)	0.1171
H(183)	-0.1737 (5)	1.1396 (5)	-1.1060 (3)	0.1171
C(19)	-0.2940 (3)	0.6779 (4)	0.1317 (3)	0.0655
H(191)	-0.2775 (3)	0.6271 (4)	0.0871 (3)	0.0868
H(192)	-0.3110 (3)	0.7694 (4)	0.0866 (3)	0.0868
C(20)	-0.4090 (4)	0.6530 (6)	0.2104 (4)	0.0924
H(201)	-0.4823 (4)	0.6716 (6)	0.1702 (4)	0.1184
H(202)	-0.3886 (4)	0.5617 (6)	0.2562 (4)	0.1184
C(21)	-0.4409 (4)	0.7227 (6)	0.2828 (4)	0.0964
H(211)	-0.4682 (4)	0.8141 (6)	0.2391 (4)	0.1261
H(212)	-0.3674 (4)	0.7089 (6)	0.3211 (4)	0.1261
C(22)	-0.5517 (5)	0.6839 (6)	0.3649 (4)	0.0972
H(221)	-0.6236 (5)	0.6943 (6)	0.3262 (4)	0.1273
H(222)	-0.5229 (5)	0.5933 (6)	0.4103 (4)	0.1273
C(23)	-0.5878 (5)	0.7596 (7)	0.4401 (4)	0.1217
H(231)	-0.6601 (5)	0.7374 (7)	0.4861 (4)	0.1582
H(232)	-0.6091 (5)	0.8502 (7)	0.3929 (4)	0.1582
C(24)	-0.4860 (5)	0.7469 (6)	0.5103 (4)	0.1115
H(241)	-0.4511 (5)	0.6545 (6)	0.5452 (4)	0.1367
H(242)	-0.4213 (5)	0.7880 (6)	0.4654 (4)	0.1367
C(25)	-0.5284 (5)	0.8041 (6)	0.5979 (4)	0.1193
H(251)	-0.5877 (5)	0.7577 (6)	0.6465 (4)	0.1513
H(252)	-0.5700 (5)	0.8947 (6)	0.5632 (4)	0.1513
C(26)	-0.4260 (5)	0.7978 (6)	0.6645 (4)	0.1089
H(261)	-0.3826 (5)	0.7074 (6)	0.6968 (4)	0.1351
H(262)	-0.3684 (5)	0.8467 (6)	0.6159 (4)	0.1351
C(27)	-0.4657 (6)	0.8492 (6)	0.7519 (4)	0.1229
H(271)	-0.5249 (6)	0.8016 (6)	0.7994 (4)	0.1545
H(272)	-0.5074 (6)	0.9402 (6)	0.7193 (4)	0.1545
C(28)	-0.3647 (6)	0.8372 (6)	0.8202 (5)	0.1382
H(281)	-0.3987 (6)	0.8722 (6)	0.8751 (5)	0.1710
H(282)	-0.3227 (6)	0.7465 (6)	0.8538 (5)	0.1710
H(283)	-0.3052 (6)	0.8850 (6)	0.7738 (5)	0.1710

## Anisotrope Temperatursfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.056 (2)	0.148 (3)	0.048 (1)	-0.049 (2)	0.009 (1)	-0.022 (2)
O(2)	0.055 (2)	0.164 (3)	0.052 (1)	-0.048 (2)	0.002 (1)	-0.024 (2)
O(3)	0.060 (2)	0.127 (2)	0.035 (1)	-0.028 (1)	-0.003 (1)	-0.016 (2)
O(4)	0.061 (2)	0.111 (2)	0.037 (1)	-0.028 (1)	0.007 (1)	-0.018 (1)
O(5)	0.055 (1)	0.080 (2)	0.0277 (9)	-0.017 (1)	0.0027 (9)	-0.017 (1)
O(6)	0.047 (1)	0.096 (2)	0.038 (1)	-0.029 (1)	0.001 (1)	-0.010 (1)
C(2)	0.056 (2)	0.054 (2)	0.029 (1)	-0.014 (1)	0.001 (1)	-0.015 (2)
C(3)	0.050 (2)	0.061 (2)	0.033 (1)	-0.020 (1)	0.003 (1)	-0.015 (2)
C(5)	0.052 (2)	0.059 (2)	0.030 (1)	-0.018 (1)	0.003 (1)	-0.013 (2)
C(6)	0.049 (2)	0.055 (2)	0.036 (1)	-0.019 (1)	0.002 (1)	-0.011 (2)
C(7)	0.056 (2)	0.070 (2)	0.034 (1)	-0.020 (1)	0.005 (1)	-0.021 (2)
C(8)	0.056 (2)	0.064 (2)	0.033 (1)	-0.021 (1)	0.002 (1)	-0.012 (2)

C(1)	0.051(2)	0.058(2)	0.032(1)	-0.017(1)	-0.002(1)	-0.009(2)
C(4)	0.053(2)	0.060(2)	0.032(1)	-0.017(1)	-0.002(1)	-0.014(2)
C(9)	0.060(2)	0.061(2)	0.030(1)	-0.014(1)	-0.002(1)	-0.013(2)
C(10)	0.071(2)	0.066(2)	0.031(1)	-0.014(1)	0.001(1)	-0.021(2)
C(11)	0.073(2)	0.065(2)	0.032(1)	-0.014(1)	-0.001(1)	-0.017(2)
C(12)	0.079(2)	0.067(2)	0.033(2)	-0.013(2)	-0.001(2)	-0.019(2)
C(13)	0.081(3)	0.078(3)	0.035(2)	-0.014(2)	-0.004(2)	-0.020(2)
C(14)	0.088(3)	0.070(2)	0.033(2)	-0.013(2)	-0.005(2)	-0.021(2)
C(15)	0.091(3)	0.086(3)	0.041(2)	-0.018(2)	-0.007(2)	-0.023(2)
C(16)	0.093(3)	0.075(3)	0.040(2)	-0.017(2)	-0.009(2)	-0.018(2)
C(17)	0.100(3)	0.095(3)	0.053(2)	-0.019(2)	-0.015(2)	-0.018(3)
C(18)	0.126(4)	0.126(4)	0.056(2)	-0.028(2)	-0.028(3)	-0.018(3)
C(19)	0.057(2)	0.111(3)	0.050(2)	-0.039(2)	-0.003(2)	-0.010(2)
C(20)	0.059(3)	0.200(6)	0.098(3)	-0.089(4)	0.007(2)	-0.028(3)
C(21)	0.069(3)	0.188(5)	0.082(3)	-0.066(3)	0.013(2)	-0.029(3)
C(22)	0.082(3)	0.176(5)	0.073(3)	-0.048(3)	0.022(2)	-0.043(3)
C(23)	0.097(4)	0.206(7)	0.111(4)	-0.077(4)	0.025(3)	-0.048(4)
C(24)	0.094(4)	0.154(5)	0.094(4)	-0.046(4)	-0.001(3)	-0.025(4)
C(25)	0.110(4)	0.165(6)	0.107(4)	-0.071(4)	0.011(3)	-0.023(4)
C(26)	0.102(4)	0.138(5)	0.086(3)	-0.040(3)	-0.010(3)	-0.003(3)
C(27)	0.128(5)	0.153(5)	0.106(4)	-0.065(4)	-0.005(4)	-0.017(4)
C(28)	0.129(5)	0.192(7)	0.119(5)	-0.070(5)	-0.034(4)	-0.001(5)

Tabelle der Bindungslängen [Å]

O(1) - C(7)	1.252(3)
O(2) - C(7)	1.259(4)
O(3) - C(8)	1.279(4)
O(4) - C(8)	1.239(4)
O(5) - C(2)	1.351(3)
O(5) - C(9)	1.434(3)
O(6) - C(6)	1.337(3)
O(6) - C(19)	1.438(4)
C(2) - C(3)	1.404(4)
C(2) - C(1)	1.384(4)
C(3) - C(7)	1.483(4)
C(3) - C(4)	1.393(4)
C(5) - C(6)	1.405(4)
C(5) - C(8)	1.488(4)
C(5) - C(4)	1.378(4)
C(6) - C(1)	1.398(4)
C(9) - C(10)	1.514(4)
C(10) - C(11)	1.520(4)
C(11) - C(12)	1.528(4)
C(12) - C(13)	1.512(4)
C(13) - C(14)	1.530(4)
C(14) - C(15)	1.516(5)
C(15) - C(16)	1.517(4)
C(16) - C(17)	1.507(5)
C(17) - C(18)	1.520(5)
C(19) - C(20)	1.523(5)
C(20) - C(21)	1.427(6)
C(21) - C(22)	1.537(6)
C(22) - C(23)	1.509(7)
C(23) - C(24)	1.488(7)
C(24) - C(25)	1.509(6)
C(25) - C(26)	1.487(7)
C(26) - C(27)	1.463(6)
C(27) - C(28)	1.465(7)

Tabelle der Bindungswinkel [°]

---

C(2) - O(5) - C(9)	118.7(2)
C(6) - O(6) - C(19)	120.3(2)
O(5) - C(2) - C(3)	117.5(3)
O(5) - C(2) - C(1)	122.6(3)
C(3) - C(2) - C(1)	119.9(2)
C(2) - C(3) - C(7)	124.6(2)
C(2) - C(3) - C(4)	118.1(3)
C(7) - C(3) - C(4)	117.3(3)
C(6) - C(5) - C(8)	123.9(3)
C(6) - C(5) - C(4)	118.1(2)
C(8) - C(5) - C(4)	118.0(3)
O(6) - C(6) - C(5)	117.5(2)
O(6) - C(6) - C(1)	122.7(3)
C(5) - C(6) - C(1)	119.8(3)
O(1) - C(7) - O(2)	121.7(3)
O(1) - C(7) - C(3)	121.1(3)
O(2) - C(7) - C(3)	117.2(3)
O(3) - C(8) - O(4)	122.4(3)
O(3) - C(8) - C(5)	115.9(3)
O(4) - C(8) - C(5)	121.7(3)
C(2) - C(1) - C(6)	120.9(3)
C(3) - C(4) - C(5)	123.1(3)
O(5) - C(9) - C(10)	108.0(3)
C(9) - C(10) - C(11)	110.0(3)
C(10) - C(11) - C(12)	114.8(3)
C(11) - C(12) - C(13)	112.1(3)
C(12) - C(13) - C(14)	115.2(3)
C(13) - C(14) - C(15)	111.8(3)
C(14) - C(15) - C(16)	115.4(3)
C(15) - C(16) - C(17)	113.8(3)
C(16) - C(17) - C(18)	113.7(4)
O(6) - C(19) - C(20)	106.7(3)
C(19) - C(20) - C(21)	116.8(4)
C(20) - C(21) - C(22)	113.2(5)
C(21) - C(22) - C(23)	113.4(5)
C(22) - C(23) - C(24)	117.0(5)
C(23) - C(24) - C(25)	116.3(5)
C(24) - C(25) - C(26)	116.5(5)
C(25) - C(26) - C(27)	117.2(5)
C(26) - C(27) - C(28)	116.8(5)

**Kristallstruktur von  $(C_{12}O)_2IsA$  (14)**

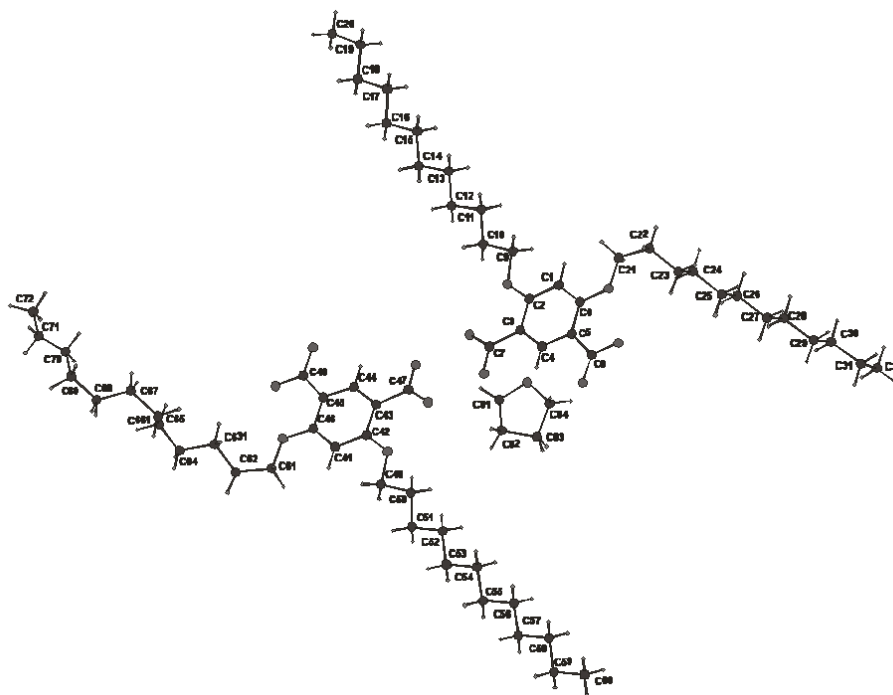


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.8442 (2)	0.3012 (2)	0.3201 (2)	0.0449	
O(2)	0.7331 (2)	0.3580 (2)	0.2467 (2)	0.0474	
O(3)	0.7430 (2)	0.6528 (2)	0.2521 (2)	0.0440	
O(4)	0.8758 (2)	0.7630 (2)	0.2992 (2)	0.0401	
O(5)	1.0088 (2)	0.4109 (2)	0.3948 (2)	0.0378	
O(6)	1.0330 (2)	0.7213 (1)	0.3851 (2)	0.0348	
C(2)	0.9728 (2)	0.4792 (2)	0.3719 (2)	0.0313	
C(3)	0.8753 (3)	0.4576 (2)	0.3239 (2)	0.0321	
C(5)	0.8859 (3)	0.6153 (2)	0.3195 (2)	0.0311	
C(6)	0.9838 (2)	0.6353 (2)	0.3668 (2)	0.0308	
C(7)	0.8149 (2)	0.3668 (2)	0.2962 (2)	0.0311	
C(8)	0.8303 (3)	0.6795 (2)	0.2880 (2)	0.0342	
C(1)	1.0254 (2)	0.5672 (2)	0.3925 (2)	0.0322	
C(4)	0.8362 (2)	0.5270 (2)	0.2995 (2)	0.0306	
H(11)	1.0905 (2)	0.5809 (2)	0.4248 (2)	0.0444	
H(41)	0.7712 (2)	0.5132 (2)	0.2669 (2)	0.0419	
C(9)	1.1101 (3)	0.4240 (2)	0.4366 (2)	0.0365	
H(91)	1.1569 (3)	0.4531 (2)	0.4031 (2)	0.0480	
H(92)	1.1204 (3)	0.4572 (2)	0.4897 (2)	0.0480	
C(10)	1.1201 (3)	0.3313 (2)	0.4471 (3)	0.0390	
H(101)	1.0723 (3)	0.3046 (2)	0.4808 (3)	0.0536	
H(102)	1.1054 (3)	0.2995 (2)	0.3929 (3)	0.0536	
C(11)	1.2227 (3)	0.3255 (2)	0.4894 (3)	0.0399	
H(111)	1.2394 (3)	0.3592 (2)	0.5427 (3)	0.0535	
H(112)	1.2707 (3)	0.3487 (2)	0.4546 (3)	0.0535	
C(12)	1.2238 (3)	0.2306 (2)	0.5021 (3)	0.0425	
H(121)	1.1746 (3)	0.2075 (2)	0.5361 (3)	0.0563	
H(122)	1.2076 (3)	0.1974 (2)	0.4486 (3)	0.0563	
C(13)	1.3244 (3)	0.2216 (2)	0.5451 (3)	0.0439	
H(131)	1.3391 (3)	0.2529 (2)	0.5995 (3)	0.0572	
H(132)	1.3738 (3)	0.2472 (2)	0.5123 (3)	0.0572	
C(14)	1.3296 (3)	0.1274 (3)	0.5548 (3)	0.0415	
H(141)	1.2819 (3)	0.1017 (3)	0.5891 (3)	0.0577	

---

H(142)	1.3139 (3)	0.0952 (3)	0.5008 (3)	0.0577
C(15)	1.4322 (3)	0.1216 (3)	0.5959 (3)	0.0436
H(151)	1.4460 (3)	0.1518 (3)	0.6508 (3)	0.0587
H(152)	1.4797 (3)	0.1504 (3)	0.5628 (3)	0.0587
C(16)	1.4450 (3)	0.0293 (3)	0.6036 (3)	0.0426
H(161)	1.4345 (3)	-0.0008 (3)	0.5489 (3)	0.0563
H(162)	1.3965 (3)	-0.0008 (3)	0.6351 (3)	0.0563
C(17)	1.5481 (3)	0.0295 (3)	0.6489 (3)	0.0448
H(171)	1.5958 (3)	0.0607 (3)	0.6172 (3)	0.0598
H(172)	1.5576 (3)	0.0598 (3)	0.7034 (3)	0.0598
C(18)	1.5672 (3)	-0.0598 (3)	0.6580 (3)	0.0452
H(181)	1.5594 (3)	-0.0903 (3)	0.6038 (3)	0.0607
H(182)	1.5197 (3)	-0.0918 (3)	0.6893 (3)	0.0607
C(19)	1.6721 (3)	-0.0543 (3)	0.7048 (3)	0.0545
H(191)	1.7189 (3)	-0.0233 (3)	0.6724 (3)	0.0728
H(192)	1.6798 (3)	-0.0218 (3)	0.7580 (3)	0.0728
C(20)	1.6939 (4)	-0.1416 (4)	0.7184 (3)	0.0679
H(201)	1.7602 (4)	-0.1332 (4)	0.7473 (3)	0.0884
H(202)	1.6867 (4)	-0.1744 (4)	0.6654 (3)	0.0884
H(203)	1.6476 (4)	-0.1730 (4)	0.7511 (3)	0.0884
C(21)	1.1294 (2)	0.7436 (2)	0.4395 (3)	0.0371
H(211)	1.1733 (2)	0.7135 (2)	0.4178 (3)	0.0510
H(212)	1.1214 (2)	0.7280 (2)	0.4948 (3)	0.0510
C(22)	1.1701 (3)	0.8426 (2)	0.4418 (3)	0.0412
H(221)	1.2352 (3)	0.8589 (2)	0.4743 (3)	0.0563
C(23)	1.1077 (3)	0.8974 (2)	0.4787 (2)	0.0365
H(231)	1.1335 (3)	0.9572 (2)	0.4689 (2)	0.0527
H(232)	1.0406 (3)	0.8768 (2)	0.4507 (2)	0.0527
C(24)	1.1079 (3)	0.8941 (2)	0.5728 (2)	0.0397
H(241)	1.1750 (3)	0.9133 (2)	0.6013 (2)	0.0557
H(242)	1.0801 (3)	0.8347 (2)	0.5830 (2)	0.0557
C(25)	1.0468 (3)	0.9516 (3)	0.6079 (3)	0.0433
H(251)	1.0753 (3)	1.0109 (3)	0.5978 (3)	0.0563
H(252)	0.9802 (3)	0.9326 (3)	0.5787 (3)	0.0563
C(26)	1.0425 (3)	0.9499 (3)	0.7016 (3)	0.0450
H(261)	1.1090 (3)	0.9681 (3)	0.7313 (3)	0.0615
H(262)	1.0127 (3)	0.8911 (3)	0.7121 (3)	0.0615
C(27)	0.9820 (3)	1.0096 (3)	0.7341 (3)	0.0444
H(271)	1.0105 (3)	1.0678 (3)	0.7210 (3)	0.0582
H(272)	0.9150 (3)	0.9897 (3)	0.7057 (3)	0.0582
C(28)	0.9810 (3)	1.0128 (3)	0.8288 (3)	0.0477
H(281)	1.0479 (3)	1.0311 (3)	0.8576 (3)	0.0632
H(282)	0.9504 (3)	0.9552 (3)	0.8421 (3)	0.0632
C(29)	0.9233 (3)	1.0756 (3)	0.8595 (3)	0.0460
H(291)	0.9545 (3)	1.1332 (3)	0.8464 (3)	0.0611
H(292)	0.8567 (3)	1.0575 (3)	0.8298 (3)	0.0611
C(30)	0.9183 (3)	1.0796 (3)	0.9534 (3)	0.0442
H(301)	0.9847 (3)	1.0977 (3)	0.9832 (3)	0.0588
H(302)	0.8868 (3)	1.0222 (3)	0.9667 (3)	0.0588
C(31)	0.8608 (3)	1.1440 (3)	0.9818 (3)	0.0495
H(311)	0.8950 (3)	1.2018 (3)	0.9716 (3)	0.0672
H(312)	0.7960 (3)	1.1281 (3)	0.9489 (3)	0.0672
C(32)	0.8477 (4)	1.1426 (4)	1.0731 (3)	0.0669
H(321)	0.8110 (4)	1.1835 (4)	1.0865 (3)	0.0844
H(322)	0.9121 (4)	1.1589 (4)	1.1067 (3)	0.0844
H(323)	0.8131 (4)	1.0852 (4)	1.0839 (3)	0.0844
O(41)	0.6276 (2)	0.2019 (2)	0.1841 (2)	0.0445
O(42)	0.7328 (2)	0.1448 (2)	0.2639 (2)	0.0439
O(43)	0.7486 (2)	-0.1445 (2)	0.2357 (2)	0.0418
O(44)	0.6191 (2)	-0.2565 (2)	0.1857 (2)	0.0408
O(45)	0.4645 (2)	0.0889 (2)	0.1051 (2)	0.0357
O(46)	0.4646 (2)	-0.2182 (2)	0.0927 (2)	0.0358
C(42)	0.5062 (2)	0.0228 (2)	0.1245 (2)	0.0316

