Universität Ulm

Anorganische Chemie II

Molekülchemie und Katalyse

Synthese von neuartigen Metallomesogenen auf der Basis von Gallussäurederivaten:

Oberflächen- und Lösungsverhalten

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Kerstin Monika Kreischer

aus

Saarlouis

2004

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. R. J. Behm
Erstgutachter:	Prof. Dr. B. Rieger
Zweitgutachter:	Prof. Dr. A. Lentz
Tag der Promotion:	03.06.2004

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG **1**

1.1 Supramolekulare Chemie und Selbstorganisation **1**

1.2 Das Phänomen der Selbstorganisation **3**

1.3 Ziele und Gliederung der Arbeit **4**

2 ENTSTEHUNG UND ENTWICKLUNG TUBULARER MESOPHASEN **7**

2.1 Allgemeiner Überblick **7**

2.1.1 Einfluss der Alkylkettenanzahl und -länge 9

2.1.2 Einfluss der Kopfgruppe 10

2.1.3 Strukturmodelle 12

2.2 Metallomesogene **16**

2.2.1 Geschichtlicher Überblick 16

2.2.2 Allgemeine Aspekte von Metallomesogenen 17

2.2.3 Literaturüberblick 18

3 GALLUSSÄUREDERIVATE ALS MODELLSUBSTANZEN FÜR TUBULARE STRUKTUREN **23**

3.1 Synthese der Gallussäurederivate **23**

3.2 Synthese der Metallomesogene **27**

3.2.1 Umsetzungen mit M(II)-chloriden 27

3.2.2 Strukturaufklärung 28

3.2.3 Umsetzungen mit M(II)-acetaten bzw. -oxiden 30

4 NEUE ASPEKTE DES AGGREGATIONSVERHALTENS IN LÖSUNG MITTELS LICHTSTREUUNG **33**

4.1 Allgemeine Aspekte **33**

4.2 Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc **34**

4.2.1 Theorie: Die Brechzahl n 34

4.2.2 Experimentelle Durchführung 35

4.2.3 Ergebnisse 36

4.3 Statische Lichtstreuung **38**

4.3.1 Historische Entwicklung 38

4.3.2 Allgemeine Definitionen 38

4.3.3 Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung 40

4.3.4 Ergebnisse 41

5 VISUALISIERUNG DES AGGREGATIONSVERHALTENS AUF OBERFLÄCHEN VIA TEM UND AFM **59**

5.1 TEM Untersuchungen **59**

5.1.1 Allgemeine Bemerkungen 59

5.1.2 Physikalische Grundlagen und Versuchsaufbau 60

5.1.3 Experimentelle Ergebnisse 61

5.1.4 Zusammenfassung der TEM und EDX Ergebnisse 71

5.2 AFM Untersuchungen **72**

5.2.1 Allgemeine Bemerkungen 72

5.2.2 Das Meßprinzip 73

5.2.3 Probenvorbereitung und experimentelle Durchführung 74

5.2.4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion 75

5.2.5 Zusammenfassung 82

5.3 Ausblick **84**

6 EXPERIMENTELLER TEIL **87**

6.1 Allgemeine Bemerkungen **87**

6.2 Spektroskopische und analytische Methoden **87**

6.3 Überblick über die dargestellten Verbindungen 90

6.4 Ligandsynthesen 92

6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift: 3,4,5-Tridecyloxybenzamide 92

6.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift: 3,4,5-Tridecyloxybenzamine 95

6.5 Komplexsynthesen 98

6.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift: Umsetzungen mit M(II)Cl_2 98

6.5.2 Allgemeine Synthesevorschrift: Umsetzungen mit M(II)-acetaten bzw. -oxiden 100

***7 ZUSAMMENFASSUNG* 103**

***8 SUMMARY* 109**

ANHANG

LITERATURVERZEICHNIS

DANKSAGUNG

LEBENSLAUF

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Allgemeine Erläuterungen

Literaturhinweise sind durch hochgestellte arabische Zahlen gekennzeichnet und verweisen auf die entsprechende Stelle im Literaturverzeichnis. Die Strukturformeln der synthetisierten Verbindungen werden durch fettgedruckte arabische Zahlen symbolisiert. Abbildungen, Skizzen und Tabellen werden fortlaufend nummeriert.