C(43)	0.6008 (2)	0.0456 (2)	0.1751 (2)	0.0302	
C(45)	0.6024 (3)	-0.1100 (2)	0.1704 (2)	0.0319	
C(46)	0.5063 (2)	-0.1325 (2)	0.1184 (2)	0.0316	
C(47)	0.6564 (2)	0.1368 (2)	0.2094 (2)	0.0300	
C(48)	0.6617 (3)	-0.1727 (2)	0.1997 (2)	0.0330	
C(41)	0.4601 (2)	-0.0659 (2)	0.0969 (2)	0.0332	
C(44)	0.6453 (2)	-0.0221 (2)	0.1962 (2)	0.0313	
H(411)	0.3958 (2)	-0.0810 (2)	0.0631 (2)	0.0429	
H(441)	0.7095 (2)	-0.0068 (2)	0.2301 (2)	0.0406	
C(49)	0.3652 (3)	0.0738 (2)	0.0575 (2)	0.0354	
H(491)	0.3603 (3)	0.0423 (2)	0.0042 (2)	0.0516	
H(492)	0.3164 (3)	0.0419 (2)	0.0878 (2)	0.0516	
C(50)	0.3514 (3)	0.1650 (2)	0.0470 (2)	0.0343	
H(501)	0.3987 (3)	0.1931 (2)	0.0135 (2)	0.0496	
H(502)	0.3650 (3)	0.1964 (2)	0.1014 (2)	0.0496	
C(51)	0.2483 (3)	0.1695 (2)	0.0053 (3)	0.0372	
H(511)	0.2323 (3)	0.1369 (2)	-0.0486 (3)	0.0519	
H(512)	0.2001 (3)	0.1448 (2)	0.0395 (3)	0.0519	
C(52)	0.2473 (3)	0.2653 (3)	-0.0052 (3)	0.0421	
H(521)	0.2973 (3)	0.2893 (3)	-0.0381 (3)	0.0562	
H(522)	0.2631 (3)	0.2967 (3)	0.0492 (3)	0.0562	
C(53)	0.1475 (3)	0.2785 (3)	-0.0475 (3)	0.0430	
H(531)	0.1310 (3)	0.2477 (3)	-0.1021 (3)	0.0586	
H(532)	0.0970 (3)	0.2554 (3)	-0.0148 (3)	0.0586	
C(54)	0.1520 (3)	0.3756 (3)	-0.0564 (3)	0.0434	
H(541)	0.2018 (3)	0.3982 (3)	-0.0899 (3)	0.0571	
H(542)	0.1700 (3)	0.4064 (3)	-0.0017 (3)	0.0571	
C(55)	0.0535 (3)	0.3929 (3)	-0.0966 (3)	0.0428	
H(551)	0.0360 (3)	0.3638 (3)	-0.1520 (3)	0.0586	
H(552)	0.0030 (3)	0.3693 (3)	-0.0640 (3)	0.0586	
C(56)	0.0594 (3)	0.4898 (3)	-0.1025 (3)	0.0428	
H(561)	0.1118 (3)	0.5137 (3)	-0.1332 (3)	0.0634	
H(562)	0.0745 (3)	0.5184 (3)	-0.0469 (3)	0.0634	
C(57)	-0.0365 (3)	0.5073 (3)	-0.1468 (3)	0.0451	
H(571)	-0.0518 (3)	0.4779 (3)	-0.2020 (3)	0.0625	
H(572)	-0.0885 (3)	0.4839 (3)	-0.1156 (3)	0.0625	
C(58)	-0.0320 (3)	0.6039 (3)	-0.1539 (3)	0.0473	
H(581)	0.0181 (3)	0.6272 (3)	-0.1869 (3)	0.0653	
H(582)	-0.0146 (3)	0.6341 (3)	-0.0989 (3)	0.0653	
C(59)	-0.1311 (4)	0.6193 (3)	-0.1949 (3)	0.0568	
H(591)	-0.1485 (4)	0.5887 (3)	-0.2497 (3)	0.0779	
H(592)	-0.1811 (4)	0.5960 (3)	-0.1617 (3)	0.0779	
C(60)	-0.1277 (5)	0.7157 (3)	-0.2030 (3)	0.0687	
H(601)	-0.1905 (5)	0.7223 (3)	-0.2288 (3)	0.0907	
H(602)	-0.0779 (5)	0.7391 (3)	-0.2363 (3)	0.0907	
H(603)	-0.1104 (5)	0.7465 (3)	-0.1483 (3)	0.0907	
C(61)	0.3724 (3)	-0.2409 (2)	0.0327 (3)	0.0418	
H(611)	0.3814 (3)	-0.2088 (2)	-0.0152 (3)	0.0589	
H(612)	0.3196 (3)	-0.2274 (2)	0.0580 (3)	0.0589	
C(62)	0.3494 (3)	-0.3383 (3)	0.0050 (4)	0.0558	
H(621)	0.3485 (3)	-0.3690 (3)	0.0543 (4)	0.0833	
H(622)	0.2857 (3)	-0.3571 (3)	-0.0296 (4)	0.0833	
C(631)	0.4309 (4)	-0.3605 (3)	-0.0461 (3)	0.0239	0.6500
H(631)	0.4916 (4)	-0.3536 (3)	-0.0084 (3)	0.0797	0.6500
H(632)	0.4418 (4)	-0.3209 (3)	-0.0884 (3)	0.0797	0.6500
C(64)	0.4011 (5)	-0.4515 (4)	-0.0857 (4)	0.0856	
H(641)	0.3780 (5)	-0.4892 (4)	-0.0445 (4)	0.1070	
H(642)	0.3474 (5)	-0.4547 (4)	-0.1301 (4)	0.1070	
C(65)	0.4755 (6)	-0.4805 (7)	-0.1219 (5)	0.1142	
H(651)	0.4516 (6)	-0.5422 (7)	-0.1370 (5)	0.1339	
H(652)	0.5333 (6)	-0.4691 (7)	-0.0800 (5)	0.1339	
C(661)	0.5035 (5)	-0.4414 (4)	-0.1922 (5)	0.0507	0.6500
H(661)	0.4443 (5)	-0.4476 (4)	-0.2316 (5)	0.1150	0.6500

H(662)	0.5336 (5)	-0.3806 (4)	-0.1756 (5)	0.1150	0.6500
C(67)	0.5762 (6)	-0.4852 (6)	-0.2381 (6)	0.1232	
H(671)	0.6260 (6)	-0.4944 (6)	-0.1955 (6)	0.1289	
H(672)	0.6064 (6)	-0.4429 (6)	-0.2729 (6)	0.1289	
C(68)	0.5374 (6)	-0.5691 (5)	-0.2916 (6)	0.1206	
H(681)	0.4987 (6)	-0.6081 (5)	-0.2586 (6)	0.1360	
H(682)	0.4946 (6)	-0.5572 (5)	-0.3384 (6)	0.1360	
C(69)	0.6022 (7)	-0.6162 (6)	-0.3234 (5)	0.1190	
H(691)	0.5617 (7)	-0.6675 (6)	-0.3569 (5)	0.1427	
H(692)	0.6395 (7)	-0.5781 (6)	-0.3580 (5)	0.1427	
C(70)	0.673 (1)	-0.6479 (7)	-0.2648 (7)	0.1446	
H(701)	0.732 (1)	-0.6004 (7)	-0.2552 (7)	0.1746	
H(702)	0.645 (1)	-0.6543 (7)	-0.2145 (7)	0.1746	
C(71)	0.7122 (7)	-0.7165 (7)	-0.2754 (5)	0.1246	
H(711)	0.7375 (7)	-0.7117 (7)	-0.3273 (5)	0.1499	
H(712)	0.6541 (7)	-0.7644 (7)	-0.2817 (5)	0.1499	
C(72)	0.7812 (6)	-0.7470 (5)	-0.2203 (4)	0.1052	
H(721)	0.7921 (6)	-0.8007 (5)	-0.2420 (4)	0.1215	
H(722)	0.8420 (6)	-0.7019 (5)	-0.2131 (4)	0.1215	
H(723)	0.7586 (6)	-0.7546 (5)	-0.1675 (4)	0.1215	
O(81)	0.7094 (3)	0.3748 (3)	0.4673 (3)	0.0925	
C(81)	0.6461 (4)	0.2883 (4)	0.4445 (4)	0.0781	
H(811)	0.6318 (4)	0.2599 (4)	0.4936 (4)	0.1043	
H(812)	0.6773 (4)	0.2544 (4)	0.4113 (4)	0.1043	
C(82)	0.5540 (4)	0.3010 (4)	0.3970 (4)	0.0802	
H(821)	0.5591 (4)	0.3017 (4)	0.3387 (4)	0.1012	
H(822)	0.4973 (4)	0.2557 (4)	0.4042 (4)	0.1012	
C(83)	0.5467 (4)	0.3885 (4)	0.4336 (4)	0.0880	
H(831)	0.5173 (4)	0.3837 (4)	0.4836 (4)	0.1077	
H(832)	0.5102 (4)	0.4163 (4)	0.3942 (4)	0.1077	
C(84)	0.6532 (4)	0.4374 (4)	0.4511 (5)	0.0871	
H(841)	0.6655 (4)	0.4792 (4)	0.4988 (5)	0.1092	
H(842)	0.6726 (4)	0.4668 (4)	0.4037 (5)	0.1092	
C(632)	0.407 (2)	-0.388 (2)	-0.000 (2)	0.126 (6)	0.3500
C(662)	0.491 (2)	-0.513 (2)	-0.207 (2)	0.126 (6)	0.3500

## Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.054 (2)	0.025 (1)	0.066 (2)	-0.001 (1)	-0.011 (1)	0.007 (1)
O(2)	0.049 (2)	0.031 (1)	0.077 (2)	-0.001 (1)	-0.024 (1)	0.004 (1)
O(3)	0.044 (1)	0.026 (1)	0.082 (2)	0.002 (1)	-0.016 (1)	0.010 (1)
O(4)	0.043 (1)	0.021 (1)	0.068 (2)	0.004 (1)	-0.009 (1)	0.003 (1)
O(5)	0.036 (1)	0.027 (1)	0.057 (2)	0.000 (1)	-0.008 (1)	0.008 (1)
O(6)	0.035 (1)	0.023 (1)	0.049 (1)	-0.002 (1)	-0.005 (1)	0.004 (1)
C(2)	0.033 (2)	0.026 (2)	0.036 (2)	-0.001 (1)	0.004 (1)	0.009 (1)
C(3)	0.035 (2)	0.025 (2)	0.037 (2)	-0.001 (1)	0.000 (1)	0.006 (1)
C(5)	0.037 (2)	0.027 (2)	0.031 (2)	0.003 (1)	0.003 (1)	0.009 (1)
C(6)	0.033 (2)	0.025 (2)	0.035 (2)	0.000 (1)	0.006 (1)	0.004 (1)
C(7)	0.035 (2)	0.022 (2)	0.040 (2)	0.001 (1)	-0.003 (2)	0.007 (1)
C(8)	0.034 (2)	0.030 (2)	0.038 (2)	-0.003 (2)	0.003 (2)	0.006 (1)
C(1)	0.028 (2)	0.030 (2)	0.037 (2)	-0.001 (1)	0.001 (1)	0.003 (1)
C(4)	0.030 (2)	0.026 (2)	0.033 (2)	0.001 (1)	-0.000 (1)	0.003 (1)
C(9)	0.034 (2)	0.032 (2)	0.047 (2)	0.000 (2)	-0.002 (2)	0.011 (1)
C(10)	0.039 (2)	0.035 (2)	0.046 (2)	-0.004 (2)	-0.001 (2)	0.014 (2)
C(11)	0.034 (2)	0.038 (2)	0.049 (2)	0.004 (2)	0.003 (2)	0.011 (2)
C(12)	0.039 (2)	0.040 (2)	0.052 (2)	0.008 (2)	0.004 (2)	0.013 (2)
C(13)	0.037 (2)	0.040 (2)	0.055 (2)	0.008 (2)	0.001 (2)	0.008 (2)
C(14)	0.040 (2)	0.039 (2)	0.053 (2)	0.009 (2)	0.008 (2)	0.016 (2)
C(15)	0.041 (2)	0.046 (2)	0.047 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)	0.015 (2)
C(16)	0.041 (2)	0.049 (2)	0.043 (2)	0.008 (2)	0.007 (2)	0.019 (2)
C(17)	0.043 (2)	0.050 (2)	0.047 (2)	0.007 (2)	0.003 (2)	0.019 (2)

C(18)	0.043 (2)	0.057 (3)	0.044 (2)	0.010 (2)	0.005 (2)	0.021 (2)
C(19)	0.045 (2)	0.065 (3)	0.064 (3)	0.012 (2)	0.007 (2)	0.024 (2)
C(20)	0.070 (3)	0.081 (4)	0.081 (4)	0.020 (3)	0.000 (3)	0.042 (3)
C(21)	0.029 (2)	0.031 (2)	0.054 (2)	-0.003 (2)	-0.003 (2)	0.006 (1)
C(22)	0.035 (2)	0.031 (2)	0.058 (3)	-0.006 (2)	-0.002 (2)	-0.000 (2)
C(23)	0.037 (2)	0.026 (2)	0.047 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)	0.005 (1)
C(24)	0.044 (2)	0.026 (2)	0.053 (2)	0.000 (2)	-0.006 (2)	0.007 (2)
C(25)	0.042 (2)	0.035 (2)	0.055 (2)	0.006 (2)	-0.004 (2)	0.009 (2)
C(26)	0.044 (2)	0.039 (2)	0.051 (2)	0.003 (2)	-0.003 (2)	0.010 (2)
C(27)	0.038 (2)	0.040 (2)	0.056 (3)	0.007 (2)	0.000 (2)	0.010 (2)
C(28)	0.039 (2)	0.049 (2)	0.055 (3)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.010 (2)
C(29)	0.037 (2)	0.046 (2)	0.055 (3)	0.006 (2)	-0.001 (2)	0.008 (2)
C(30)	0.037 (2)	0.041 (2)	0.054 (3)	0.006 (2)	0.001 (2)	0.006 (2)
C(31)	0.037 (2)	0.054 (3)	0.061 (3)	0.005 (2)	0.007 (2)	0.012 (2)
C(32)	0.063 (3)	0.084 (4)	0.069 (3)	0.005 (3)	0.017 (3)	0.032 (3)
O(41)	0.053 (2)	0.026 (1)	0.070 (2)	-0.002 (1)	-0.023 (1)	0.007 (1)
O(42)	0.052 (2)	0.030 (1)	0.062 (2)	0.000 (1)	-0.024 (1)	0.005 (1)
O(43)	0.037 (1)	0.028 (1)	0.076 (2)	0.003 (1)	-0.016 (1)	0.008 (1)
O(44)	0.041 (1)	0.025 (1)	0.068 (2)	0.002 (1)	-0.011 (1)	0.009 (1)
O(45)	0.034 (1)	0.026 (1)	0.054 (2)	-0.003 (1)	-0.011 (1)	0.009 (1)
O(46)	0.035 (1)	0.024 (1)	0.054 (2)	-0.005 (1)	-0.010 (1)	0.004 (1)
C(42)	0.032 (2)	0.030 (2)	0.034 (2)	0.004 (1)	0.003 (1)	0.011 (1)
C(43)	0.035 (2)	0.024 (2)	0.032 (2)	0.002 (1)	0.003 (1)	0.008 (1)
C(45)	0.034 (2)	0.027 (2)	0.034 (2)	0.004 (1)	0.002 (2)	0.009 (1)
C(46)	0.034 (2)	0.023 (2)	0.038 (2)	0.001 (1)	0.002 (1)	0.003 (1)
C(47)	0.031 (2)	0.026 (2)	0.033 (2)	-0.000 (1)	-0.002 (1)	0.009 (1)
C(48)	0.036 (2)	0.024 (2)	0.038 (2)	0.000 (1)	0.002 (2)	0.005 (1)
C(41)	0.027 (2)	0.031 (2)	0.041 (2)	0.001 (2)	-0.001 (1)	0.006 (1)
C(44)	0.031 (2)	0.030 (2)	0.031 (2)	-0.003 (1)	-0.001 (1)	0.004 (1)
C(49)	0.030 (2)	0.034 (2)	0.046 (2)	0.003 (2)	-0.005 (2)	0.010 (1)
C(50)	0.033 (2)	0.030 (2)	0.041 (2)	-0.001 (2)	0.000 (2)	0.010 (1)
C(51)	0.035 (2)	0.035 (2)	0.047 (2)	0.004 (2)	-0.003 (2)	0.013 (2)
C(52)	0.038 (2)	0.042 (2)	0.052 (2)	0.008 (2)	0.002 (2)	0.016 (2)
C(53)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.055 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)	0.016 (2)
C(54)	0.042 (2)	0.046 (2)	0.051 (2)	0.008 (2)	0.005 (2)	0.021 (2)
C(55)	0.044 (2)	0.052 (2)	0.043 (2)	0.011 (2)	0.007 (2)	0.023 (2)
C(56)	0.050 (2)	0.043 (2)	0.048 (2)	0.008 (2)	0.006 (2)	0.024 (2)
C(57)	0.053 (2)	0.056 (3)	0.040 (2)	0.012 (2)	0.007 (2)	0.027 (2)
C(58)	0.057 (2)	0.054 (3)	0.048 (2)	0.009 (2)	0.009 (2)	0.031 (2)
C(59)	0.077 (3)	0.067 (3)	0.051 (3)	0.013 (2)	0.004 (2)	0.042 (3)
C(60)	0.111 (4)	0.069 (4)	0.070 (4)	0.020 (3)	0.008 (3)	0.055 (3)
C(61)	0.035 (2)	0.033 (2)	0.063 (3)	-0.005 (2)	-0.013 (2)	0.004 (2)
C(62)	0.054 (3)	0.038 (2)	0.097 (4)	-0.009 (2)	-0.031 (3)	0.002 (2)
C(631)	0.030 (2)	0.019 (2)	0.035 (3)	0.015 (2)	0.002 (2)	0.004 (2)
C(64)	0.107 (5)	0.101 (5)	0.071 (4)	-0.020 (3)	-0.028 (4)	0.042 (4)
C(65)	0.111 (6)	0.172 (8)	0.092 (5)	-0.027 (6)	-0.017 (5)	0.059 (6)
C(661)	0.064 (4)	0.031 (4)	0.082 (6)	0.013 (3)	0.021 (4)	0.020 (3)
C(67)	0.082 (5)	0.162 (8)	0.132 (7)	0.000 (6)	-0.014 (5)	0.014 (5)
C(68)	0.129 (7)	0.092 (5)	0.140 (7)	0.003 (5)	-0.017 (6)	0.015 (5)
C(69)	0.165 (8)	0.144 (8)	0.106 (6)	-0.047 (5)	-0.037 (6)	0.082 (7)
C(70)	0.30 (1)	0.19 (1)	0.18 (1)	-0.096 (9)	-0.13 (1)	0.19 (1)
C(71)	0.156 (7)	0.191 (9)	0.090 (5)	-0.028 (6)	-0.021 (5)	0.097 (7)
C(72)	0.120 (6)	0.131 (6)	0.077 (4)	0.009 (4)	0.000 (4)	0.042 (5)
O(81)	0.077 (3)	0.075 (3)	0.130 (4)	0.007 (3)	-0.003 (2)	0.014 (2)
C(81)	0.082 (4)	0.066 (4)	0.087 (4)	0.008 (3)	0.022 (3)	0.006 (3)
C(82)	0.075 (3)	0.066 (4)	0.099 (5)	-0.001 (3)	0.018 (3)	-0.002 (3)
C(83)	0.074 (4)	0.087 (5)	0.105 (5)	0.021 (4)	0.013 (3)	0.012 (3)
C(84)	0.077 (4)	0.073 (4)	0.121 (5)	0.014 (4)	0.023 (4)	0.019 (3)

Tabelle der Bindungslängen und der geschätzten Standardabweichungen [Å]

O(1) - C(7) 1.260 (4)

---

O(2) - C(7)	1.270 (4)
O(3) - C(8)	1.232 (4)
O(4) - C(8)	1.300 (4)
O(5) - C(2)	1.343 (4)
O(5) - C(9)	1.438 (4)
O(6) - C(6)	1.350 (4)
O(6) - C(21)	1.451 (4)
C(2) - C(3)	1.419 (4)
C(2) - C(1)	1.392 (5)
C(3) - C(7)	1.474 (4)
C(3) - C(4)	1.386 (5)
C(5) - C(6)	1.421 (4)
C(5) - C(8)	1.486 (5)
C(5) - C(4)	1.387 (5)
C(6) - C(1)	1.394 (5)
C(9) - C(10)	1.514 (5)
C(10) - C(11)	1.525 (5)
C(11) - C(12)	1.518 (5)
C(12) - C(13)	1.521 (5)
C(13) - C(14)	1.515 (5)
C(14) - C(15)	1.518 (5)
C(15) - C(16)	1.514 (6)
C(16) - C(17)	1.519 (5)
C(17) - C(18)	1.502 (6)
C(18) - C(19)	1.532 (5)
C(19) - C(20)	1.497 (7)
C(21) - C(22)	1.515 (5)
C(22) - C(23)	1.519 (5)
C(23) - C(24)	1.517 (5)
C(24) - C(25)	1.523 (5)
C(25) - C(26)	1.517 (6)
C(26) - C(27)	1.525 (5)
C(27) - C(28)	1.523 (6)
C(28) - C(29)	1.521 (6)
C(29) - C(30)	1.521 (6)
C(30) - C(31)	1.525 (6)
C(31) - C(32)	1.505 (7)
O(41) - C(47)	1.255 (4)
O(42) - C(47)	1.258 (4)
O(43) - C(48)	1.232 (4)
O(44) - C(48)	1.296 (4)
O(45) - C(42)	1.341 (4)
O(45) - C(49)	1.444 (4)
O(46) - C(46)	1.344 (4)
O(46) - C(61)	1.451 (4)
C(42) - C(43)	1.404 (4)
C(42) - C(41)	1.400 (5)
C(43) - C(47)	1.485 (4)
C(43) - C(44)	1.392 (5)
C(45) - C(46)	1.431 (4)
C(45) - C(48)	1.491 (5)
C(45) - C(44)	1.378 (5)
C(46) - C(41)	1.394 (5)
C(49) - C(50)	1.508 (5)
C(50) - C(51)	1.521 (5)
C(51) - C(52)	1.526 (5)
C(52) - C(53)	1.530 (5)
C(53) - C(54)	1.526 (6)
C(54) - C(55)	1.531 (5)
C(55) - C(56)	1.512 (6)
C(56) - C(57)	1.521 (5)
C(57) - C(58)	1.514 (6)
C(58) - C(59)	1.529 (6)

C(59) - C(60)	1.518 (7)
C(61) - C(62)	1.511 (6)
C(62) - C(631)	1.586 (8)
C(62) - C(632)	1.26 (3)
C(631) - C(64)	1.467 (7)
C(631) - C(632)	0.94 (3)
C(64) - C(65)	1.413 (9)
C(64) - C(632)	1.63 (3)
C(65) - C(661)	1.37 (1)
C(65) - C(662)	1.50 (3)
C(661) - C(67)	1.59 (1)
C(661) - C(662)	1.11 (3)
C(67) - C(68)	1.47 (1)
C(67) - C(662)	1.34 (3)
C(68) - C(69)	1.43 (1)
C(69) - C(70)	1.47 (1)
C(70) - C(71)	1.33 (1)
C(71) - C(72)	1.41 (1)
O(81) - C(81)	1.423 (6)
O(81) - C(84)	1.416 (7)
C(81) - C(82)	1.466 (8)
C(82) - C(83)	1.498 (8)
C(83) - C(84)	1.474 (8)

Tabelle der Bindungswinkel samt Standardabweichungen [°]

C(2) - O(5) - C(9)	121.3 (3)
C(6) - O(6) - C(21)	118.6 (3)
O(5) - C(2) - C(3)	116.1 (3)
O(5) - C(2) - C(1)	123.7 (3)
C(3) - C(2) - C(1)	120.1 (3)
C(2) - C(3) - C(7)	124.4 (3)
C(2) - C(3) - C(4)	117.3 (3)
C(7) - C(3) - C(4)	118.3 (3)
C(6) - C(5) - C(8)	126.9 (3)
C(6) - C(5) - C(4)	117.4 (3)
C(8) - C(5) - C(4)	115.7 (3)
O(6) - C(6) - C(5)	117.5 (3)
O(6) - C(6) - C(1)	122.6 (3)
C(5) - C(6) - C(1)	119.9 (3)
O(1) - C(7) - O(2)	121.8 (3)
O(1) - C(7) - C(3)	121.1 (3)
O(2) - C(7) - C(3)	117.1 (3)
O(3) - C(8) - O(4)	121.6 (3)
O(3) - C(8) - C(5)	119.9 (3)
O(4) - C(8) - C(5)	118.5 (3)
C(2) - C(1) - C(6)	121.0 (3)
C(3) - C(4) - C(5)	124.2 (3)
O(5) - C(9) - C(10)	103.8 (3)
C(9) - C(10) - C(11)	115.0 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	111.3 (3)
C(11) - C(12) - C(13)	113.2 (3)
C(12) - C(13) - C(14)	114.6 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	112.6 (3)
C(14) - C(15) - C(16)	115.8 (3)
C(15) - C(16) - C(17)	112.4 (3)
C(16) - C(17) - C(18)	115.6 (3)
C(17) - C(18) - C(19)	112.6 (3)
C(18) - C(19) - C(20)	114.9 (4)
O(6) - C(21) - C(22)	106.4 (3)
C(21) - C(22) - C(23)	115.3 (3)
C(22) - C(23) - C(24)	114.3 (3)
C(23) - C(24) - C(25)	112.9 (3)

---

C(24) - C(25) - C(26)	115.4 (3)
C(25) - C(26) - C(27)	113.5 (3)
C(26) - C(27) - C(28)	114.6 (3)
C(27) - C(28) - C(29)	113.1 (3)
C(28) - C(29) - C(30)	115.0 (3)
C(29) - C(30) - C(31)	113.4 (3)
C(30) - C(31) - C(32)	113.7 (4)
C(42) - O(45) - C(49)	122.5 (3)
C(46) - O(46) - C(61)	118.0 (3)
O(45) - C(42) - C(43)	117.1 (3)
O(45) - C(42) - C(41)	123.3 (3)
C(43) - C(42) - C(41)	119.6 (3)
C(42) - C(43) - C(47)	124.7 (3)
C(42) - C(43) - C(44)	118.0 (3)
C(47) - C(43) - C(44)	117.3 (3)
C(46) - C(45) - C(48)	126.3 (3)
C(46) - C(45) - C(44)	117.4 (3)
C(48) - C(45) - C(44)	116.2 (3)
O(46) - C(46) - C(45)	117.5 (3)
O(46) - C(46) - C(41)	123.1 (3)
C(45) - C(46) - C(41)	119.4 (3)
O(41) - C(47) - O(42)	122.6 (3)
O(41) - C(47) - C(43)	120.7 (3)
O(42) - C(47) - C(43)	116.7 (3)
O(43) - C(48) - O(44)	121.9 (3)
O(43) - C(48) - C(45)	120.0 (3)
O(44) - C(48) - C(45)	118.1 (3)
C(42) - C(41) - C(46)	121.4 (3)
C(43) - C(44) - C(45)	124.2 (3)
O(45) - C(49) - C(50)	104.5 (3)
C(49) - C(50) - C(51)	116.1 (3)
C(50) - C(51) - C(52)	110.1 (3)
C(51) - C(52) - C(53)	115.1 (3)
C(52) - C(53) - C(54)	112.3 (3)
C(53) - C(54) - C(55)	114.6 (3)
C(54) - C(55) - C(56)	113.4 (3)
C(55) - C(56) - C(57)	113.8 (3)
C(56) - C(57) - C(58)	114.7 (4)
C(57) - C(58) - C(59)	113.2 (4)
C(58) - C(59) - C(60)	113.9 (4)
O(46) - C(61) - C(62)	107.5 (3)
C(61) - C(62) - C(631)	111.8 (4)
C(61) - C(62) - C(632)	130.7 (12)
C(631) - C(62) - C(632)	36.3 (13)
C(62) - C(631) - C(64)	112.5 (5)
C(62) - C(631) - C(632)	52.7 (17)
C(64) - C(631) - C(632)	82.0 (17)
C(631) - C(64) - C(65)	115.9 (7)
C(631) - C(64) - C(632)	34.8 (10)
C(65) - C(64) - C(632)	131.9 (11)
C(64) - C(65) - C(661)	116.2 (8)
C(64) - C(65) - C(662)	138.2 (12)
C(661) - C(65) - C(662)	45.2 (11)
C(65) - C(661) - C(67)	114.3 (7)
C(65) - C(661) - C(662)	73.3 (16)
C(67) - C(661) - C(662)	55.8 (15)
C(661) - C(67) - C(68)	121.0 (7)
C(661) - C(67) - C(662)	43.3 (12)
C(68) - C(67) - C(662)	82.4 (14)
C(67) - C(68) - C(69)	122.0 (8)
C(68) - C(69) - C(70)	120.2 (8)
C(69) - C(70) - C(71)	129.7 (8)
C(70) - C(71) - C(72)	130.3 (8)

---

C(81) - O(81) - C(84)	109.3 (4)
O(81) - C(81) - C(82)	105.2 (5)
C(81) - C(82) - C(83)	104.3 (5)
C(82) - C(83) - C(84)	101.0 (5)
O(81) - C(84) - C(83)	107.2 (5)
C(62) - C(632) - C(631)	91.0 (23)
C(62) - C(632) - C(64)	122.4 (19)
C(631) - C(632) - C(64)	63.2 (16)
C(65) - C(662) - C(661)	61.5 (15)
C(65) - C(662) - C(67)	123.4 (21)
C(661) - C(662) - C(67)	80.9 (19)

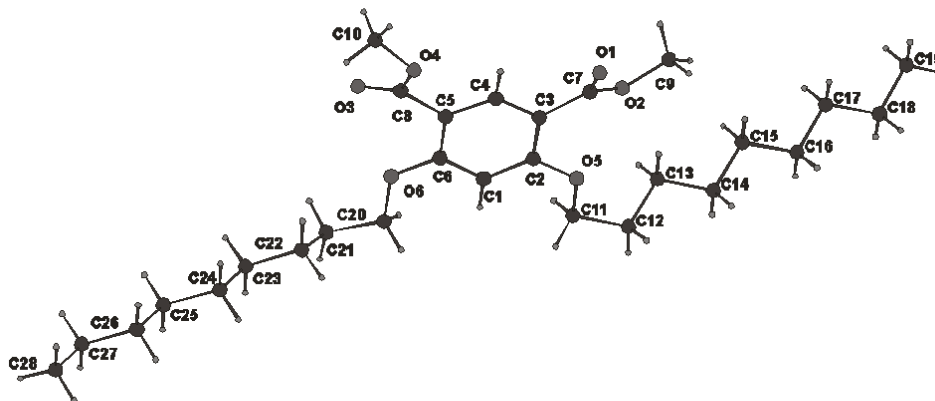
Kristallstruktur von  $(C_9O)_2IsMe_2$  (5)

Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren U und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.37855(8)	0.7407(4)	0.2270(1)	0.1034	
O(2)	0.39528(6)	0.8408(3)	0.1637(1)	0.0777	
O(3)	0.21799(8)	1.2349(3)	0.1263(1)	0.0821	
O(4)	0.25504(6)	1.0217(2)	0.20114(9)	0.0669	
O(5)	0.31988(5)	0.8387(2)	0.03112(8)	0.0544	
O(6)	0.19661(5)	1.1290(2)	0.00183(8)	0.0557	
C(2)	0.29946(7)	0.9072(3)	0.0552(1)	0.0465	
C(3)	0.32178(7)	0.8898(3)	0.1261(1)	0.0494	
C(5)	0.25935(7)	1.0357(3)	0.1114(1)	0.0491	
C(6)	0.23752(7)	1.0519(3)	0.0405(1)	0.0483	
C(7)	0.36731(8)	0.8143(4)	0.1765(1)	0.0601	
C(8)	0.24109(8)	1.1094(3)	0.1447(1)	0.0553	
C(1)	0.25750(7)	0.9870(3)	0.0132(1)	0.0492	
C(4)	0.30068(7)	0.9508(3)	0.1518(1)	0.0508	
H(11)	0.24244(7)	0.9974(3)	-0.0349(1)	0.0635	
H(41)	0.31528(7)	0.9340(3)	0.1995(1)	0.0626	
C(9)	0.44104(9)	0.7856(6)	0.2137(2)	0.0880	
H(91)	0.45784(9)	0.8106(6)	0.1979(2)	0.1081	
H(92)	0.45393(9)	0.8445(6)	0.2557(2)	0.1081	
H(93)	0.44182(9)	0.6661(6)	0.2210(2)	0.1081	
C(10)	0.2429(1)	1.0880(4)	0.2417(2)	0.0803	
H(101)	0.2553(1)	1.0173(4)	0.2809(2)	0.0986	
H(102)	0.2543(1)	1.2009(4)	0.2564(2)	0.0986	
H(103)	0.2109(1)	1.0894(4)	0.2143(2)	0.0986	
C(11)	0.30240(8)	0.8718(4)	-0.0386(1)	0.0577	
H(111)	0.30231(8)	0.9912(4)	-0.0456(1)	0.0722	
H(112)	0.27255(8)	0.8283(4)	-0.0705(1)	0.0722	
C(12)	0.33426(9)	0.7840(4)	-0.0473(1)	0.0650	
H(121)	0.32361(9)	0.7981(4)	-0.0933(1)	0.0808	
H(122)	0.33479(9)	0.6659(4)	-0.0380(1)	0.0808	
C(13)	0.38236(9)	0.8507(4)	0.0015(1)	0.0647	

H(131)	0.38185 (9)	0.9695 (4)	-0.0067 (1)	0.0843
H(132)	0.39353 (9)	0.8333 (4)	0.0477 (1)	0.0843
C(14)	0.41461 (9)	0.7633 (4)	-0.0071 (1)	0.0689
H(141)	0.40452 (9)	0.7859 (4)	-0.0524 (1)	0.0875
H(142)	0.41391 (9)	0.6436 (4)	-0.0013 (1)	0.0875
C(15)	0.46292 (9)	0.8257 (4)	0.0438 (2)	0.0701
H(151)	0.46315 (9)	0.9461 (4)	0.0392 (2)	0.0857
H(152)	0.47322 (9)	0.7988 (4)	0.0890 (2)	0.0857
C(16)	0.49550 (9)	0.7487 (4)	0.0342 (2)	0.0729
H(161)	0.48490 (9)	0.7735 (4)	-0.0112 (2)	0.0937
H(162)	0.49586 (9)	0.6285 (4)	0.0399 (2)	0.0937
C(17)	0.5432 (1)	0.8136 (4)	0.0844 (2)	0.0754
H(171)	0.5423 (1)	0.9346 (4)	0.0805 (2)	0.0969
H(172)	0.5542 (1)	0.7830 (4)	0.1296 (2)	0.0969
C(18)	0.5759 (1)	0.7432 (5)	0.0742 (2)	0.0863
H(181)	0.5651 (1)	0.7739 (5)	0.0291 (2)	0.1073
H(182)	0.5769 (1)	0.6222 (5)	0.0781 (2)	0.1073
C(19)	0.6231 (1)	0.8119 (6)	0.1249 (2)	0.1037
H(191)	0.6422 (1)	0.7655 (6)	0.1159 (2)	0.1307
H(192)	0.6225 (1)	0.9328 (6)	0.1212 (2)	0.1307
H(193)	0.6344 (1)	0.7811 (6)	0.1702 (2)	0.1307
C(20)	0.17120 (7)	1.1335 (4)	-0.0714 (1)	0.0572
H(201)	0.18827 (7)	1.1886 (4)	-0.0826 (1)	0.0710
H(202)	0.16416 (7)	1.0204 (4)	-0.0891 (1)	0.0710
C(21)	0.12775 (8)	1.2293 (4)	-0.1013 (1)	0.0629
H(211)	0.13571 (8)	1.3357 (4)	-0.0780 (1)	0.0795
H(212)	0.11213 (8)	1.2488 (4)	-0.1492 (1)	0.0795
C(22)	0.09544 (8)	1.1394 (4)	-0.0947 (2)	0.0656
H(221)	0.10845 (8)	1.1360 (4)	-0.0472 (2)	0.0825
H(222)	0.09078 (8)	1.0261 (4)	-0.1117 (2)	0.0825
C(23)	0.05028 (8)	1.2320 (4)	-0.1336 (2)	0.0692
H(231)	0.05514 (8)	1.3423 (4)	-0.1140 (2)	0.0917
H(232)	0.03901 (8)	1.2433 (4)	-0.1801 (2)	0.0917
C(24)	0.01430 (8)	1.1422 (4)	-0.1363 (2)	0.0707
H(241)	0.02571 (8)	1.1277 (4)	-0.0899 (2)	0.0984
H(242)	0.00843 (8)	1.0334 (4)	-0.1574 (2)	0.0984
C(25)	-0.02969 (8)	1.2380 (4)	-0.1737 (2)	0.0728
H(251)	-0.02392 (8)	1.3445 (4)	-0.1511 (2)	0.0942
H(252)	-0.04011 (8)	1.2572 (4)	-0.2194 (2)	0.0942
C(26)	-0.06670 (8)	1.1508 (4)	-0.1784 (2)	0.0718
H(261)	-0.05617 (8)	1.1307 (4)	-0.1327 (2)	0.0963
H(262)	-0.07262 (8)	1.0446 (4)	-0.2013 (2)	0.0963
C(27)	-0.1102 (1)	1.2446 (5)	-0.2157 (2)	0.0877
H(271)	-0.1046 (1)	1.3479 (5)	-0.1914 (2)	0.1125
H(272)	-0.1197 (1)	1.2700 (5)	-0.2606 (2)	0.1125
C(28)	-0.1473 (1)	1.1561 (6)	-0.2216 (2)	0.0977
H(281)	-0.1739 (1)	1.2241 (6)	-0.2461 (2)	0.1222
H(282)	-0.1381 (1)	1.1307 (6)	-0.1770 (2)	0.1222
H(283)	-0.1533 (1)	1.0527 (6)	-0.2462 (2)	0.1222