Abkürzungsverzeichnis

Å :	Angström
Abb. :	Abbildung
AFM :	„Atomic Force Microscopy“
Ag_2CO_3 :	Silbercarbonat
$CaCl_2$:	Calciumchlorid
DSC :	„Differential Scanning Calorimetry“
EDX :	„Energy-Dispersive X-Ray“
eq. :	Äquivalent
FAB :	„Fast Atom Bombardment“
h :	Plancksches Wirkungsquantum
HOPG :	„Highly Oriented Pyrolytic Graphite“
i.e. :	„id est“
HCl :	Salzsäure
KOH :	Kaliumhydroxid
KOTf :	Kaliumtriflat
K_2SO_4 :	Kaliumsulfat
λ :	Wellenlänge
Lsg. :	Lösung
M :	Metall
M_r :	Relative Molekülmasse
M_w :	„Weight-Average Molecular Weight”
MALDI :	„Matrix Assisted Laser Description Ionization“
NaOTf :	Natriumtriflat
PMMA :	Polymethylmethacrylat

PS :	Polystyrol
s. :	Seite
$SOCl_2$:	Thionylchlorid
$SrCl_2$:	Strontiumchlorid
STM :	„Scanning Tunneling Microscope“
Tab. :	Tabelle
TEM :	„Transition Electron Microscopy“
TMV :	Tabak Mosaik-Virus
TMS :	Tetramethylsilan
u.a. :	unter anderem
z.B. :	zum Beispiel

1

Einleitung

„Supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindung und beschäftigt sich mit Strukturen und Funktionen von Einheiten, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet werden."

Jean-Marie Lehn,
Nobel-Vortrag Oktober 1987[1]

1.1 Supramolekulare Chemie und Selbstorganisation

Die supramolekulare Chemie ist eine relativ junge Disziplin, basierend auf den Pionierarbeiten von *Pederson*, *Lehn* und *Cram* in den späten 60-er und frühen 70-er Jahren. Die Grundlagen und Prinzipien reichen jedoch bis in die Anfänge des 19. Jahrhunderts zurück. Ein chronologischer Überblick über die wichtigsten Eckdaten befindet sich im Anhang (Tab. 13, s. 115).[2]

Im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses stand anfänglich die molekulare Erkennung. Die ersten Anwendungen von Rezeptoren, die selektiv eine ionische Spezies erkennen, gehören heute schon zu etablierten Technologien in der analytischen Chemie, den Materialwissenschaften oder auch der Medizin. Nachdem die sogenannten Substrat-Rezeptor Komplexe[3] bereits zum Grundlagenwissen eines jeden Chemikers gehören, wird nun versucht, die molekulare Erkennung als Werkzeug zur Entwicklung neuer Konzepte zum Materialdesign zu nutzen[4]. Zu den wichtigsten Punkten zählen hierbei u.a. die von Polymeren, Dendrimeren oder auch durch die Selbstorganisation von einzelnen Molekülen gebildeten Nanostrukturen. Die molekulare Basis der Selbstorganisation ist - wie in Abb. 1 angedeutet- vielfältig[5].