## Anisotrope Temperatursfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.090 (2)	0.181 (3)	0.107 (2)	0.079 (2)	0.061 (2)	0.067 (2)
O(2)	0.0386 (9)	0.131 (2)	0.084 (1)	0.030 (1)	0.029 (1)	0.019 (1)
O(3)	0.108 (2)	0.090 (2)	0.094 (2)	0.025 (1)	0.074 (1)	0.043 (1)
O(4)	0.080 (1)	0.062 (1)	0.073 (1)	0.0065 (9)	0.054 (1)	0.0054 (9)
O(5)	0.0471 (8)	0.059 (1)	0.058 (1)	0.0044 (8)	0.0321 (8)	0.0085 (8)
O(6)	0.0382 (8)	0.070 (1)	0.055 (1)	0.0023 (8)	0.0236 (7)	0.0074 (8)
C(2)	0.039 (1)	0.043 (1)	0.058 (1)	-0.001 (1)	0.029 (1)	-0.003 (1)
C(3)	0.041 (1)	0.047 (1)	0.052 (1)	0.001 (1)	0.023 (1)	-0.000 (1)
C(5)	0.042 (1)	0.046 (1)	0.058 (1)	-0.001 (1)	0.029 (1)	-0.003 (1)

C(6)	0.036 (1)	0.048 (1)	0.059 (1)	0.002 (1)	0.025 (1)	-0.001 (1)
C(7)	0.051 (1)	0.062 (2)	0.057 (2)	0.004 (1)	0.027 (1)	0.009 (1)
C(8)	0.048 (1)	0.053 (2)	0.064 (2)	0.000 (1)	0.034 (1)	-0.002 (1)
C(1)	0.041 (1)	0.050 (1)	0.051 (1)	0.000 (1)	0.025 (1)	-0.003 (1)
C(4)	0.046 (1)	0.048 (1)	0.052 (1)	-0.001 (1)	0.026 (1)	-0.002 (1)
C(9)	0.043 (1)	0.142 (3)	0.090 (2)	0.007 (2)	0.025 (2)	0.025 (2)
C(10)	0.103 (2)	0.085 (2)	0.088 (2)	0.007 (2)	0.073 (2)	0.005 (2)
C(11)	0.048 (1)	0.065 (2)	0.054 (1)	0.002 (1)	0.029 (1)	0.001 (1)
C(12)	0.059 (1)	0.079 (2)	0.061 (2)	-0.003 (1)	0.038 (1)	0.003 (1)
C(13)	0.061 (1)	0.070 (2)	0.074 (2)	-0.001 (1)	0.047 (1)	0.001 (1)
C(14)	0.066 (2)	0.077 (2)	0.078 (2)	0.004 (1)	0.050 (2)	0.009 (1)
C(15)	0.065 (2)	0.075 (2)	0.084 (2)	0.004 (2)	0.051 (2)	0.009 (1)
C(16)	0.069 (2)	0.086 (2)	0.083 (2)	0.012 (2)	0.053 (2)	0.015 (2)
C(17)	0.067 (2)	0.085 (2)	0.095 (2)	0.014 (2)	0.057 (2)	0.015 (2)
C(18)	0.080 (2)	0.110 (3)	0.111 (3)	0.028 (2)	0.071 (2)	0.028 (2)
C(19)	0.078 (2)	0.146 (4)	0.151 (4)	0.043 (3)	0.082 (3)	0.028 (2)
C(20)	0.041 (1)	0.063 (2)	0.060 (2)	0.001 (1)	0.024 (1)	0.003 (1)
C(21)	0.043 (1)	0.070 (2)	0.066 (2)	0.008 (1)	0.025 (1)	0.005 (1)
C(22)	0.045 (1)	0.063 (2)	0.084 (2)	-0.000 (1)	0.032 (1)	-0.001 (1)
C(23)	0.047 (1)	0.079 (2)	0.078 (2)	0.005 (1)	0.033 (1)	0.004 (1)
C(24)	0.048 (1)	0.069 (2)	0.090 (2)	0.001 (2)	0.034 (1)	-0.000 (1)
C(25)	0.052 (2)	0.084 (2)	0.084 (2)	0.008 (2)	0.039 (1)	0.007 (1)
C(26)	0.051 (1)	0.073 (2)	0.088 (2)	-0.000 (2)	0.038 (1)	0.000 (1)
C(27)	0.062 (2)	0.113 (3)	0.117 (3)	0.030 (2)	0.057 (2)	0.021 (2)
C(28)	0.064 (2)	0.116 (3)	0.139 (3)	0.024 (2)	0.062 (2)	0.013 (2)

Tabelle der Bindungslängen [Å]

O(1) - C(7)	1.189 (3)
O(2) - C(7)	1.294 (3)
O(2) - C(9)	1.430 (3)
O(3) - C(8)	1.199 (3)
O(4) - C(8)	1.336 (3)
O(4) - C(10)	1.435 (3)
O(5) - C(2)	1.346 (3)
O(5) - C(11)	1.437 (3)
O(6) - C(6)	1.352 (2)
O(6) - C(20)	1.428 (3)
C(2) - C(3)	1.403 (3)
C(2) - C(1)	1.390 (3)
C(3) - C(7)	1.481 (3)
C(3) - C(4)	1.379 (3)
C(5) - C(6)	1.405 (3)
C(5) - C(8)	1.481 (3)
C(5) - C(4)	1.392 (3)
C(6) - C(1)	1.387 (3)
C(11) - C(12)	1.513 (3)
C(12) - C(13)	1.517 (4)
C(13) - C(14)	1.524 (4)
C(14) - C(15)	1.515 (4)
C(15) - C(16)	1.517 (4)
C(16) - C(17)	1.504 (4)
C(17) - C(18)	1.512 (4)
C(18) - C(19)	1.502 (5)
C(20) - C(21)	1.514 (3)
C(21) - C(22)	1.505 (4)
C(22) - C(23)	1.523 (4)
C(23) - C(24)	1.495 (4)
C(24) - C(25)	1.506 (4)
C(25) - C(26)	1.494 (4)
C(26) - C(27)	1.484 (4)
C(27) - C(28)	1.489 (4)

Tabelle der Bindungswinkel [°]

C(7)	-	O(2)	-	C(9)	118.2(2)
C(8)	-	O(4)	-	C(10)	117.2(2)
C(2)	-	O(5)	-	C(11)	120.0(2)
C(6)	-	O(6)	-	C(20)	118.6(2)
O(5)	-	C(2)	-	C(3)	116.9(2)
O(5)	-	C(2)	-	C(1)	123.3(2)
C(3)	-	C(2)	-	C(1)	119.8(2)
C(2)	-	C(3)	-	C(7)	124.7(2)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	118.3(2)
C(7)	-	C(3)	-	C(4)	116.9(2)
C(6)	-	C(5)	-	C(8)	123.0(2)
C(6)	-	C(5)	-	C(4)	117.6(2)
C(8)	-	C(5)	-	C(4)	119.3(2)
O(6)	-	C(6)	-	C(5)	116.6(2)
O(6)	-	C(6)	-	C(1)	123.2(2)
C(5)	-	C(6)	-	C(1)	120.2(2)
O(1)	-	C(7)	-	O(2)	121.5(2)
O(1)	-	C(7)	-	C(3)	123.0(3)
O(2)	-	C(7)	-	C(3)	115.4(2)
O(3)	-	C(8)	-	O(4)	122.6(2)
O(3)	-	C(8)	-	C(5)	126.0(2)
O(4)	-	C(8)	-	C(5)	111.4(2)
C(2)	-	C(1)	-	C(6)	120.9(2)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	123.1(2)
O(5)	-	C(11)	-	C(12)	106.1(2)
C(11)	-	C(12)	-	C(13)	113.3(2)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	113.6(2)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	113.1(2)
C(14)	-	C(15)	-	C(16)	114.6(3)
C(15)	-	C(16)	-	C(17)	114.1(3)
C(16)	-	C(17)	-	C(18)	115.1(3)
C(17)	-	C(18)	-	C(19)	113.6(3)
O(6)	-	C(20)	-	C(21)	107.5(2)
C(20)	-	C(21)	-	C(22)	114.9(2)
C(21)	-	C(22)	-	C(23)	112.0(2)
C(22)	-	C(23)	-	C(24)	115.7(3)
C(23)	-	C(24)	-	C(25)	114.7(3)
C(24)	-	C(25)	-	C(26)	116.3(3)
C(25)	-	C(26)	-	C(27)	116.3(3)
C(26)	-	C(27)	-	C(28)	116.2(3)

**Kristallstruktur von CF<sub>6</sub>CH<sub>11</sub>OIsA (18)**

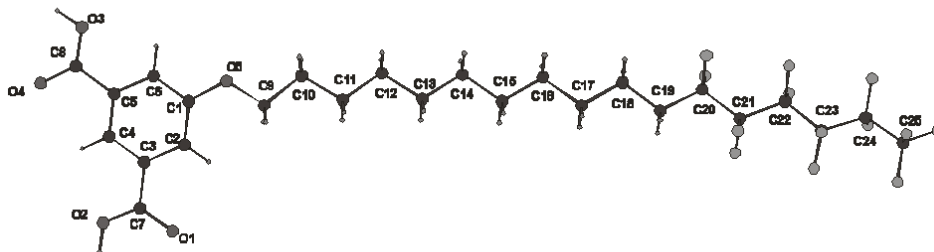


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
F(1)	1.0744 (9)	-0.5692 (3)	0.7045 (2)	0.0804	
F(2)	1.2005 (8)	-0.6351 (4)	0.6291 (2)	0.0840	
F(3)	0.7880 (9)	-0.7714 (3)	0.6483 (2)	0.0717	
F(4)	0.6689 (7)	-0.7080 (3)	0.7265 (2)	0.0738	
F(5)	1.1312 (8)	-0.7732 (3)	0.7805 (2)	0.0730	
F(6)	1.2193 (8)	-0.8464 (4)	0.7048 (2)	0.0826	
F(7)	0.751 (1)	-0.9583 (4)	0.7365 (2)	0.0894	
F(8)	0.732 (1)	-0.8971 (4)	0.8175 (3)	0.0999	
F(9)	1.222 (1)	-0.9882 (4)	0.8422 (3)	0.0952	
F(10)	1.162 (1)	-1.0640 (5)	0.7692 (3)	0.1341	
F(11)	0.726 (1)	-1.1541 (4)	0.8311 (3)	0.1097	
F(12)	1.067 (1)	-1.2012 (4)	0.8804 (2)	0.0973	
F(13)	0.816 (1)	-1.0912 (5)	0.9047 (3)	0.1249	
O(1)	-0.3066 (8)	0.4536 (3)	0.0652 (2)	0.0526	
O(4)	0.2546 (9)	0.9168 (4)	-0.0049 (2)	0.0618	
O(5)	0.4203 (8)	0.5047 (3)	0.2021 (2)	0.0512	
C(1)	0.293 (1)	0.5653 (5)	0.1506 (3)	0.0442	
C(3)	-0.021 (1)	0.5956 (5)	0.0710 (3)	0.0416	
C(5)	0.269 (1)	0.7414 (4)	0.0714 (3)	0.0410	
C(7)	-0.230 (1)	0.5531 (5)	0.0405 (3)	0.0438	
C(8)	0.371 (1)	0.8553 (5)	0.0406 (3)	0.0479	
C(20)	0.992 (1)	-0.6147 (5)	0.6604 (3)	0.0569	
C(21)	0.869 (1)	-0.7277 (5)	0.6936 (3)	0.0520	
C(22)	1.030 (1)	-0.8180 (5)	0.7385 (3)	0.0513	
C(23)	0.891 (1)	-0.9246 (6)	0.7749 (3)	0.0588	
C(24)	1.047 (1)	-1.0196 (6)	0.8131 (3)	0.0631	
C(25)	0.917 (2)	-1.1235 (7)	0.8545 (4)	0.0753	
O(2)	-0.3205 (8)	0.6174 (4)	-0.0087 (2)	0.0531	
O(3)	0.5707 (8)	0.8831 (3)	0.0619 (2)	0.0554	
C(2)	0.090 (1)	0.5265 (5)	0.1242 (3)	0.0447	
C(4)	0.066 (1)	0.7033 (5)	0.0448 (3)	0.0436	
C(6)	0.382 (1)	0.6735 (5)	0.1240 (3)	0.0419	

H(2)	-0.4547(8)	0.5914(4)	-0.0288(2)	0.0521
H(3)	0.6336(8)	0.9554(3)	0.0414(2)	0.0521
H(21)	0.032(1)	0.4522(5)	0.1419(3)	0.0521
H(41)	-0.013(1)	0.7507(5)	0.0089(3)	0.0535
H(61)	0.521(1)	0.7000(5)	0.1419(3)	0.0512
C(9)	0.352(1)	0.3901(5)	0.2280(3)	0.0512
H(91)	0.187(1)	0.3842(5)	0.2465(3)	0.0635
H(92)	0.357(1)	0.3535(5)	0.1954(3)	0.0635
C(10)	0.538(1)	0.3359(5)	0.2783(3)	0.0553
H(101)	0.543(1)	0.3775(5)	0.3085(3)	0.0653
H(102)	0.700(1)	0.3363(5)	0.2589(3)	0.0653
C(11)	0.464(1)	0.2164(5)	0.3110(3)	0.0557
H(111)	0.309(1)	0.2179(5)	0.3333(3)	0.0678
H(112)	0.442(1)	0.1785(5)	0.2796(3)	0.0678
C(12)	0.649(1)	0.1521(5)	0.3584(3)	0.0548
H(121)	0.673(1)	0.1893(5)	0.3902(3)	0.0673
H(122)	0.805(1)	0.1498(5)	0.3364(3)	0.0673
C(13)	0.568(1)	0.0324(5)	0.3896(3)	0.0559
H(131)	0.416(1)	0.0352(5)	0.4129(3)	0.0619
H(132)	0.538(1)	-0.0033(5)	0.3576(3)	0.0619
C(14)	0.754(1)	-0.0385(5)	0.4343(3)	0.0592
H(141)	0.782(1)	-0.0046(5)	0.4673(3)	0.0676
H(142)	0.908(1)	-0.0406(5)	0.4116(3)	0.0676
C(15)	0.664(1)	-0.1569(5)	0.4647(3)	0.0579
H(151)	0.512(1)	-0.1544(5)	0.4880(3)	0.0709
H(152)	0.633(1)	-0.1898(5)	0.4315(3)	0.0709
C(16)	0.850(1)	-0.2305(5)	0.5085(3)	0.0618
H(161)	0.888(1)	-0.1962(5)	0.5407(3)	0.0718
H(162)	0.999(1)	-0.2369(5)	0.4851(3)	0.0718
C(17)	0.752(1)	-0.3476(5)	0.5389(3)	0.0635
H(171)	0.603(1)	-0.3409(5)	0.5623(3)	0.0825
H(172)	0.714(1)	-0.3816(5)	0.5066(3)	0.0825
C(18)	0.933(1)	-0.4229(6)	0.5842(4)	0.0664
H(181)	0.975(1)	-0.3885(6)	0.6161(4)	0.0828
H(182)	1.081(1)	-0.4320(6)	0.5609(4)	0.0828
C(19)	0.819(1)	-0.5359(5)	0.6162(4)	0.0653
H(191)	0.672(1)	-0.5257(5)	0.6396(4)	0.0734
H(192)	0.774(1)	-0.5686(5)	0.5838(4)	0.0734

## Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
F(1)	0.137(4)	0.053(2)	0.091(3)	-0.005(2)	-0.045(3)	-0.026(3)
F(2)	0.072(3)	0.070(3)	0.120(4)	0.022(3)	0.017(3)	0.004(2)
F(3)	0.121(4)	0.055(2)	0.071(3)	-0.008(2)	-0.041(3)	-0.015(2)
F(4)	0.061(3)	0.064(3)	0.096(3)	0.004(2)	0.007(2)	0.004(2)
F(5)	0.112(3)	0.057(2)	0.085(3)	-0.006(2)	-0.050(3)	-0.018(2)
F(6)	0.078(3)	0.078(3)	0.095(3)	0.013(3)	0.017(3)	0.017(2)
F(7)	0.196(6)	0.070(3)	0.118(4)	0.023(3)	-0.098(4)	-0.062(3)
F(8)	0.113(4)	0.070(3)	0.140(5)	0.013(3)	0.049(4)	0.009(3)
F(9)	0.115(4)	0.083(3)	0.148(5)	0.031(3)	-0.079(4)	-0.031(3)
F(10)	0.238(8)	0.109(5)	0.119(5)	0.004(4)	0.055(5)	0.068(5)
F(11)	0.208(6)	0.076(3)	0.141(5)	0.021(3)	-0.084(5)	-0.067(4)
F(12)	0.141(5)	0.063(3)	0.112(4)	0.023(3)	-0.009(3)	0.020(3)
F(13)	0.166(6)	0.106(4)	0.104(4)	0.012(4)	0.007(4)	-0.009(4)
O(1)	0.064(3)	0.041(2)	0.069(3)	-0.010(2)	-0.020(2)	-0.015(2)
O(4)	0.090(3)	0.045(3)	0.079(3)	0.012(2)	-0.040(3)	-0.023(2)
O(5)	0.073(3)	0.037(2)	0.063(3)	0.001(2)	-0.032(2)	-0.012(2)
C(1)	0.057(4)	0.037(3)	0.043(3)	-0.004(3)	-0.014(3)	-0.006(3)
C(3)	0.046(3)	0.038(3)	0.044(3)	-0.010(3)	-0.009(3)	-0.008(3)
C(5)	0.049(3)	0.031(3)	0.046(3)	-0.006(3)	-0.008(3)	-0.007(3)
C(7)	0.047(3)	0.040(3)	0.048(3)	-0.011(3)	-0.011(3)	-0.005(3)

C(8)	0.059(4)	0.042(3)	0.051(4)	-0.008(3)	-0.016(3)	-0.011(3)
C(20)	0.055(4)	0.047(4)	0.068(5)	-0.003(3)	-0.007(4)	-0.006(3)
C(21)	0.054(4)	0.046(4)	0.055(4)	-0.008(3)	-0.006(3)	-0.004(3)
C(22)	0.053(4)	0.047(4)	0.052(4)	-0.008(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
C(23)	0.065(5)	0.052(4)	0.060(4)	-0.011(3)	-0.010(4)	-0.005(3)
C(24)	0.075(5)	0.053(4)	0.061(5)	-0.004(4)	-0.015(4)	0.001(4)
C(25)	0.121(8)	0.058(5)	0.070(6)	0.002(4)	-0.038(6)	-0.013(5)
O(2)	0.060(3)	0.057(3)	0.060(3)	-0.009(2)	-0.026(2)	-0.016(2)
O(3)	0.073(3)	0.043(2)	0.074(3)	0.003(2)	-0.026(2)	-0.026(2)
C(2)	0.051(4)	0.037(3)	0.052(4)	-0.009(3)	-0.010(3)	-0.009(3)
C(4)	0.051(4)	0.037(3)	0.046(3)	-0.005(3)	-0.013(3)	-0.007(3)
C(6)	0.051(4)	0.038(3)	0.047(3)	-0.014(3)	-0.013(3)	-0.008(3)
C(9)	0.070(4)	0.037(3)	0.060(4)	0.006(3)	-0.025(3)	-0.013(3)
C(10)	0.060(4)	0.049(4)	0.062(4)	-0.001(3)	-0.020(3)	-0.009(3)
C(11)	0.067(4)	0.044(4)	0.060(4)	0.001(3)	-0.020(3)	-0.006(3)
C(12)	0.064(4)	0.047(4)	0.055(4)	-0.004(3)	-0.016(3)	-0.004(3)
C(13)	0.070(4)	0.046(4)	0.055(4)	-0.003(3)	-0.019(3)	-0.004(3)
C(14)	0.070(5)	0.050(4)	0.060(4)	0.002(3)	-0.019(4)	-0.004(3)
C(15)	0.072(5)	0.043(4)	0.061(4)	0.000(3)	-0.016(4)	-0.004(3)
C(16)	0.072(5)	0.048(4)	0.067(5)	0.004(3)	-0.017(4)	-0.000(4)
C(17)	0.074(5)	0.048(4)	0.070(5)	0.004(3)	-0.015(4)	-0.000(4)
C(18)	0.072(5)	0.047(4)	0.085(5)	0.009(4)	-0.013(4)	-0.007(4)
C(19)	0.066(5)	0.050(4)	0.083(5)	0.004(4)	-0.017(4)	-0.001(4)