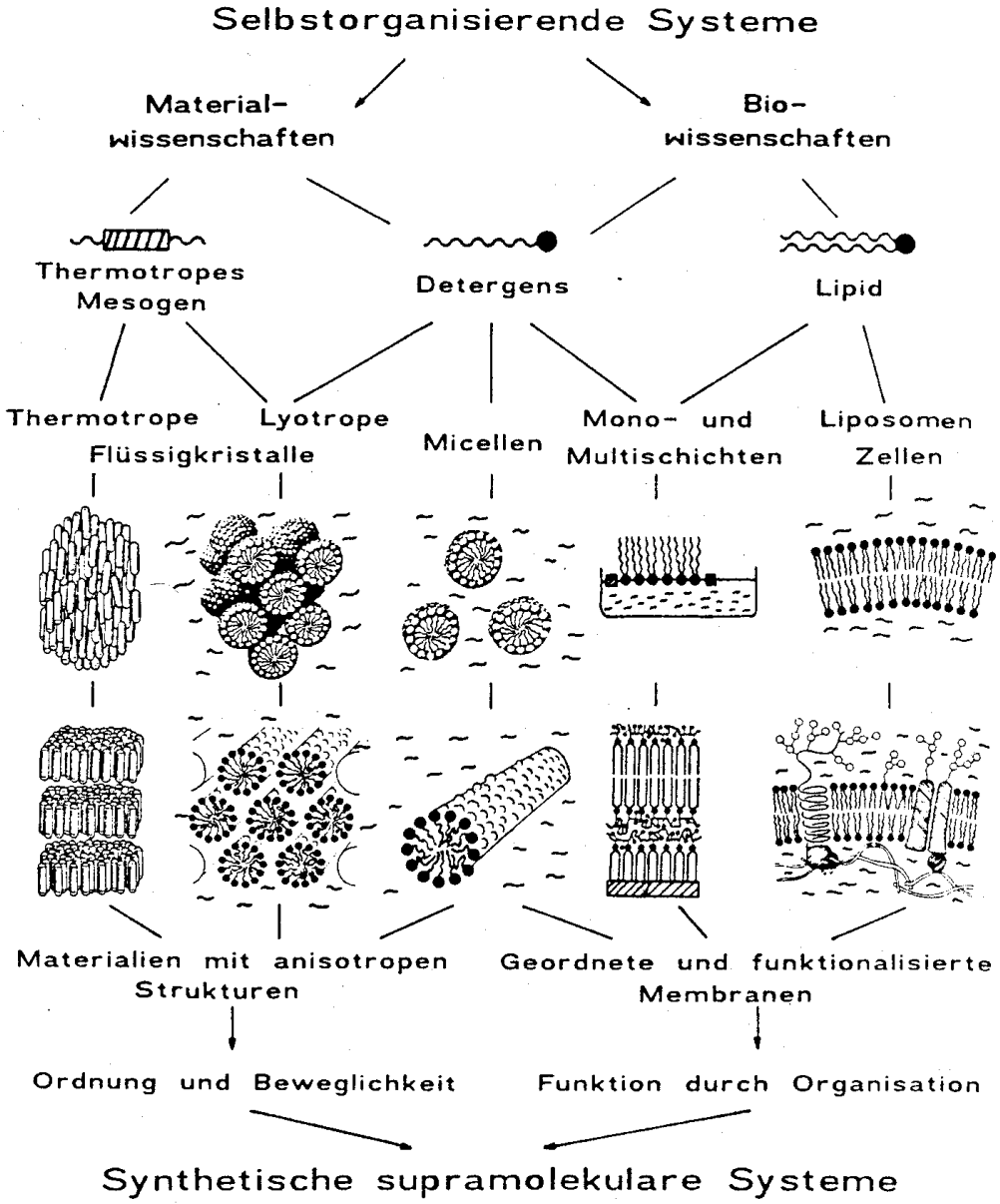


Abb. 1 Selbstorganisation von Mesogenen und Amphiphilen

Die Stoffpalette reicht von thermotropen[6] und lyotropen[6] Flüssigkristallen über mizellare Systeme bis hin zu hochgeordneten Membranen in Liposomen und Zellen. Die Funktion solcher, durch Aggregation entstandener, supramolekularer Strukturen wird in allen Fällen durch ihre Organisation, d.h. Anordnung bedingt.

1.2 Das Phänomen der Selbstorganisation

Selbstorganisation ist die spontane Anordnung von Molekülen oder Objekten in stabile Aggregate durch nicht kovalente Kräfte[7,8]. Sie spielt eine wichtige Rolle in der Biologie und vielen Studien zur Selbstorganisation liegen biologische Aggregate wie z.B. Lipiddoppelschichten, die DNA-Duplex und tertiäre oder quaternäre Proteinstrukturen[9,10,11] zugrunde. Ein unter all den biologischen Systemen hervorzuhebendes Beispiel ist der Tabak Mosaik-Virus (TMV)[12] (Abb. 2). Ein TMV Partikel mit einem M_w von 40 000 000 g/mol, 130 helikalen Windungen und einer Gesamtlänge von 3 000 Å besteht aus 2 200 identischen Polypeptidketten, welche aus 158 Aminosäuren und einem einzigen RNA Strang bestehen[13]. In schwach alkalischer Lösung oder durch Detergenzien dissoziiert der Virus in seine Bestandteile. Herausragend jedoch ist die Reversibilität der supramolekularen Organisation unter physiologischen Bedingungen zu einem voll funktionsfähigen Viruspartikel. Dieser Prozess wird angetrieben durch das Zusammenspiel relativ schwacher Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und solvophobische Effekte.