Tabelle der Bindungslängen und der geschätzten Standardabweichungen [Å]

F(1) - C(20)	1.337(8)
F(2) - C(20)	1.349(8)
F(3) - C(21)	1.343(7)
F(4) - C(21)	1.331(7)
F(5) - C(22)	1.331(7)
F(6) - C(22)	1.336(7)
F(7) - C(23)	1.293(7)
F(8) - C(23)	1.356(8)
F(9) - C(24)	1.269(8)
F(10) - C(24)	1.369(9)
F(11) - C(25)	1.256(9)
F(12) - C(25)	1.266(9)
F(13) - C(25)	1.37(1)
O(1) - C(7)	1.274(7)
O(4) - C(8)	1.252(7)
O(5) - C(1)	1.365(6)
O(5) - C(9)	1.430(6)
C(1) - C(2)	1.391(7)
C(1) - C(6)	1.393(8)
C(3) - C(7)	1.484(7)
C(3) - C(2)	1.387(7)
C(3) - C(4)	1.384(7)
C(5) - C(8)	1.494(8)
C(5) - C(4)	1.387(7)
C(5) - C(6)	1.376(7)
C(7) - O(2)	1.257(6)
C(8) - O(3)	1.258(6)
C(20) - C(21)	1.536(8)
C(20) - C(19)	1.500(9)
C(21) - C(22)	1.543(8)
C(22) - C(23)	1.533(9)
C(23) - C(24)	1.502(9)
C(24) - C(25)	1.52(1)
C(9) - C(10)	1.513(8)
C(10) - C(11)	1.513(8)
C(11) - C(12)	1.507(8)

C(12) - C(13)	1.519(8)
C(13) - C(14)	1.509(8)
C(14) - C(15)	1.517(8)
C(15) - C(16)	1.513(8)
C(16) - C(17)	1.516(9)
C(17) - C(18)	1.520(8)
C(18) - C(19)	1.512(9)

Tabelle der Bindungswinkel und der geschätzten Standardabweichungen [°]

C(1) - O(5) - C(9)	117.5(4)
O(5) - C(1) - C(2)	125.0(5)
O(5) - C(1) - C(6)	115.2(5)
C(2) - C(1) - C(6)	119.8(5)
C(7) - C(3) - C(2)	120.1(5)
C(7) - C(3) - C(4)	119.4(5)
C(2) - C(3) - C(4)	120.5(5)
C(8) - C(5) - C(4)	119.2(5)
C(8) - C(5) - C(6)	120.1(5)
C(4) - C(5) - C(6)	120.6(5)
O(1) - C(7) - C(3)	118.5(5)
O(1) - C(7) - O(2)	123.5(5)
C(3) - C(7) - O(2)	118.1(5)
O(4) - C(8) - C(5)	118.1(5)
O(4) - C(8) - O(3)	124.1(5)
C(5) - C(8) - O(3)	117.8(5)
F(1) - C(20) - F(2)	105.4(6)
F(1) - C(20) - C(21)	108.7(5)
F(2) - C(20) - C(21)	107.7(6)
F(1) - C(20) - C(19)	110.7(6)
F(2) - C(20) - C(19)	110.7(6)
C(21) - C(20) - C(19)	113.3(5)
F(3) - C(21) - F(4)	107.8(5)
F(3) - C(21) - C(20)	107.4(5)
F(4) - C(21) - C(20)	107.7(6)
F(3) - C(21) - C(22)	107.1(5)
F(4) - C(21) - C(22)	107.9(5)
C(20) - C(21) - C(22)	118.5(5)
F(5) - C(22) - F(6)	107.5(5)
F(5) - C(22) - C(21)	108.1(5)
F(6) - C(22) - C(21)	108.6(5)
F(5) - C(22) - C(23)	108.1(5)
F(6) - C(22) - C(23)	108.4(6)
C(21) - C(22) - C(23)	115.9(5)
F(7) - C(23) - F(8)	106.4(7)
F(7) - C(23) - C(22)	109.5(6)
F(8) - C(23) - C(22)	107.5(6)
F(7) - C(23) - C(24)	110.2(6)
F(8) - C(23) - C(24)	105.2(6)
C(22) - C(23) - C(24)	117.3(6)
F(9) - C(24) - F(10)	106.0(7)
F(9) - C(24) - C(23)	113.2(6)
F(10) - C(24) - C(23)	104.9(6)
F(9) - C(24) - C(25)	111.3(6)
F(10) - C(24) - C(25)	99.8(7)
C(23) - C(24) - C(25)	119.6(7)
F(11) - C(25) - F(12)	115.0(8)
F(11) - C(25) - F(13)	102.5(9)
F(12) - C(25) - F(13)	103.4(7)
F(11) - C(25) - C(24)	115.2(7)
F(12) - C(25) - C(24)	113.9(8)
F(13) - C(25) - C(24)	104.8(7)

C(1) - C(2) - C(3)	119.6(5)
C(3) - C(4) - C(5)	119.6(5)
C(1) - C(6) - C(5)	119.9(5)
O(5) - C(9) - C(10)	108.3(5)
C(9) - C(10) - C(11)	110.8(5)
C(10) - C(11) - C(12)	114.9(5)
C(11) - C(12) - C(13)	113.0(5)
C(12) - C(13) - C(14)	115.5(5)
C(13) - C(14) - C(15)	113.6(5)
C(14) - C(15) - C(16)	114.6(5)
C(15) - C(16) - C(17)	113.2(6)
C(16) - C(17) - C(18)	114.4(6)
C(17) - C(18) - C(19)	112.1(6)
C(20) - C(19) - C(18)	114.4(6)

### Kristallstruktur von $\text{CF}_8\text{CH}_{10}\text{OIsA}$ (19)

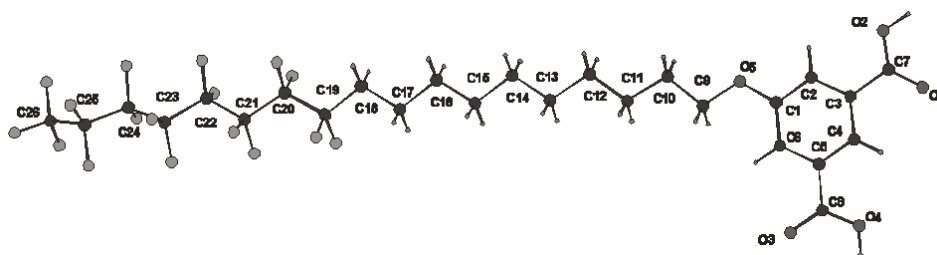


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren U und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.7655(7)	0.5837(3)	0.4912(1)	0.0634	
O(3)	0.1929(6)	1.0308(3)	0.5587(1)	0.0535	
O(5)	0.9264(7)	0.9671(3)	0.6885(1)	0.0561	
F(1)	1.2722(8)	2.0631(3)	1.0487(1)	0.0812	
F(2)	1.0600(6)	1.9714(3)	1.1003(1)	0.0755	
F(3)	1.6698(6)	2.1066(3)	1.1226(1)	0.0795	
F(4)	1.4898(7)	1.9968(3)	1.1736(1)	0.0769	
F(5)	1.2787(8)	2.2457(3)	1.1305(1)	0.0771	
F(6)	1.1507(6)	2.1441(3)	1.1895(1)	0.0775	
F(7)	1.7049(7)	2.3227(3)	1.1903(1)	0.0831	
F(8)	1.6393(7)	2.1977(3)	1.2445(1)	0.0792	
F(9)	1.2577(7)	2.4093(3)	1.2180(1)	0.0759	
F(10)	1.2767(7)	2.3051(3)	1.2820(1)	0.0836	
F(11)	1.6865(8)	2.5349(3)	1.2551(1)	0.0875	
F(12)	1.7734(6)	2.4151(3)	1.3106(1)	0.0813	
F(13)	1.2547(6)	2.5661(3)	1.3099(1)	0.0874	
F(14)	1.4389(9)	2.4809(3)	1.3709(1)	0.0925	

F(15)	1.8469(7)	2.6500(3)	1.3764(2)	0.1029
F(16)	1.5150(7)	2.7148(3)	1.3980(1)	0.0881
F(17)	1.630(1)	2.7370(3)	1.3223(1)	0.1075
O(2)	1.0554(7)	0.6026(3)	0.5620(1)	0.0606
O(4)	0.1765(7)	0.8777(3)	0.4891(1)	0.0571
H(1)	1.1220(7)	0.5362(3)	0.5426(1)	0.0620
H(2)	0.0434(7)	0.9106(3)	0.4720(1)	0.0620
C(1)	0.8002(9)	0.9121(4)	0.6393(2)	0.0466
C(3)	0.7711(9)	0.7458(4)	0.5646(2)	0.0445
C(5)	0.4830(9)	0.8902(4)	0.5636(2)	0.0424
C(7)	0.867(1)	0.6351(4)	0.5372(2)	0.0503
C(8)	0.2683(9)	0.9365(4)	0.5363(2)	0.0467
C(19)	1.292(1)	1.9943(4)	1.0872(2)	0.0541
C(20)	1.4509(9)	2.0686(4)	1.1382(2)	0.0543
C(21)	1.3505(9)	2.1823(4)	1.1677(2)	0.0542
C(22)	1.5305(9)	2.2649(4)	1.2131(2)	0.0537
C(23)	1.410(1)	2.3603(4)	1.2499(2)	0.0541
C(24)	1.588(1)	2.4639(4)	1.2863(2)	0.0575
C(25)	1.475(1)	2.5423(4)	1.3313(2)	0.0611
C(26)	1.621(1)	2.6637(4)	1.3582(2)	0.0743
C(2)	0.885(1)	0.8070(4)	0.6149(2)	0.0491
C(4)	0.5684(9)	0.7857(4)	0.5388(2)	0.0469
C(6)	0.5953(9)	0.9523(4)	0.6141(2)	0.0478
H(21)	1.027(1)	0.7799(4)	0.6321(2)	0.0620
H(41)	0.4922(9)	0.7449(4)	0.5040(2)	0.0620
H(61)	0.5328(9)	1.0221(4)	0.6312(2)	0.0647
C(9)	0.852(1)	1.0789(4)	0.7138(2)	0.0531
H(91)	0.690(1)	1.0650(4)	0.7237(2)	0.0753
H(92)	0.855(1)	1.1344(4)	0.6892(2)	0.0753
C(10)	1.030(1)	1.1292(4)	0.7645(2)	0.0561
H(101)	1.035(1)	1.0711(4)	0.7879(2)	0.0679
H(102)	1.191(1)	1.1469(4)	0.7541(2)	0.0679
C(11)	0.953(1)	1.2457(4)	0.7941(2)	0.0567
H(111)	0.796(1)	1.2260(4)	0.8058(2)	0.0756
H(112)	0.939(1)	1.3009(4)	0.7696(2)	0.0756
C(12)	1.130(1)	1.3068(4)	0.8444(2)	0.0587
H(121)	1.141(1)	1.2533(4)	0.8698(2)	0.0792
H(122)	1.289(1)	1.3250(4)	0.8332(2)	0.0792
C(13)	1.046(1)	1.4245(4)	0.8722(2)	0.0613
H(131)	0.890(1)	1.4049(4)	0.8845(2)	0.0801
H(132)	1.027(1)	1.4754(4)	0.8459(2)	0.0801
C(14)	1.221(1)	1.4936(4)	0.9208(2)	0.0621
H(141)	1.236(1)	1.4444(4)	0.9479(2)	0.0775
H(142)	1.378(1)	1.5118(4)	0.9091(2)	0.0775
C(15)	1.135(1)	1.6118(4)	0.9452(2)	0.0626
H(151)	0.979(1)	1.5929(4)	0.9579(2)	0.0737
H(152)	1.114(1)	1.6593(4)	0.9175(2)	0.0737
C(16)	1.307(1)	1.6856(4)	0.9934(2)	0.0614
H(161)	1.331(1)	1.6388(4)	1.0212(2)	0.0800
H(162)	1.462(1)	1.7066(4)	0.9810(2)	0.0800
C(17)	1.213(1)	1.8038(4)	1.0157(2)	0.0584
H(171)	1.056(1)	1.7826(4)	1.0270(2)	0.0774
H(172)	1.194(1)	1.8514(4)	0.9880(2)	0.0774
C(18)	1.384(1)	1.8775(4)	1.0645(2)	0.0582
H(181)	1.398(1)	1.8303(4)	1.0925(2)	0.0776
H(182)	1.543(1)	1.8955(4)	1.0533(2)	0.0776

## Anisotrope Temperatursfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.087(3)	0.066(2)	0.060(2)	-0.017(2)	-0.012(2)	0.037(2)
O(3)	0.062(2)	0.049(2)	0.059(2)	-0.004(2)	-0.007(2)	0.025(2)

O(5)	0.083(3)	0.053(2)	0.051(2)	-0.010(1)	-0.016(2)	0.031(2)
F(1)	0.149(3)	0.067(2)	0.060(2)	-0.002(1)	-0.025(2)	0.032(2)
F(2)	0.050(2)	0.087(2)	0.116(3)	-0.044(2)	0.003(2)	0.005(2)
F(3)	0.054(2)	0.101(2)	0.114(3)	-0.046(2)	0.017(2)	0.002(2)
F(4)	0.144(3)	0.064(2)	0.066(2)	-0.008(1)	-0.033(2)	0.045(2)
F(5)	0.147(3)	0.073(2)	0.067(2)	-0.010(2)	-0.036(2)	0.058(2)
F(6)	0.061(2)	0.082(2)	0.114(3)	-0.038(2)	0.025(2)	-0.012(2)
F(7)	0.081(2)	0.094(2)	0.109(3)	-0.039(2)	0.044(2)	-0.024(2)
F(8)	0.121(3)	0.078(2)	0.083(2)	-0.017(2)	-0.046(2)	0.048(2)
F(9)	0.104(3)	0.087(2)	0.087(2)	-0.029(2)	-0.040(2)	0.056(2)
F(10)	0.108(3)	0.072(2)	0.098(2)	-0.016(2)	0.048(2)	-0.024(2)
F(11)	0.140(4)	0.075(2)	0.086(2)	-0.008(2)	0.052(2)	-0.030(2)
F(12)	0.078(2)	0.091(2)	0.103(2)	-0.033(2)	-0.033(2)	0.033(2)
F(13)	0.071(2)	0.102(2)	0.111(3)	-0.033(2)	-0.004(2)	0.030(2)
F(14)	0.171(4)	0.072(2)	0.070(2)	0.006(2)	0.037(3)	-0.007(2)
F(15)	0.081(3)	0.117(3)	0.131(3)	-0.048(2)	-0.017(2)	0.000(2)
F(16)	0.129(3)	0.074(2)	0.082(2)	-0.023(2)	0.025(2)	0.011(2)
F(17)	0.215(5)	0.060(2)	0.100(3)	0.013(2)	0.036(3)	-0.006(3)
O(2)	0.080(3)	0.065(2)	0.066(2)	-0.012(2)	-0.013(2)	0.043(2)
O(4)	0.067(2)	0.066(2)	0.054(2)	-0.004(2)	-0.014(2)	0.031(2)
C(1)	0.060(3)	0.042(2)	0.041(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.014(2)
C(3)	0.053(3)	0.040(2)	0.043(2)	0.001(2)	0.004(2)	0.013(2)
C(5)	0.046(3)	0.040(2)	0.042(2)	0.005(2)	0.003(2)	0.011(2)
C(7)	0.065(3)	0.043(2)	0.048(3)	0.003(2)	0.006(3)	0.016(2)
C(8)	0.052(3)	0.044(2)	0.044(2)	0.005(2)	0.004(2)	0.009(2)
C(19)	0.052(3)	0.058(3)	0.057(3)	-0.008(2)	-0.010(3)	0.016(3)
C(20)	0.050(3)	0.056(3)	0.061(3)	-0.007(2)	-0.008(3)	0.016(3)
C(21)	0.049(3)	0.056(3)	0.057(3)	-0.005(2)	-0.005(3)	0.009(3)
C(22)	0.051(3)	0.055(3)	0.053(3)	-0.001(2)	0.002(3)	0.006(3)
C(23)	0.057(3)	0.049(3)	0.055(3)	0.002(2)	0.005(3)	0.007(3)
C(24)	0.058(3)	0.054(3)	0.059(3)	-0.003(2)	-0.002(3)	0.008(3)
C(25)	0.066(4)	0.060(3)	0.056(3)	-0.004(2)	0.001(3)	0.008(3)
C(26)	0.096(5)	0.064(3)	0.066(3)	-0.013(3)	0.009(3)	0.004(3)
C(2)	0.062(3)	0.044(2)	0.047(3)	0.004(2)	0.001(3)	0.018(2)
C(4)	0.058(3)	0.043(2)	0.041(2)	0.000(2)	0.002(2)	0.010(2)
C(6)	0.060(3)	0.043(2)	0.046(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.017(2)
C(9)	0.077(4)	0.048(3)	0.049(3)	-0.009(2)	-0.008(3)	0.028(3)
C(10)	0.082(4)	0.049(3)	0.045(3)	-0.004(2)	-0.009(3)	0.014(3)
C(11)	0.076(4)	0.048(3)	0.052(3)	-0.006(2)	-0.009(3)	0.015(3)
C(12)	0.083(4)	0.050(3)	0.049(3)	-0.005(2)	-0.008(3)	0.014(3)
C(13)	0.086(4)	0.051(3)	0.055(3)	-0.007(2)	-0.010(3)	0.018(3)
C(14)	0.091(4)	0.052(3)	0.057(3)	-0.011(2)	-0.012(3)	0.023(3)
C(15)	0.083(4)	0.056(3)	0.057(3)	-0.013(2)	-0.012(3)	0.019(3)
C(16)	0.083(4)	0.054(3)	0.059(3)	-0.013(2)	-0.016(3)	0.022(3)
C(17)	0.070(4)	0.052(3)	0.062(3)	-0.013(2)	-0.014(3)	0.020(3)
C(18)	0.064(4)	0.056(3)	0.063(3)	-0.017(2)	-0.008(3)	0.020(3)

Tabelle der Bindungslängen samt Standardabweichungen [Å]

O(1)	- C(7)	1.245(5)
O(3)	- C(8)	1.248(5)
O(5)	- C(1)	1.361(5)
O(5)	- C(9)	1.431(5)
F(1)	- C(19)	1.345(6)
F(2)	- C(19)	1.352(6)
F(3)	- C(20)	1.344(6)
F(4)	- C(20)	1.320(6)
F(5)	- C(21)	1.324(6)
F(6)	- C(21)	1.334(6)
F(7)	- C(22)	1.330(6)
F(8)	- C(22)	1.326(6)
F(9)	- C(23)	1.322(6)

F(10) - C(23)	1.329(6)
F(11) - C(24)	1.326(6)
F(12) - C(24)	1.345(6)
F(13) - C(25)	1.339(6)
F(14) - C(25)	1.326(6)
F(15) - C(26)	1.305(8)
F(16) - C(26)	1.287(6)
F(17) - C(26)	1.328(7)
O(2) - C(7)	1.265(6)
O(4) - C(8)	1.276(5)
C(1) - C(2)	1.388(6)
C(1) - C(6)	1.387(6)
C(3) - C(7)	1.494(6)
C(3) - C(2)	1.380(6)
C(3) - C(4)	1.382(6)
C(5) - C(8)	1.485(6)
C(5) - C(4)	1.386(6)
C(5) - C(6)	1.384(5)
C(19) - C(20)	1.529(6)
C(19) - C(18)	1.503(6)
C(20) - C(21)	1.552(6)
C(21) - C(22)	1.531(6)
C(22) - C(23)	1.543(6)
C(23) - C(24)	1.535(6)
C(24) - C(25)	1.533(6)
C(25) - C(26)	1.520(6)
C(9) - C(10)	1.505(6)
C(10) - C(11)	1.519(6)
C(11) - C(12)	1.520(6)
C(12) - C(13)	1.531(6)
C(13) - C(14)	1.509(6)
C(14) - C(15)	1.514(6)
C(15) - C(16)	1.515(6)
C(16) - C(17)	1.519(6)
C(17) - C(18)	1.521(6)

Tabelle der Bindungswinkel samt Standardabweichungen [°]

C(1) - O(5) - C(9)	117.3(3)
O(5) - C(1) - C(2)	115.6(4)
O(5) - C(1) - C(6)	124.6(4)
C(2) - C(1) - C(6)	119.8(4)
C(7) - C(3) - C(2)	120.0(4)
C(7) - C(3) - C(4)	119.1(4)
C(2) - C(3) - C(4)	120.9(4)
C(8) - C(5) - C(4)	120.2(4)
C(8) - C(5) - C(6)	119.2(4)
C(4) - C(5) - C(6)	120.7(4)
O(1) - C(7) - O(2)	124.3(4)
O(1) - C(7) - C(3)	118.6(4)
O(2) - C(7) - C(3)	117.0(4)
O(3) - C(8) - O(4)	123.5(4)
O(3) - C(8) - C(5)	119.9(4)
O(4) - C(8) - C(5)	116.5(4)
F(1) - C(19) - F(2)	105.5(4)
F(1) - C(19) - C(20)	109.0(4)
F(2) - C(19) - C(20)	107.2(4)
F(1) - C(19) - C(18)	110.0(4)
F(2) - C(19) - C(18)	109.7(4)
C(20) - C(19) - C(18)	114.9(4)
F(3) - C(20) - F(4)	108.8(4)
F(3) - C(20) - C(19)	106.7(4)
F(4) - C(20) - C(19)	108.4(4)

---

F(3)	- C(20)	- C(21)	107.0(4)
F(4)	- C(20)	- C(21)	108.1(4)
C(19)	- C(20)	- C(21)	117.6(4)
F(5)	- C(21)	- F(6)	108.1(4)
F(5)	- C(21)	- C(20)	108.0(4)
F(6)	- C(21)	- C(20)	107.4(4)
F(5)	- C(21)	- C(22)	109.2(4)
F(6)	- C(21)	- C(22)	107.9(4)
C(20)	- C(21)	- C(22)	116.1(4)
F(7)	- C(22)	- F(8)	108.3(4)
F(7)	- C(22)	- C(21)	108.3(4)
F(8)	- C(22)	- C(21)	109.2(4)
F(7)	- C(22)	- C(23)	108.1(4)
F(8)	- C(22)	- C(23)	108.1(4)
C(21)	- C(22)	- C(23)	114.7(4)
F(9)	- C(23)	- F(10)	108.4(4)
F(9)	- C(23)	- C(22)	107.9(4)
F(10)	- C(23)	- C(22)	108.8(4)
F(9)	- C(23)	- C(24)	107.5(4)
F(10)	- C(23)	- C(24)	107.7(4)
C(22)	- C(23)	- C(24)	116.4(4)
F(11)	- C(24)	- F(12)	107.6(5)
F(11)	- C(24)	- C(23)	108.8(4)
F(12)	- C(24)	- C(23)	107.9(4)
F(11)	- C(24)	- C(25)	108.6(4)
F(12)	- C(24)	- C(25)	107.5(4)
C(23)	- C(24)	- C(25)	116.1(4)
F(13)	- C(25)	- F(14)	108.7(5)
F(13)	- C(25)	- C(24)	108.0(4)
F(14)	- C(25)	- C(24)	109.2(4)
F(13)	- C(25)	- C(26)	106.4(4)
F(14)	- C(25)	- C(26)	106.5(4)
C(24)	- C(25)	- C(26)	117.7(5)
F(15)	- C(26)	- F(16)	109.1(4)
F(15)	- C(26)	- F(17)	108.9(5)
F(16)	- C(26)	- F(17)	107.6(5)
F(15)	- C(26)	- C(25)	110.6(4)
F(16)	- C(26)	- C(25)	110.9(5)
F(17)	- C(26)	- C(25)	109.7(4)
C(1)	- C(2)	- C(3)	119.8(4)
C(3)	- C(4)	- C(5)	119.0(4)
C(1)	- C(6)	- C(5)	119.8(4)
O(5)	- C(9)	- C(10)	108.4(4)
C(9)	- C(10)	- C(11)	110.4(4)
C(10)	- C(11)	- C(12)	114.1(4)
C(11)	- C(12)	- C(13)	112.0(4)
C(12)	- C(13)	- C(14)	114.9(4)
C(13)	- C(14)	- C(15)	112.7(4)
C(14)	- C(15)	- C(16)	114.5(4)
C(15)	- C(16)	- C(17)	112.2(4)
C(16)	- C(17)	- C(18)	112.5(4)
C(19)	- C(18)	- C(17)	112.9(4)

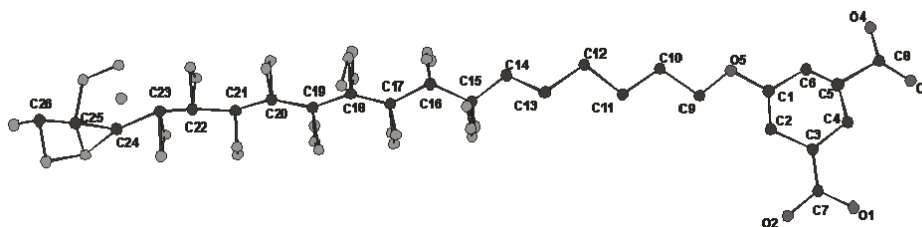
Kristallstruktur von  $\text{CF}_{12}\text{CH}_6\text{OIsA}$  (21)

Tabelle der Positionsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c
O1	0.18526	0.75562	0.49407
O2	-0.06360	0.65393	0.47096
O3	0.61585	1.49484	0.45908
O4	0.56475	1.75593	0.41912
O5	-0.01688	1.40951	0.38304
C1	0.08207	1.32757	0.40793
C2	0.02126	1.11977	0.42667
C3	0.14012	1.04232	0.45153
C4	0.31332	1.21948	0.45324
C5	0.34701	1.41556	0.43150
C6	0.25972	1.47285	0.41149
C7	0.09411	0.81028	0.46992
C8	0.52542	1.59019	0.44177
C9	-0.17139	1.24835	0.38180
C10	-0.26522	1.36041	0.35297
C11	-0.44588	1.19472	0.35021
C12	-0.53454	1.32851	0.32263
C13	-0.71861	1.13854	0.31677
C14	-0.81809	1.19298	0.29081
C15	-0.96207	0.99677	0.27879
C16	-1.08838	1.06680	0.25703
C17	-1.22669	0.88733	0.23513
C18	-1.33788	0.90010	0.20993
C19	-1.46735	0.76372	0.18949
C20	-1.59039	0.76847	0.16557
C21	-1.70720	0.64309	0.14389
C22	-1.84980	0.60813	0.12207
C23	-1.95185	0.55208	0.10344
C24	-2.10643	0.38953	0.08231
C25	-2.23386	0.38286	0.05939
C26	-2.35790	0.36882	0.04401
F1	-1.25645	1.12710	0.19083
F2	-0.91104	0.78099	0.26111
F3	-1.53237	0.54759	0.21623

F4	-1.04744	0.87781	0.30329
F5	-1.19552	0.65854	0.22118
F6	-1.11715	1.25839	0.26607
F7	-1.62124	0.99290	0.17318
F8	-0.95857	1.11722	0.21583
F9	-1.27830	0.66360	0.25247
F10	-1.73817	0.36844	0.15078
F11	-1.79233	0.47204	0.17097
F12	-2.41116	0.27972	0.01889
F13	-1.75697	0.75650	0.10072
F14	-1.90090	0.36335	0.09017
F15	-1.21910	0.90670	0.17455
F16	-1.99971	0.75701	0.05955
F17	-1.32523	1.13713	0.20840
F18	-1.44638	1.01983	0.23461
F19	-1.83782	0.88893	0.12241
F20	-2.19427	0.15863	0.05646
F21	-2.34322	0.08853	0.04246
F22	-2.01088	0.29262	0.11902
F23	-1.52530	0.97780	0.14699
F24	-1.30614	0.76596	0.26831
F25	-2.14116	0.66564	0.10948
F26	-0.97596	0.76412	0.27833
F27	-1.01373	1.20727	0.23073
F28	-1.48336	0.54307	0.19220
F29	-2.12885	0.62476	0.04295
F30	-1.05186	1.02631	0.30233
F103	-1.40143	0.57938	0.16558

### Kristallstruktur von $\text{CF}_6\text{CH}_6\text{OIsA}$ (20)

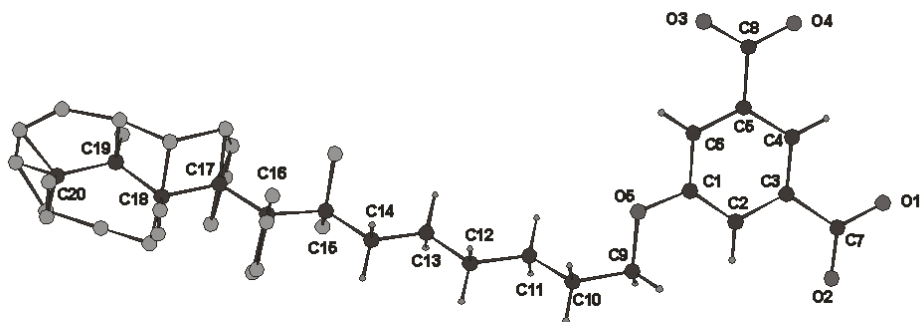


Tabelle der Positionsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c
C1	0.39251	0.16499	0.72819
C2	0.28794	0.13791	0.82460
C3	0.23073	0.07717	0.72999
C4	0.27267	0.04543	0.53996
C5	0.37996	0.07547	0.44906

---

C6	0.44051	0.13416	0.53898
C7	0.12398	0.04398	0.84402
C8	0.43025	0.04219	0.24896
C9	0.42586	0.25325	1.01028
C10	0.53950	0.30801	1.07274
C11	0.52973	0.35994	0.89784
C12	0.64781	0.41135	0.95180
C13	0.64867	0.46072	0.76721
C14	0.76465	0.50880	0.82134
C15	0.76828	0.55996	0.64110
C16	0.89564	0.60769	0.68816
C17	0.92173	0.65601	0.52006
C18	1.01544	0.71279	0.57623
C19	1.05731	0.75423	0.40610
C20	1.14663	0.81378	0.46155
O1	0.08239	-0.01198	0.76961
O2	0.08424	0.07447	1.01047
O3	0.52953	0.07079	0.16956
O4	0.37692	-0.01119	0.16621
O5	0.46102	0.22195	0.80431
F1	0.79608	0.52633	0.44317
F2	0.65993	0.59291	0.60542
F31	1.00689	0.57020	0.71846
F32	1.00260	0.58570	0.81566
F41	0.89576	0.63612	0.90086
F42	0.84083	0.65503	0.85833
F51	0.80352	0.67439	0.39503
F52	0.86958	0.64222	0.33212
F61	0.99482	0.61629	0.36661
F62	0.80555	0.70473	0.57015
F71	1.07764	0.71283	0.78044
F72	1.12394	0.69323	0.72661
F81	0.92840	0.76095	0.67526
F82	1.11414	0.66482	0.44908
F91	0.97404	0.75758	0.22827
F92	0.96997	0.81107	0.58089
F101	1.17008	0.71174	0.33955
F111	1.04385	0.86105	0.49907
F112	1.26032	0.79953	0.57770
F121	1.16392	0.85999	0.36523
F122	1.23418	0.76924	0.27174
F131	1.21186	0.82285	0.67604
F132	1.22188	0.83280	0.28913
H21	0.25531	0.15950	0.95104
H41	0.23087	0.00540	0.47473
H61	0.51299	0.15329	0.47454
H91	0.42798	0.22205	1.12440
H92	0.33840	0.27286	0.98717
H101	0.52873	0.32891	1.21440
H102	0.62612	0.28750	1.08092
H111	0.44547	0.38245	0.89638
H112	0.53470	0.33870	0.75455
H121	0.63776	0.43520	1.08891
H122	0.73165	0.38816	0.96719
H131	0.56574	0.48467	0.75335
H132	0.65737	0.43701	0.62928
H141	0.75618	0.53179	0.96058
H142	0.84724	0.48457	0.83379

---

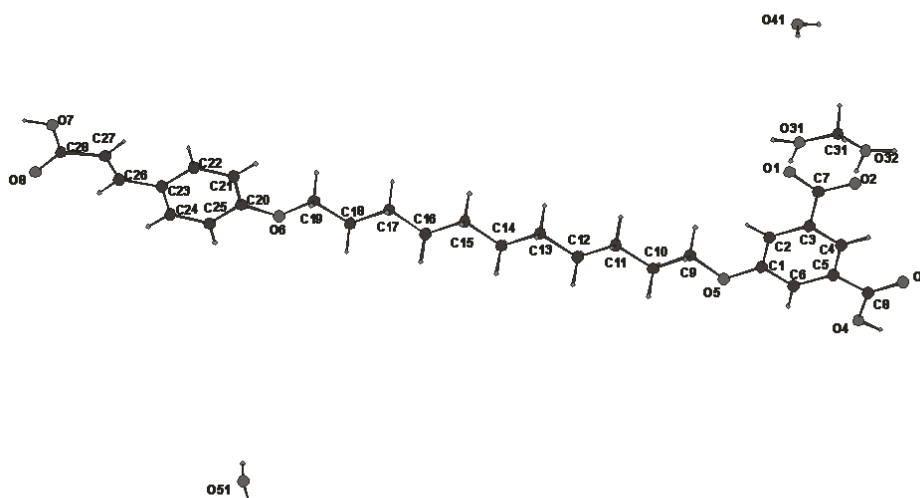
**Kristallstruktur von ZimtOC<sub>11</sub>OIsA(62) + H<sub>2</sub>O + Formamidin**


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittlung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren U und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.8418(1)	0.7356(5)	0.8726(1)	0.0513	
O(2)	0.7694(1)	0.7068(5)	0.9296(1)	0.0535	
O(3)	0.6175(2)	0.0340(7)	0.9216(1)	0.0716	
O(5)	0.7833(1)	0.0193(6)	0.7455(1)	0.0542	
O(6)	1.2712(1)	-0.4424(6)	0.3697(1)	0.0560	
O(8)	1.5399(1)	-0.1514(7)	0.1514(1)	0.0655	
C(1)	0.7621(2)	0.1276(8)	0.7895(1)	0.0463	
C(3)	0.7638(2)	0.4248(7)	0.8597(1)	0.0428	
C(5)	0.6883(2)	0.0959(7)	0.8556(1)	0.0448	
C(7)	0.7936(2)	0.6381(7)	0.8889(1)	0.0451	
C(8)	0.6370(2)	-0.0355(8)	0.8804(2)	0.0517	
C(20)	1.3183(2)	-0.3754(8)	0.3389(1)	0.0470	
C(23)	1.4106(2)	-0.2725(8)	0.2702(1)	0.0465	
C(28)	1.5387(2)	-0.0106(9)	0.1878(2)	0.0524	
O(4)	0.6156(1)	-0.2292(6)	0.8554(1)	0.0615	
O(7)	1.5763(1)	0.1779(6)	0.1948(1)	0.0617	
C(2)	0.7873(2)	0.3370(7)	0.8133(1)	0.0455	
C(4)	0.7141(2)	0.3045(7)	0.8802(1)	0.0452	
C(6)	0.7125(2)	0.0070(8)	0.8102(1)	0.0462	
C(21)	1.3558(2)	-0.1692(8)	0.3467(2)	0.0530	
C(22)	1.4017(2)	-0.1192(8)	0.3125(2)	0.0522	
C(24)	1.3729(2)	-0.4808(9)	0.2640(2)	0.0543	
C(25)	1.3268(2)	-0.5312(8)	0.2975(1)	0.0535	
C(26)	1.4569(2)	-0.2233(8)	0.2320(1)	0.0500	
C(27)	1.4946(2)	-0.0342(9)	0.2298(2)	0.0532	
H(1)	0.5864(1)	-0.3252(6)	0.8731(1)	0.0500	
H(2)	1.6064(1)	0.1993(6)	0.1697(1)	0.0500	
H(21)	0.8207(2)	0.4214(7)	0.7985(1)	0.0552	
H(41)	0.6974(2)	0.3654(7)	0.9111(1)	0.0568	
H(61)	0.6942(2)	-0.1330(8)	0.7931(1)	0.0593	
H(211)	1.3497(2)	-0.0632(8)	0.3754(2)	0.0657	
H(221)	1.4278(2)	0.0210(8)	0.3178(2)	0.0725	

H(241)	1.3791 (2)	-0.5882 (9)	0.2355 (2)	0.0703
H(251)	1.3015 (2)	-0.6742 (8)	0.2926 (1)	0.0696
H(261)	1.4604 (2)	-0.3430 (8)	0.2052 (1)	0.0623
H(271)	1.4930 (2)	0.0896 (9)	0.2560 (2)	0.0668
C(9)	0.8411 (2)	0.1038 (8)	0.7280 (2)	0.0516
H(91)	0.8708 (2)	0.1066 (8)	0.7562 (2)	0.0672
H(92)	0.8371 (2)	0.2658 (8)	0.7135 (2)	0.0672
C(10)	0.8615 (2)	-0.0772 (8)	0.6874 (1)	0.0509
H(101)	0.8645 (2)	-0.2389 (8)	0.7022 (1)	0.0686
H(102)	0.8315 (2)	-0.0780 (8)	0.6594 (1)	0.0686
C(11)	0.9231 (2)	-0.0000 (8)	0.6666 (2)	0.0529
H(111)	0.9528 (2)	-0.0053 (8)	0.6947 (2)	0.0672
H(112)	0.9199 (2)	0.1650 (8)	0.6536 (2)	0.0672
C(12)	0.9459 (2)	-0.1702 (8)	0.6247 (2)	0.0519
H(121)	0.9505 (2)	-0.3345 (8)	0.6379 (2)	0.0694
H(122)	0.9156 (2)	-0.1694 (8)	0.5969 (2)	0.0694
C(13)	1.0068 (2)	-0.0855 (8)	0.6036 (2)	0.0522
H(131)	1.0371 (2)	-0.0869 (8)	0.6314 (2)	0.0685
H(132)	1.0022 (2)	0.0790 (8)	0.5906 (2)	0.0685
C(14)	1.0300 (2)	-0.2500 (8)	0.5609 (2)	0.0534
H(141)	1.0346 (2)	-0.4151 (8)	0.5737 (2)	0.0716
H(142)	1.0002 (2)	-0.2477 (8)	0.5328 (2)	0.0716
C(15)	1.0915 (2)	-0.1616 (8)	0.5412 (2)	0.0542
H(151)	1.1215 (2)	-0.1671 (8)	0.5692 (2)	0.0701
H(152)	1.0871 (2)	0.0047 (8)	0.5292 (2)	0.0701
C(16)	1.1144 (2)	-0.3193 (9)	0.4970 (2)	0.0536
H(161)	1.1195 (2)	-0.4851 (9)	0.5093 (2)	0.0743
H(162)	1.0840 (2)	-0.3163 (9)	0.4693 (2)	0.0743
C(17)	1.1757 (2)	-0.2292 (9)	0.4773 (2)	0.0564
H(171)	1.2064 (2)	-0.2377 (9)	0.5047 (2)	0.0690
H(172)	1.1710 (2)	-0.0616 (9)	0.4662 (2)	0.0690
C(18)	1.1969 (2)	-0.3801 (9)	0.4320 (2)	0.0540
H(181)	1.2041 (2)	-0.5459 (9)	0.4434 (2)	0.0693
H(182)	1.1653 (2)	-0.3794 (9)	0.4052 (2)	0.0693
C(19)	1.2560 (2)	-0.2809 (9)	0.4108 (2)	0.0528
H(191)	1.2879 (2)	-0.2787 (9)	0.4372 (2)	0.0695
H(192)	1.2492 (2)	-0.1169 (9)	0.3980 (2)	0.0695
C(31)	0.8549 (2)	0.2358 (9)	0.9716 (2)	0.0573
H(311)	0.8878 (2)	0.2398 (9)	0.9972 (2)	0.0946
H(312)	0.8380 (2)	0.3978 (9)	0.9674 (2)	0.0946
O(31)	0.8806 (2)	0.1819 (7)	0.9283 (1)	0.0851
H(3)	0.8679 (2)	0.0355 (7)	0.9101 (1)	0.0500
H(4)	0.9054 (2)	0.2379 (7)	0.9021 (1)	0.0500
O(32)	0.8125 (2)	0.0998 (7)	0.9912 (1)	0.0804
H(5)	0.7979 (2)	-0.0348 (7)	0.9702 (1)	0.0500
H(6)	0.7852 (2)	0.1368 (7)	1.0179 (1)	0.0500
O(41)	1.0247 (3)	0.317 (1)	1.0195 (3)	0.2218
H(7)	1.0071 (3)	0.463 (1)	1.0046 (3)	0.0500
H(8)	1.0071 (3)	0.211 (1)	1.0445 (3)	0.0500
O(51)	0.9675 (2)	0.0111 (9)	0.0949 (2)	0.1036
H(9)	0.9921 (2)	-0.1063 (9)	0.1141 (2)	0.0500
H(10)	0.9427 (2)	-0.1262 (9)	0.0900 (2)	0.0500