Abb. 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Tabak Mosaik-Virus[14]

Forscher haben die Selbstorganisation als alternative Methode zur klassisch synthetischen Chemie entdeckt. Mit ihr ist es möglich, komplexe Strukturen im Nanometer- bis Millimeterbereich zu generieren, deren Synthese mit den traditionellen Techniken schwierig bis unmöglich war[15].

Die Anwendungsmöglichkeiten von röhrenförmigen Aggregaten, wie z.B. dem TMV, sind zahlreich und ziehen daher ein großes wissenschaftliches Interesse auf sich. Biologische Systeme bilden auch hier das Vorbild, beispielsweise in Form von Transmembran-Ionenkanälen zur Weiterleitung chemischer Information[16] und regen zu umfangreicher Forschung mit dem Ziel der Konstruktion einfacher, synthetischer Röhren an. Vier prinzipielle Möglichkeiten zur Herstellung tubularer Strukturen sind in Abb. 3 illustriert[17]. Zum einen können sich helikale Moleküle winden und dabei hohle, gefaltete Strukturen bilden. Stabförmige Moleküle können nach Art von Fassdauben aggregieren und sich zu Molekülbündeln zusammenfinden. Zum anderen können sich Makrozyklen stapeln und dabei durchgehende Röhren bilden. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich keilförmige Strukturen zu Scheiben zusammenlagern, die sich analog den Makrozyklen zu durchgehenden Zylindern übereinander schichten.

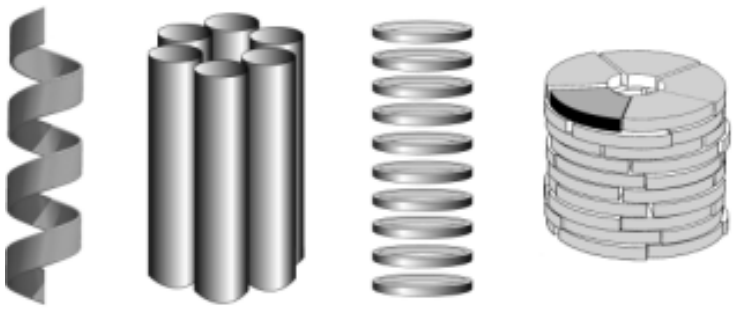


Abb. 3 Unterschiedliche Prinzipien zur Ausbildung tubularer Strukturen

1.3 Ziele und Gliederung der Arbeit

Synthetisch hergestellte, tubulare Strukturen im Nanometerbereich sind das Ziel intensiver Studien aufgrund ihres großen Potentials in chemisch, biologisch und materialwissenschaftlichen Fragestellungen[18]. In der Literatur werden vielfältige organische und anorganische Konstrukte beschrieben. Beispiele sind u.a. Graphit[19], verwandte Bornitride[20], Wolframdisulfid-„Nanotubes“[21], Zeolite[22] oder ähnliche mesoporöse anorganische[23] und polymere[24], auf Lipiden basierende, tubulare Strukturen. Hier sollen nun anlehnend an bereits existierende Mesophasen[25,26] neue amphiphile Systeme synthetisiert und mit bereits bekannten verglichen werden. Die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fungiert als Triebkraft der Selbstorganisation ebenso wie die Komplexbildungstendenz im Falle der

Metallomesogene. Hierbei spielt die Sterik der Liganden und der Charakter des Metalls eine entscheidende Rolle bezüglich der später erhaltenen Geometrie der Aggregate. Angewandt wurde dies u.a. von *Stang et al*., denen es möglich war nach Komplexierung flexibler Donorliganden mit Organopalladiumverbindungen definierte molekulare Einheiten („molekulare Quadrate“) statt einem undefinierten Netzwerk zu erhalten[27]. In der vorliegenden Arbeit wird nun die Möglichkeit der spontanen Anordnung von Metallzentren in tubulare Strukturen untersucht mit dem Ziel, den im Eindimensionalen fortschreitenden Wachstum zu visualisieren und zu kontrollieren. Diese neuen Aspekte über das Aggregationsverhalten sollen mit Hilfe der statischen Lichtstreuung, TEM- und AFM-Aufnahmen gewonnen werden.

Aufgabe von **Kapitel 2** ist es, einen Überblick über die bereits vorhandenen tubularen Mesophasen und eine geschichtliche Zusammenfassung über die Entwicklung der für diese Arbeit relevanten Metallomesogene zu geben. Ein literaturbekanntes Strukturmodell[35] wird beschrieben und der Einfluss von strukturellen Elementen auf die Selbstorganisation diskutiert.