## Anisotrope Temperatursfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.060 (2)	-0.010 (1)	0.024 (1)	-0.003 (1)
O(2)	0.068 (2)	0.054 (2)	0.054 (2)	-0.010 (1)	0.029 (1)	-0.004 (1)
O(3)	0.091 (2)	0.092 (3)	0.067 (2)	-0.013 (2)	0.042 (2)	-0.025 (2)
O(5)	0.050 (2)	0.077 (2)	0.054 (2)	-0.022 (2)	0.019 (1)	-0.010 (2)
O(6)	0.057 (2)	0.071 (2)	0.061 (2)	-0.012 (2)	0.029 (1)	-0.015 (2)
O(8)	0.071 (2)	0.084 (2)	0.072 (2)	-0.017 (2)	0.038 (2)	-0.022 (2)

C(1)	0.043 (2)	0.059 (3)	0.043 (2)	-0.004 (2)	0.010 (2)	0.007 (2)
C(3)	0.047 (2)	0.043 (2)	0.043 (2)	0.000 (2)	0.009 (2)	0.009 (2)
C(5)	0.044 (2)	0.048 (2)	0.046 (2)	0.004 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)
C(7)	0.053 (2)	0.041 (2)	0.049 (2)	0.001 (2)	0.015 (2)	0.010 (2)
C(8)	0.049 (2)	0.057 (3)	0.052 (2)	0.004 (2)	0.013 (2)	0.003 (2)
C(20)	0.042 (2)	0.056 (2)	0.048 (2)	0.002 (2)	0.013 (2)	-0.002 (2)
C(23)	0.041 (2)	0.057 (2)	0.045 (2)	0.006 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)
C(28)	0.049 (2)	0.060 (3)	0.055 (2)	0.007 (2)	0.015 (2)	0.004 (2)
O(4)	0.059 (2)	0.069 (2)	0.068 (2)	-0.007 (2)	0.020 (1)	-0.015 (2)
O(7)	0.069 (2)	0.071 (2)	0.068 (2)	-0.004 (2)	0.035 (2)	-0.017 (2)
C(2)	0.044 (2)	0.051 (2)	0.046 (2)	-0.001 (2)	0.014 (2)	0.003 (2)
C(4)	0.049 (2)	0.049 (2)	0.045 (2)	0.003 (2)	0.015 (2)	0.010 (2)
C(6)	0.043 (2)	0.051 (2)	0.045 (2)	-0.003 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
C(21)	0.054 (2)	0.060 (3)	0.055 (2)	-0.011 (2)	0.020 (2)	-0.004 (2)
C(22)	0.050 (2)	0.054 (2)	0.059 (2)	-0.003 (2)	0.016 (2)	-0.006 (2)
C(24)	0.058 (2)	0.063 (3)	0.050 (2)	-0.008 (2)	0.018 (2)	-0.007 (2)
C(25)	0.053 (2)	0.059 (3)	0.056 (2)	-0.009 (2)	0.018 (2)	-0.010 (2)
C(26)	0.047 (2)	0.062 (3)	0.048 (2)	0.002 (2)	0.015 (2)	0.002 (2)
C(27)	0.050 (2)	0.063 (3)	0.055 (2)	0.001 (2)	0.019 (2)	-0.001 (2)
C(9)	0.050 (2)	0.061 (3)	0.053 (2)	-0.010 (2)	0.018 (2)	-0.002 (2)
C(10)	0.053 (2)	0.061 (3)	0.047 (2)	-0.011 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)
C(11)	0.052 (2)	0.056 (3)	0.057 (2)	-0.010 (2)	0.015 (2)	-0.001 (2)
C(12)	0.048 (2)	0.063 (3)	0.054 (2)	-0.011 (2)	0.016 (2)	-0.002 (2)
C(13)	0.049 (2)	0.057 (3)	0.056 (2)	-0.004 (2)	0.015 (2)	-0.003 (2)
C(14)	0.047 (2)	0.067 (3)	0.055 (2)	-0.005 (2)	0.017 (2)	-0.002 (2)
C(15)	0.049 (2)	0.062 (3)	0.058 (2)	-0.003 (2)	0.017 (2)	-0.001 (2)
C(16)	0.044 (2)	0.070 (3)	0.057 (2)	-0.007 (2)	0.017 (2)	-0.004 (2)
C(17)	0.045 (2)	0.069 (3)	0.063 (3)	-0.006 (2)	0.016 (2)	-0.004 (2)
C(18)	0.043 (2)	0.073 (3)	0.055 (2)	-0.002 (2)	0.014 (2)	-0.004 (2)
C(19)	0.044 (2)	0.066 (3)	0.057 (2)	-0.005 (2)	0.017 (2)	-0.001 (2)
C(31)	0.054 (2)	0.063 (3)	0.058 (2)	0.006 (2)	0.007 (2)	0.009 (2)
O(31)	0.087 (2)	0.098 (3)	0.080 (2)	0.001 (2)	0.027 (2)	-0.001 (2)
O(32)	0.099 (3)	0.083 (3)	0.073 (2)	-0.005 (2)	0.032 (2)	-0.001 (2)
O(41)	0.240 (9)	0.229 (9)	0.34 (1)	0.160 (8)	0.016 (7)	-0.060 (7)
O(51)	0.096 (3)	0.115 (3)	0.138 (3)	0.028 (3)	0.039 (3)	0.043 (3)

Tabelle der Bindungslängen samt Standardabweichungen [Å]

O(1) - C(7)	1.261 (4)
O(2) - C(7)	1.253 (4)
O(3) - C(8)	1.223 (4)
O(5) - C(1)	1.375 (4)
O(5) - C(9)	1.427 (4)
O(6) - C(20)	1.371 (4)
O(6) - C(19)	1.423 (5)
O(8) - C(28)	1.208 (5)
C(1) - C(2)	1.384 (5)
C(1) - C(6)	1.385 (5)
C(3) - C(7)	1.502 (5)
C(3) - C(2)	1.405 (5)
C(3) - C(4)	1.385 (5)
C(5) - C(8)	1.488 (5)
C(5) - C(4)	1.395 (5)
C(5) - C(6)	1.392 (5)
C(8) - O(4)	1.299 (5)
C(20) - C(21)	1.385 (5)
C(20) - C(25)	1.379 (5)
C(23) - C(22)	1.390 (5)
C(23) - C(24)	1.391 (6)
C(23) - C(26)	1.467 (5)
C(28) - O(7)	1.308 (5)
C(28) - C(27)	1.486 (5)

C(21) - C(22)	1.386 (5)
C(24) - C(25)	1.380 (5)
C(26) - C(27)	1.307 (6)
C(9) - C(10)	1.511 (5)
C(10) - C(11)	1.523 (5)
C(11) - C(12)	1.516 (5)
C(12) - C(13)	1.524 (5)
C(13) - C(14)	1.519 (5)
C(14) - C(15)	1.525 (5)
C(15) - C(16)	1.523 (5)
C(16) - C(17)	1.527 (5)
C(17) - C(18)	1.515 (5)
C(18) - C(19)	1.514 (5)
C(31) - O(31)	1.306 (5)
C(31) - O(32)	1.298 (5)

Tabelle der Bindungswinkel samt Standardabweichungen [°]

C(1) - O(5) - C(9)	117.4 (3)
C(20) - O(6) - C(19)	118.5 (3)
O(5) - C(1) - C(2)	124.8 (3)
O(5) - C(1) - C(6)	114.7 (4)
C(2) - C(1) - C(6)	120.5 (3)
C(7) - C(3) - C(2)	121.3 (3)
C(7) - C(3) - C(4)	119.3 (3)
C(2) - C(3) - C(4)	119.4 (4)
C(8) - C(5) - C(4)	118.6 (3)
C(8) - C(5) - C(6)	121.3 (4)
C(4) - C(5) - C(6)	120.0 (3)
O(1) - C(7) - O(2)	122.9 (4)
O(1) - C(7) - C(3)	119.7 (3)
O(2) - C(7) - C(3)	117.4 (3)
O(3) - C(8) - C(5)	121.8 (4)
O(3) - C(8) - O(4)	123.1 (4)
C(5) - C(8) - O(4)	115.1 (3)
O(6) - C(20) - C(21)	125.2 (3)
O(6) - C(20) - C(25)	114.8 (4)
C(21) - C(20) - C(25)	119.9 (3)
C(22) - C(23) - C(24)	117.7 (3)
C(22) - C(23) - C(26)	123.2 (4)
C(24) - C(23) - C(26)	119.1 (4)
O(8) - C(28) - O(7)	123.8 (4)
O(8) - C(28) - C(27)	123.5 (4)
O(7) - C(28) - C(27)	112.6 (4)
C(1) - C(2) - C(3)	120.0 (3)
C(3) - C(4) - C(5)	120.3 (3)
C(1) - C(6) - C(5)	119.7 (4)
C(20) - C(21) - C(22)	119.9 (4)
C(23) - C(22) - C(21)	121.1 (4)
C(23) - C(24) - C(25)	121.7 (4)
C(20) - C(25) - C(24)	119.6 (4)
C(23) - C(26) - C(27)	128.2 (4)
C(28) - C(27) - C(26)	121.6 (4)
O(5) - C(9) - C(10)	107.7 (3)
C(9) - C(10) - C(11)	111.1 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	114.1 (3)
C(11) - C(12) - C(13)	113.0 (3)
C(12) - C(13) - C(14)	114.1 (3)
C(13) - C(14) - C(15)	112.7 (3)
C(14) - C(15) - C(16)	113.4 (3)
C(15) - C(16) - C(17)	113.2 (3)
C(16) - C(17) - C(18)	112.9 (4)
C(17) - C(18) - C(19)	112.6 (4)

---

O(6) - C(19) - C(18)	106.6 (3)
O(31) - C(31) - O(32)	123.3 (4)

## Kristallstruktur von AmidoIsA-DMSO (76)

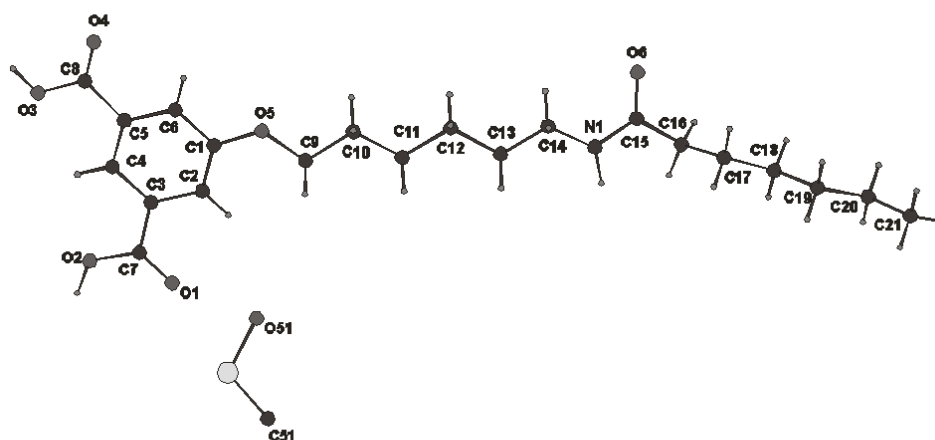


Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittelung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren U und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(1)	0.58479 (7)	0.0878 (3)	0.1014 (1)	0.0662	
O(4)	0.53834 (7)	0.8267 (3)	-0.05972 (9)	0.0569	
O(5)	0.59444 (7)	0.6279 (2)	0.20812 (9)	0.0569	
O(6)	0.77895 (7)	0.8877 (3)	0.7453 (1)	0.0723	
C(1)	0.58289 (9)	0.5548 (3)	0.1384 (1)	0.0471	
C(3)	0.56959 (8)	0.3387 (3)	0.0548 (1)	0.0450	
C(5)	0.55562 (8)	0.5874 (3)	0.0003 (1)	0.0412	
C(7)	0.5700 (1)	0.1724 (4)	0.0476 (2)	0.0523	
C(8)	0.54124 (8)	0.6933 (4)	-0.0660 (1)	0.0437	
C(15)	0.7739 (1)	0.7521 (4)	0.7532 (1)	0.0551	
O(2)	0.55241 (7)	0.1257 (2)	-0.02447 (9)	0.0609	
O(3)	0.53163 (6)	0.6265 (2)	-0.13382 (9)	0.0561	
N(1)	0.74165 (7)	0.6714 (3)	0.7004 (1)	0.0563	
C(2)	0.58359 (9)	0.4007 (3)	0.1294 (1)	0.0489	
C(4)	0.55592 (8)	0.4326 (3)	-0.0093 (1)	0.0440	
C(6)	0.56880 (8)	0.6485 (3)	0.0741 (1)	0.0449	
H(1)	0.54761 (7)	0.0218 (2)	-0.03666 (9)	0.0600	
H(2)	0.52018 (6)	0.6944 (2)	-0.17590 (9)	0.0600	
H(3)	0.73488 (7)	0.5769 (3)	0.7184 (1)	0.0600	
H(21)	0.59318 (9)	0.3370 (3)	0.1735 (1)	0.0607	
H(41)	0.54669 (8)	0.3899 (3)	-0.0596 (1)	0.0594	
H(61)	0.56845 (8)	0.7544 (3)	0.0807 (1)	0.0613	
C(9)	0.6176 (1)	0.5425 (4)	0.2770 (1)	0.0557	
H(91)	0.6447 (1)	0.4944 (4)	0.2729 (1)	0.0734	
H(92)	0.5972 (1)	0.4691 (4)	0.2860 (1)	0.0734	
C(10)	0.6318 (1)	0.6559 (4)	0.3425 (1)	0.0580	
H(101)	0.6507 (1)	0.7310 (4)	0.3309 (1)	0.0785	
H(102)	0.6042 (1)	0.7009 (4)	0.3464 (1)	0.0785	
C(11)	0.6590 (1)	0.5822 (4)	0.4192 (1)	0.0564	
H(111)	0.6862 (1)	0.5357 (4)	0.4147 (1)	0.0742	
H(112)	0.6398 (1)	0.5082 (4)	0.4310 (1)	0.0742	
C(12)	0.6738 (1)	0.6959 (4)	0.4851 (1)	0.0556	

H(121)	0.6936 (1)	0.7684 (4)	0.4738 (1)	0.0724	
H(122)	0.6466 (1)	0.7443 (4)	0.4884 (1)	0.0724	
C(13)	0.6993 (1)	0.6240 (4)	0.5634 (1)	0.0580	
H(131)	0.7273 (1)	0.5795 (4)	0.5611 (1)	0.0790	
H(132)	0.6801 (1)	0.5486 (4)	0.5738 (1)	0.0790	
C(14)	0.7113 (1)	0.7382 (4)	0.6285 (1)	0.0586	
H(141)	0.7278 (1)	0.8188 (4)	0.6155 (1)	0.0851	
H(142)	0.6833 (1)	0.7755 (4)	0.6345 (1)	0.0851	
C(16)	0.8048 (1)	0.6685 (4)	0.8230 (1)	0.0615	
H(161)	0.8360 (1)	0.7032 (4)	0.8345 (1)	0.0774	
H(162)	0.8034 (1)	0.5642 (4)	0.8112 (1)	0.0774	
C(17)	0.79088 (9)	0.6884 (4)	0.8934 (1)	0.0595	
H(171)	0.78453 (9)	0.7922 (4)	0.8972 (1)	0.0717	
H(172)	0.76338 (9)	0.6315 (4)	0.8876 (1)	0.0717	
C(18)	0.82749 (9)	0.6424 (4)	0.9681 (1)	0.0612	
H(181)	0.85396 (9)	0.7057 (4)	0.9763 (1)	0.0773	
H(182)	0.83586 (9)	0.5414 (4)	0.9619 (1)	0.0773	
C(19)	0.8141 (1)	0.6492 (4)	1.0391 (1)	0.0651	
H(191)	0.8035 (1)	0.7485 (4)	1.0430 (1)	0.0838	
H(192)	0.7892 (1)	0.5803 (4)	1.0327 (1)	0.0838	
C(20)	0.8510 (1)	0.6144 (4)	1.1134 (1)	0.0704	
H(201)	0.8757 (1)	0.6846 (4)	1.1201 (1)	0.0882	
H(202)	0.8620 (1)	0.5159 (4)	1.1088 (1)	0.0882	
C(21)	0.8373 (1)	0.6165 (5)	1.1842 (2)	0.0879	
H(211)	0.8628 (1)	0.5922 (5)	1.2292 (2)	0.1099	
H(212)	0.8264 (1)	0.7148 (5)	1.1893 (2)	0.1099	
H(213)	0.8128 (1)	0.5461 (5)	1.1780 (2)	0.1099	
S(51)	0.47921 (5)	0.0226 (2)	0.21990 (7)	0.0540	0.5000
O(51)	0.5000	0.1863 (4)	0.2500	0.0766	
C(51)	0.4699 (1)	-0.0675 (5)	0.2920 (2)	0.1024	

## Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(1)	0.111 (2)	0.041 (2)	0.060 (1)	0.004 (1)	0.019 (1)	0.004 (1)
O(4)	0.095 (1)	0.037 (2)	0.049 (1)	-0.0027 (9)	0.0115 (9)	0.004 (1)
O(5)	0.100 (1)	0.048 (1)	0.0366 (9)	-0.0071 (9)	0.0092 (9)	0.007 (1)
O(6)	0.091 (2)	0.053 (2)	0.072 (1)	-0.006 (1)	0.010 (1)	-0.003 (1)
C(1)	0.060 (2)	0.045 (2)	0.038 (1)	-0.005 (1)	0.013 (1)	0.001 (1)
C(3)	0.049 (2)	0.040 (2)	0.046 (1)	-0.003 (1)	0.015 (1)	0.000 (1)
C(5)	0.045 (2)	0.040 (2)	0.038 (1)	-0.003 (1)	0.012 (1)	0.001 (1)
C(7)	0.065 (2)	0.043 (2)	0.051 (2)	-0.001 (1)	0.019 (1)	-0.000 (2)
C(8)	0.050 (2)	0.040 (2)	0.041 (2)	-0.004 (1)	0.012 (1)	-0.005 (1)
C(15)	0.069 (2)	0.055 (2)	0.043 (2)	-0.003 (1)	0.014 (1)	0.005 (2)
O(2)	0.120 (2)	0.035 (1)	0.053 (1)	-0.011 (1)	0.012 (1)	-0.005 (1)
O(3)	0.108 (1)	0.044 (1)	0.036 (1)	-0.0024 (9)	0.0167 (9)	-0.004 (1)
N(1)	0.080 (2)	0.053 (2)	0.039 (1)	0.008 (1)	0.002 (1)	-0.001 (1)
C(2)	0.063 (2)	0.044 (2)	0.041 (1)	0.002 (1)	0.013 (1)	0.001 (1)
C(4)	0.052 (2)	0.041 (2)	0.041 (1)	-0.005 (1)	0.015 (1)	-0.001 (1)
C(6)	0.057 (2)	0.035 (2)	0.045 (1)	-0.006 (1)	0.014 (1)	-0.001 (1)
C(9)	0.081 (2)	0.054 (2)	0.037 (1)	-0.000 (1)	0.013 (1)	0.002 (2)
C(10)	0.085 (2)	0.057 (2)	0.039 (1)	-0.004 (1)	0.013 (1)	0.007 (2)
C(11)	0.071 (2)	0.059 (2)	0.041 (1)	-0.006 (1)	0.013 (1)	0.004 (2)
C(12)	0.069 (2)	0.060 (2)	0.038 (1)	-0.001 (1)	0.010 (1)	0.001 (2)
C(13)	0.073 (2)	0.055 (2)	0.045 (1)	-0.004 (1)	0.009 (1)	0.009 (2)
C(14)	0.080 (2)	0.054 (2)	0.042 (1)	-0.000 (1)	0.001 (1)	0.006 (2)
C(16)	0.076 (2)	0.068 (3)	0.042 (1)	-0.005 (1)	0.004 (1)	0.012 (2)
C(17)	0.073 (2)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.005 (1)	0.019 (1)	0.007 (2)
C(18)	0.071 (2)	0.067 (3)	0.045 (2)	-0.005 (1)	0.009 (1)	0.003 (2)
C(19)	0.085 (2)	0.065 (3)	0.053 (2)	0.009 (2)	0.025 (1)	0.001 (2)
C(20)	0.081 (2)	0.087 (3)	0.046 (2)	-0.001 (2)	0.012 (1)	0.002 (2)
C(21)	0.114 (3)	0.104 (4)	0.058 (2)	0.010 (2)	0.025 (2)	-0.002 (2)

S(51)	0.083(1)	0.045(1)	0.0383(6)	-0.0019(6)	0.0046(6)	0.0019(8)
O(51)	0.240(4)	0.039(2)	0.053(2)	0.0000	0.051(2)	0.0000
C(51)	0.125(3)	0.096(4)	0.129(3)	-0.017(3)	0.069(2)	-0.038(3)

Tabelle der Bindungslängen samt Standardabweichungen [Å]

O(1) - C(7)	1.203(3)
O(4) - C(8)	1.198(3)
O(5) - C(1)	1.372(3)
O(5) - C(9)	1.441(3)
O(6) - C(15)	1.230(4)
C(1) - C(2)	1.381(4)
C(1) - C(6)	1.389(3)
C(3) - C(7)	1.484(4)
C(3) - C(2)	1.404(3)
C(3) - C(4)	1.389(3)
C(5) - C(8)	1.484(4)
C(5) - C(4)	1.387(4)
C(5) - C(6)	1.389(3)
C(7) - O(2)	1.318(3)
C(8) - O(3)	1.320(3)
C(15) - N(1)	1.335(3)
C(15) - C(16)	1.507(4)
N(1) - C(14)	1.460(3)
C(9) - C(10)	1.517(4)
C(10) - C(11)	1.523(3)
C(11) - C(12)	1.524(4)
C(12) - C(13)	1.527(3)
C(13) - C(14)	1.517(4)
C(16) - C(17)	1.494(3)
C(17) - C(18)	1.506(3)
C(18) - C(19)	1.487(3)
C(19) - C(20)	1.481(3)
C(20) - C(21)	1.488(3)
S(51) - S(51)	1.373(3)
S(51) - O(51)	1.609(3)
S(51) - C(51)	1.648(4)
S(51) - C(51)	1.814(4)

Tabelle der Bindungswinkel samt Standardabweichungen [°]

C(1) - O(5) - C(9)	117.8(2)
O(5) - C(1) - C(2)	124.8(2)
O(5) - C(1) - C(6)	114.7(3)
C(2) - C(1) - C(6)	120.4(2)
C(7) - C(3) - C(2)	118.0(2)
C(7) - C(3) - C(4)	122.2(2)
C(2) - C(3) - C(4)	119.8(3)
C(8) - C(5) - C(4)	122.6(2)
C(8) - C(5) - C(6)	117.5(3)
C(4) - C(5) - C(6)	119.9(2)
O(1) - C(7) - C(3)	124.2(3)
O(1) - C(7) - O(2)	122.8(3)
C(3) - C(7) - O(2)	113.0(2)
O(4) - C(8) - C(5)	124.1(2)
O(4) - C(8) - O(3)	122.4(2)
C(5) - C(8) - O(3)	113.5(3)
O(6) - C(15) - N(1)	122.1(3)
O(6) - C(15) - C(16)	121.1(3)
N(1) - C(15) - C(16)	116.8(3)
C(15) - N(1) - C(14)	121.9(3)
C(1) - C(2) - C(3)	119.6(3)

---

C(3) - C(4) - C(5)	120.1(2)
C(1) - C(6) - C(5)	120.0(3)
O(5) - C(9) - C(10)	105.8(2)
C(9) - C(10) - C(11)	111.7(3)
C(10) - C(11) - C(12)	111.9(3)
C(11) - C(12) - C(13)	113.1(3)
C(12) - C(13) - C(14)	112.0(3)
N(1) - C(14) - C(13)	110.6(2)
C(15) - C(16) - C(17)	113.7(2)
C(16) - C(17) - C(18)	114.8(2)
C(17) - C(18) - C(19)	116.9(2)
C(18) - C(19) - C(20)	117.0(2)
C(19) - C(20) - C(21)	117.0(3)
S(51) - S(51) - O(51)	64.74(7)
S(51) - S(51) - C(51)	73.2(2)
O(51) - S(51) - C(51)	108.4(2)
S(51) - S(51) - C(51)	60.4(2)
O(51) - S(51) - C(51)	100.9(2)
C(51) - S(51) - C(51)	105.0(3)
S(51) - O(51) - S(51)	50.5(1)
S(51) - C(51) - S(51)	46.4(1)

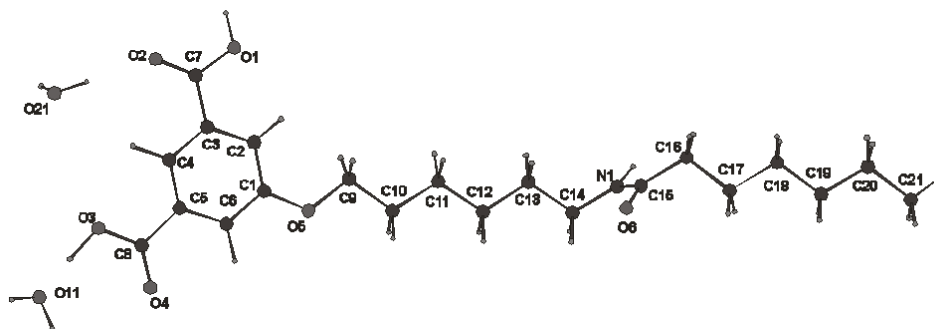
Kristallstruktur von AmidOIsA-H<sub>2</sub>O (76)

Tabelle der Positionsparameter sowie aus dem anisotropen Temperatursfaktor durch Mittlung gewonnen isotrope Temperaturfaktoren  $U$  und ihrer geschätzten Standardabweichungen (Occ: Besetzungsfaktor)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
O(2)	0.8122(4)	0.9609(3)	0.2166(1)	0.0525	
O(4)	0.8000(4)	0.2875(3)	0.2940(1)	0.0554	
O(5)	0.7351(4)	0.5628(3)	0.5190(1)	0.0502	
O(6)	0.2879(5)	0.7586(3)	1.0158(2)	0.0692	
C(1)	0.7551(5)	0.6070(4)	0.4400(2)	0.0421	
C(3)	0.7845(4)	0.7774(3)	0.3244(2)	0.0374	
C(5)	0.7875(4)	0.5310(3)	0.3113(2)	0.0375	
C(7)	0.7921(5)	0.9268(3)	0.2871(2)	0.0398	
C(8)	0.8008(5)	0.4111(4)	0.2632(2)	0.0419	
C(15)	0.4203(7)	0.7888(4)	1.0365(2)	0.0544	
O(1)	0.7716(4)	1.0205(2)	0.3388(1)	0.0483	
O(3)	0.8138(4)	0.4490(3)	0.1873(1)	0.0533	
N(1)	0.5994(5)	0.7306(4)	1.0069(2)	0.0567	
C(2)	0.7648(5)	0.7462(3)	0.4067(2)	0.0396	
C(4)	0.7965(4)	0.6709(3)	0.2763(2)	0.0377	
C(6)	0.7663(5)	0.4998(3)	0.3923(2)	0.0410	
H(1)	0.8290(4)	1.1048(2)	0.3148(1)	0.0660	
H(2)	0.8058(4)	0.3560(3)	0.1518(1)	0.0660	
H(7)	0.6984(5)	0.7617(4)	1.0296(2)	0.0660	
H(21)	0.7423(5)	0.8264(3)	0.4409(2)	0.0660	
H(41)	0.8140(4)	0.6978(3)	0.2130(2)	0.0660	
H(61)	0.7401(5)	0.3993(3)	0.4183(2)	0.0660	
O(11)	0.8609(4)	0.2214(3)	0.1189(1)	0.0613	
H(3)	0.7789(4)	0.2331(3)	0.0711(1)	0.0660	
H(4)	0.8447	0.1342	0.1517	0.0660	
O(21)	0.8895(5)	0.8194(4)	0.0685(2)	0.0917	
H(5)	0.8639(5)	0.8647(4)	0.1157(2)	0.0660	
H(6)	1.0197(5)	0.7994(4)	0.0509(2)	0.0660	
C(9)	0.7258(6)	0.6663(4)	0.5731(2)	0.0469	
H(91)	0.8561(6)	0.6892(4)	0.5580(2)	0.0660	
H(92)	0.5892(6)	0.7602(4)	0.5657(2)	0.0660	

C(10)	0.7114 (5)	0.5850 (4)	0.6548 (2)	0.0442
H(101)	0.8286 (5)	0.4867 (4)	0.6622 (2)	0.0660
H(102)	0.6305 (5)	0.5265 (4)	0.6631 (2)	0.0593
C(11)	0.6959 (5)	0.6840 (4)	0.7178 (2)	0.0453
H(111)	0.8063 (5)	0.7312 (4)	0.7070 (2)	0.0660
H(112)	0.5777 (5)	0.7816 (4)	0.7119 (2)	0.0660
C(12)	0.6901 (5)	0.6038 (4)	0.8015 (2)	0.0459
H(121)	0.8149 (5)	0.5067 (4)	0.8091 (2)	0.0660
H(122)	0.5627 (5)	0.5554 (4)	0.8081 (2)	0.0660
C(13)	0.6602 (6)	0.7087 (4)	0.8636 (2)	0.0472
H(131)	0.7545 (6)	0.7600 (4)	0.8543 (2)	0.0660
H(132)	0.5291 (6)	0.8034 (4)	0.8557 (2)	0.0660
C(14)	0.6569 (7)	0.6276 (4)	0.9466 (2)	0.0557
H(141)	0.7800 (7)	0.5360 (4)	0.9557 (2)	0.0660
H(142)	0.5330 (7)	0.5765 (4)	0.9498 (2)	0.0660
C(16)	0.3831 (6)	0.8911 (4)	1.0986 (2)	0.0533
H(161)	0.2618 (6)	0.9901 (4)	1.0895 (2)	0.0660
H(162)	0.5000 (6)	0.9252 (4)	1.1065 (2)	0.0660
C(17)	0.3383 (6)	0.8145 (4)	1.1800 (2)	0.0492
H(171)	0.2220 (6)	0.7793 (4)	1.1802 (2)	0.0660
H(172)	0.4607 (6)	0.7176 (4)	1.2009 (2)	0.0660
C(18)	0.3018 (5)	0.9166 (4)	1.2440 (2)	0.0454
H(181)	0.4242 (5)	0.9581 (4)	1.2406 (2)	0.0660
H(182)	0.1791 (5)	1.0146 (4)	1.2349 (2)	0.0660
C(19)	0.2769 (5)	0.8380 (4)	1.3267 (2)	0.0441
H(191)	0.4096 (5)	0.7430 (4)	1.3358 (2)	0.0660
H(192)	0.1587 (5)	0.7953 (4)	1.3283 (2)	0.0660
C(20)	0.2470 (6)	0.9371 (4)	1.3912 (2)	0.0514
H(201)	0.3226 (6)	0.9999 (4)	1.3831 (2)	0.0670
H(202)	0.1346 (6)	1.0365 (4)	1.3848 (2)	0.0660
C(21)	0.2248 (7)	0.8539 (5)	1.4730 (2)	0.0651
H(211)	0.3597 (7)	0.7589 (5)	1.4836 (2)	0.0660
H(212)	0.0821 (7)	0.8236 (5)	1.4822 (2)	0.0660
H(213)	0.2146	0.9296	1.5125	0.0660

## Anisotrope Temperatursfaktoren

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
O(2)	0.088 (2)	0.046 (1)	0.043 (1)	-0.002 (1)	-0.004 (1)	-0.034 (1)
O(4)	0.099 (2)	0.040 (1)	0.057 (2)	-0.010 (1)	-0.005 (1)	-0.035 (1)
O(5)	0.099 (2)	0.047 (1)	0.033 (1)	-0.006 (1)	-0.004 (1)	-0.035 (1)
O(6)	0.091 (2)	0.093 (2)	0.052 (2)	-0.024 (1)	-0.004 (1)	-0.042 (2)
C(1)	0.056 (2)	0.040 (2)	0.035 (2)	-0.005 (1)	-0.004 (1)	-0.020 (2)
C(3)	0.044 (2)	0.031 (1)	0.040 (2)	-0.008 (1)	-0.002 (1)	-0.014 (1)
C(5)	0.042 (2)	0.035 (2)	0.040 (2)	-0.007 (1)	-0.006 (1)	-0.015 (1)
C(7)	0.047 (2)	0.034 (2)	0.045 (2)	-0.005 (1)	-0.010 (1)	-0.017 (1)
C(8)	0.048 (2)	0.038 (2)	0.048 (2)	-0.012 (1)	-0.001 (1)	-0.019 (2)
C(15)	0.087 (3)	0.056 (2)	0.037 (2)	-0.006 (2)	0.000 (2)	-0.032 (2)
O(1)	0.081 (2)	0.037 (1)	0.050 (1)	-0.009 (1)	-0.005 (1)	-0.029 (1)
O(3)	0.099 (2)	0.052 (1)	0.040 (1)	-0.012 (1)	-0.003 (1)	-0.038 (1)
N(1)	0.091 (3)	0.065 (2)	0.036 (2)	-0.016 (1)	0.003 (2)	-0.033 (2)
C(2)	0.052 (2)	0.034 (2)	0.039 (2)	-0.009 (1)	-0.004 (1)	-0.016 (1)
C(4)	0.044 (2)	0.034 (2)	0.038 (2)	-0.007 (1)	-0.003 (1)	-0.014 (1)
C(6)	0.051 (2)	0.035 (2)	0.044 (2)	-0.007 (1)	-0.005 (1)	-0.018 (1)
O(11)	0.110 (2)	0.061 (2)	0.050 (1)	-0.015 (1)	-0.008 (1)	-0.044 (2)
O(21)	0.102 (3)	0.153 (3)	0.077 (2)	-0.051 (2)	0.018 (2)	-0.068 (3)
C(9)	0.066 (2)	0.049 (2)	0.036 (2)	-0.009 (1)	-0.006 (2)	-0.024 (2)
C(10)	0.057 (2)	0.046 (2)	0.037 (2)	-0.008 (1)	-0.001 (1)	-0.023 (2)
C(11)	0.058 (2)	0.047 (2)	0.037 (2)	-0.012 (1)	-0.001 (1)	-0.018 (2)
C(12)	0.063 (2)	0.046 (2)	0.038 (2)	-0.011 (1)	0.002 (2)	-0.023 (2)
C(13)	0.070 (2)	0.047 (2)	0.037 (2)	-0.010 (1)	0.004 (2)	-0.027 (2)
C(14)	0.101 (3)	0.052 (2)	0.034 (2)	-0.012 (2)	0.008 (2)	-0.023 (2)

C(16)	0.087(3)	0.058(2)	0.037(2)	-0.017(2)	0.001(2)	-0.028(2)
C(17)	0.065(2)	0.053(2)	0.039(2)	-0.012(1)	-0.005(2)	-0.023(2)
C(18)	0.055(2)	0.046(2)	0.038(2)	-0.010(1)	-0.002(1)	-0.017(2)
C(19)	0.049(2)	0.047(2)	0.038(2)	-0.009(1)	-0.002(1)	-0.016(2)
C(20)	0.066(2)	0.049(2)	0.042(2)	-0.009(2)	0.001(2)	-0.019(2)
C(21)	0.077(3)	0.081(3)	0.041(2)	-0.005(2)	-0.000(2)	-0.022(2)

Tabelle der Bindungslängen samt Standardabweichungen [Å]

O(2) - C(7)	1.211(4)
O(4) - C(8)	1.218(4)
O(5) - C(1)	1.365(4)
O(5) - C(9)	1.446(4)
O(6) - C(15)	1.247(5)
C(1) - C(2)	1.387(4)
C(1) - C(6)	1.391(4)
C(3) - C(7)	1.488(4)
C(3) - C(2)	1.403(4)
C(3) - C(4)	1.388(4)
C(5) - C(8)	1.490(4)
C(5) - C(4)	1.398(4)
C(5) - C(6)	1.382(4)
C(7) - O(1)	1.323(4)
C(8) - O(3)	1.303(4)
C(15) - N(1)	1.334(5)
C(15) - C(16)	1.501(5)
N(1) - C(14)	1.466(4)
C(9) - C(10)	1.508(4)
C(10) - C(11)	1.522(4)
C(11) - C(12)	1.527(4)
C(12) - C(13)	1.527(4)
C(13) - C(14)	1.519(5)
C(16) - C(17)	1.529(5)
C(17) - C(18)	1.527(4)
C(18) - C(19)	1.525(4)
C(19) - C(20)	1.521(4)
C(20) - C(21)	1.525(5)

Tabelle der Bindungswinkel samt Standardabweichungen [°]

C(1) - O(5) - C(9)	118.7(2)
O(5) - C(1) - C(2)	124.9(3)
O(5) - C(1) - C(6)	114.9(3)
C(2) - C(1) - C(6)	120.2(3)
C(7) - C(3) - C(2)	120.2(3)
C(7) - C(3) - C(4)	118.7(3)
C(2) - C(3) - C(4)	121.1(3)
C(8) - C(5) - C(4)	121.6(3)
C(8) - C(5) - C(6)	117.8(3)
C(4) - C(5) - C(6)	120.6(3)
O(2) - C(7) - C(3)	123.9(3)
O(2) - C(7) - O(1)	123.0(3)
C(3) - C(7) - O(1)	113.1(3)
O(4) - C(8) - C(5)	121.3(3)
O(4) - C(8) - O(3)	123.7(3)
C(5) - C(8) - O(3)	115.0(3)
O(6) - C(15) - N(1)	122.7(3)
O(6) - C(15) - C(16)	120.4(4)
N(1) - C(15) - C(16)	116.9(4)
C(15) - N(1) - C(14)	122.9(4)
C(1) - C(2) - C(3)	119.1(3)
C(3) - C(4) - C(5)	118.7(3)

---

C(1) - C(6) - C(5)	120.3 (3)
O(5) - C(9) - C(10)	106.5 (3)
C(9) - C(10) - C(11)	111.7 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	113.4 (3)
C(11) - C(12) - C(13)	112.4 (3)
C(12) - C(13) - C(14)	112.0 (3)
N(1) - C(14) - C(13)	112.7 (3)
C(15) - C(16) - C(17)	111.2 (3)
C(16) - C(17) - C(18)	111.9 (3)
C(17) - C(18) - C(19)	113.1 (3)
C(18) - C(19) - C(20)	113.6 (3)
C(19) - C(20) - C(21)	111.9 (3)