In **Kapitel 3** wird die Syntheseroute zur Herstellung neuer Mesogene sowie die Struktur einer Modellsubstanz näher erläutert.

Kapitel 4 beschreibt die statische Lichtstreuung. Dabei wird sowohl auf physikalische Grundlagen eingegangen, wie auch auf die historische Entwicklung. Die Beschreibung der Versuche und die Interpretation der Ergebnisse schließen dieses Kapitel ab.

Im Mittelpunkt von **Kapitel 5** steht die Visualisierung des Aggregationsverhaltens der zuvor beschriebenen Verbindungen. Im Zuge dessen werden dort die analytischen Methoden wie Elektronenmikroskopie, EDX und AFM in ihren Grundzügen beschrieben, die erhaltenen Ergebnisse aufgezeigt und interpretiert.

Die Darstellung des experimentellen Teils erfolgt in **Kapitel 6**. Es werden alle verwendeten analytischen Methoden aufgezeigt und die Synthese der selbstorganisierenden Verbindungen beschrieben.

In **Kapitel 7** werden die grundlegenden Punkte der Ergebnisse nochmals im Zusammenhang betrachtet und mit Hinblick auf die Zielsetzung der Arbeit interpretiert.

2

Entstehung und Entwicklung tubularer Mesophasen

2.1 Allgemeiner Überblick

Zur Ausbildung von selbstorganisierenden Aggregaten werden vornehmlich amphiphile Molekülfragmente herangezogen (griechisch: amphi = an beiden Seiten, phileo = zu lieben). Zu dieser Substanzklasse gehören die Derivate der Gallussäure mit langen Alkylketten an dem Benzolfragment (siehe z.B. Abb. 5), die bisweilen auch ungesättigte Einheiten beinhalten können. Neben den hydrophoben Schwanzsegmenten weisen diese Verbindungen auch eine hydrophile Kopfgruppe auf. Hier reicht die Bandbreite von anionischen, kationischen und zwitterionischen bis zu nicht-ionischen Gruppen.

Die Aggregation eines ausschließlich synthetisch generierten Amphiphils wurde erstmals von *Gray et al.*[28] beschrieben. Seit dieser Zeit hat die Disziplin das Interesse einer Vielzahl von Gruppen auf sich gezogen. Zur Beschreibung des assoziativen Verhaltens wurde sich zunächst auf wässrige Systeme von Amphiphilen konzentriert[5,29,30]. Die Wechselwirkungen von hydrophobem Part, ebenso wie von hydrophilem Part und Wasserphase spielen eine entscheidende Rolle für das Aggregationsverhalten. Dies kann unter anderem zur Ausbildung von Mizellen führen. Die Geometrie und die Eigenschaften des Assoziates sind aber immer eng mit der Geometrie des Amphiphils verknüpft.

Bei der Suche nach neuen Arten von Flüssigkristallen synthetisierten *Lehn et al*. ab 1985 Derivate von makrozyklischen Polyaminen mit langen Alkylketten an den Stickstoffatomen[31,32,33]. Diese scheibenähnlichen Moleküle mit sechs bis acht Seitenketten bilden thermotrope Mesophasen aus, welche entweder nematisch oder columnar angeordnet sind. Columnare Phasen (siehe Abb. 4) wurden zur selben Zeit auch bei nicht scheibenförmigen Molekülen wie z.B. Bistrialkoxybenzolen[34] nachgewiesen.

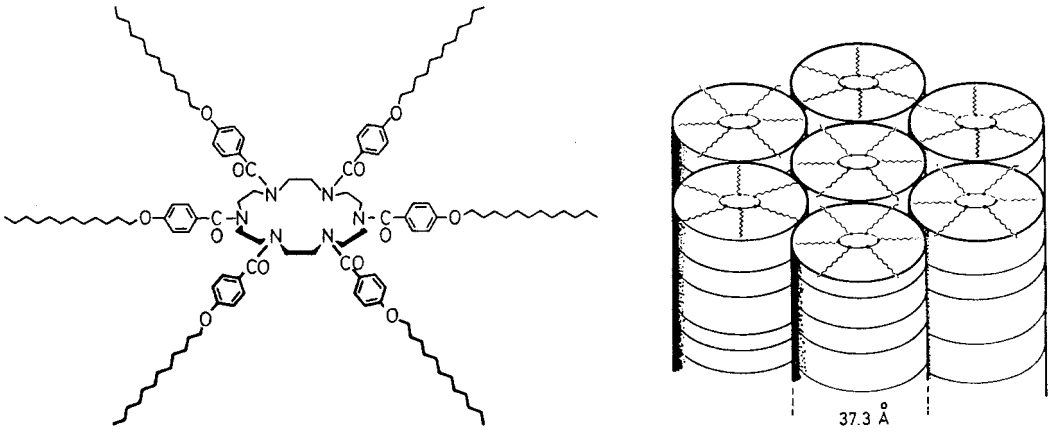


Abb. 4 Strukturbeispiel für einen mesogenen Makrozyklus und die korrespondierende tubulare Mesophase[31]

Anfang der 90-er Jahre beschäftigten sich *Percec et al*. intensiv mit der Aggregation von Polymeren in zylindrische Architekturen, die eine columnare, hexagonale Phase ausbilden[35]. Dafür wurden alkylierte Derivate des 3,4,5-Trihydroxybenzoates verwendet, die an das Rückrad eines bereits existierenden Polymers fixiert wurden[36]. Ausgehend von diesen Grundprinzipien wurden diverse Verbindungen, wie z.B. Derivate mit Kronenethern[37], Oligooxyethylensegmenten[38], Derivate mit verbrückenden Ethyleneinheiten[35] oder Benzyleinheiten[39] (Abb. 5, Abb. 6) synthetisiert und charakterisiert.

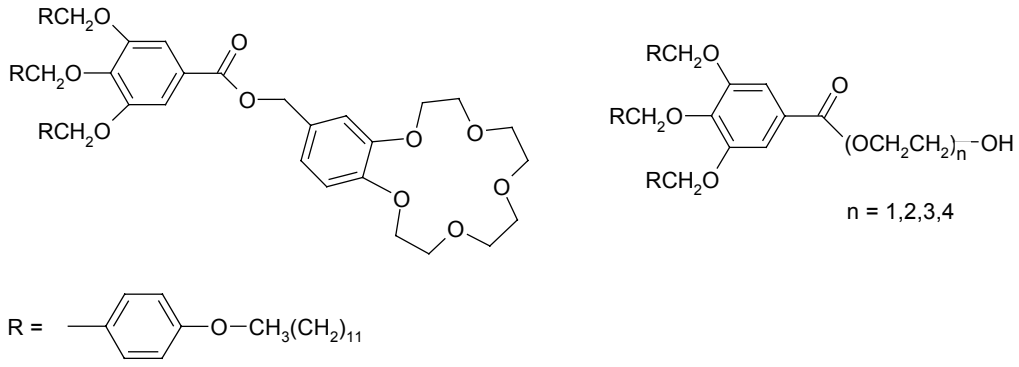


Abb. 5 Gallussäurederivate mit langen Alkylketten[35,37-39]

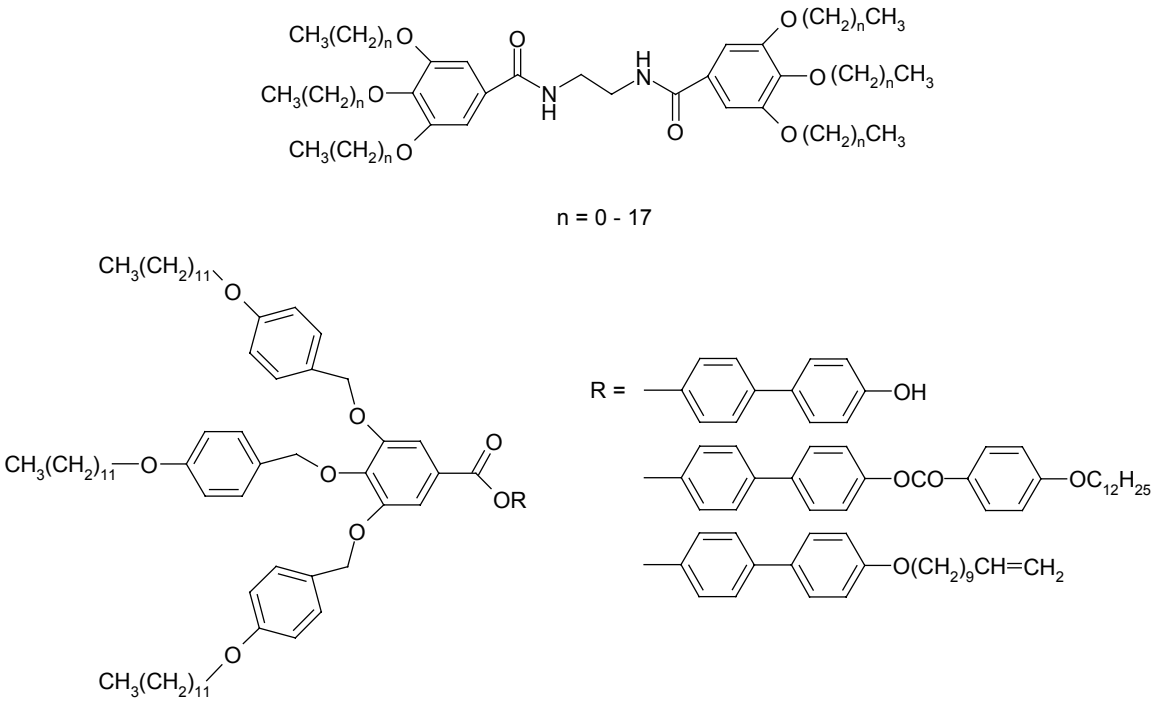


Abb. 6 Gallussäurederivate mit langen Alkylketten[35,37-39]

2.1.1 Einfluss der Alkylkettenanzahl und -länge

Zu den am besten untersuchten nicht-ionischen Amphiphilen zählen diejenigen, die eine Kohlenhydratgruppe enthalten. Mittels dieser Gruppe lässt sich sehr leicht Chiralität in eine supramolekulare Struktur einbringen. Hinzu kommt, dass es sich um billige Grundbausteine handelt, die in hoher enantiomerer Reinheit erhalten werden können[40]. *Tschierske et al.* beschäftigten sich intensiv mit dieser Substanzklasse. Es wurde schon früh erkannt, dass neben der Formation von großen, dynamischen intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerken zwischen den OH-Gruppen auch das Verhältnis bzw. die Balance von hydrophilem und hydrophobem Part des einzelnen Moleküls ausschlaggebend ist für die Selbstorganisation[41]. Folglich bestimmt auch die Anzahl der Alkylketten die Struktur der Mesophase (siehe Abb. 7). Gewöhnlich führt eine einzige Alkylkette zur Ausbildung einer lamellaren (smektischen) thermotropen Mesophase. Die zweifach Substituierten organisieren sich vornehmlich in zylindrische Aggregate, die sich zu columnaren Mesophasen anordnen[42]. Systeme mit drei Alkylketten bilden columnare Phasen[43] aus oder führen zur Bildung von kubischen Mesophasen[41].

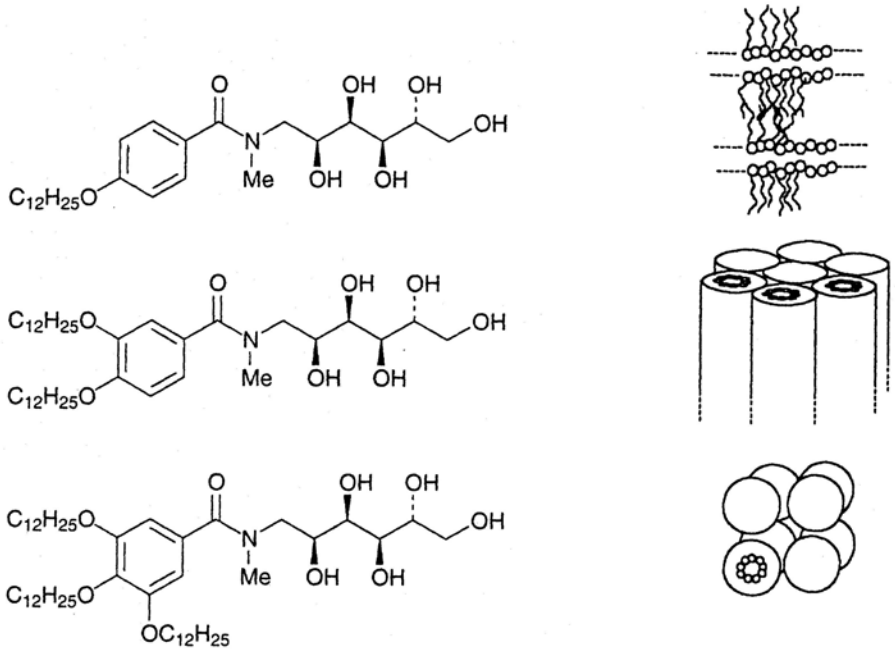


Abb. 7 Beispiel für die Abhängigkeit der Aggregationsform von der Anzahl der Alkylsubstituenten, untersucht mittels Polarisationsmikroskopie[41]

Welche Auswirkungen die Kettenlänge auf die ausgebildeten Strukturen hat wurde bereits 1996 von *Percec et al.* am Beispiel von 1,2-Bis(3,4,5-tris-(1-yloxy)benzamido)ethan Verbindungen (siehe Abb. 6) ausführlich untersucht[44]. Die Experimente zeigten, dass sich eine hexagonale, columnare (Φ_h), flüssigkristalline Phase ausbildet, wenn n im Bereich von 10 - 18 Methyleneinheiten liegt. Bei einer kleineren Anzahl erfolgt die Formierung in eine verzerrt hexagonal, kristalline Phase bei entsprechender Temperatur.

2.1.2 Einfluss der Kopfgruppe

Ein primärer Schritt, um das Verhalten des selbstorganisierenden TMV auf andere Moleküle zu übertragen, besteht in dem Design von strukturell analogen Verbindungen. Beispielsweise zählen Lipide zu den klassischen Molekülen, deren Form beeinflusst wird von der Anzahl der Alkylketten und dem Verhältnis des Kopfgruppendurchmessers zum Durchmesser dieser Ketten[45]. Betrachtet man die Form der Lipide, so können Rückschlüsse auf die Aggregation in sphärische, zylindrische Mizellen und zweilagige Strukturen gezogen werden (siehe Abb. 8).

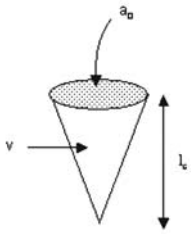
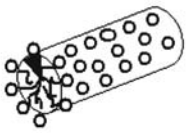
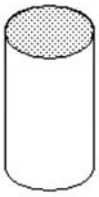
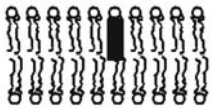
Lipide	**Kritischer Packungsparameter v/a_0l_c**	**Kritische Packungsform**	**Geformte Strukturen**
Lipide mit einer Alkylkette und großen Kopfgruppenflächen	< 1/3	Kegel 	Sphärische Mizellen 
Lipide mit einer Alkylkette und kleinen Kopfgruppenflächen	1/3 – 1/2	Abgestumpfter Kegel 	Zylindrische Mizelle 
Lipide mit zwei Alkylketten und großen Kopfgruppen-flächen	1/2 - 1	Abgestumpfter Kegel 	Flexible Doppelschicht 
Lipide mit zwei Alkylketten und kleinen Kopfgruppen-flächen	~ 1	Zylinder 	Planare Doppelschicht 
Lipide mit zwei Alkylketten und kleinen Kopfgruppen-flächen	> 1	Invertierter abgestumpfter Kegel 	Invertierte Mizellen 

Abb. 8 Die Abhängigkeit der Lipidform auf die Struktur der Selbstorganisation: a_0 = optimale Kopfgruppenfläche; l_c = kritische Kettenlänge; v = Volumen der Alkylketten[45]

2.1.3 Strukturmodelle

Wie bereits zuvor erwähnt, geht ein Großteil der Forschung zu tubularen Strukturen, basierend auf Gallussäurederivate, auf *Percec et al*. zurück. Mitte der 90-er Jahre wurde in diesem Zusammenhang ein umfangreiches Strukturmodell für diese Substanzklasse vorgestellt[46]. Basierend auf Daten von DSC-Messungen, optischer Polarisationsmikroskopie, sowie röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen wurden Kronenetherverbindungen (siehe Abb. 6) unter Zugabe von NaOTf oder KOTf genauestens analysiert. Um theoretische Vorhersagen mit experimentellen Daten vergleichen zu können, wurden Molekülmodelle, basierend auf Konformationsbestimmungen verwandter Verbindungen durch kristallographische Analysen, herangezogen[38]. In der Φ_h Mesophase zeigen die aliphatischen Schwänze nach außen und die Kopfgruppen nach innen (siehe Abb. 9).

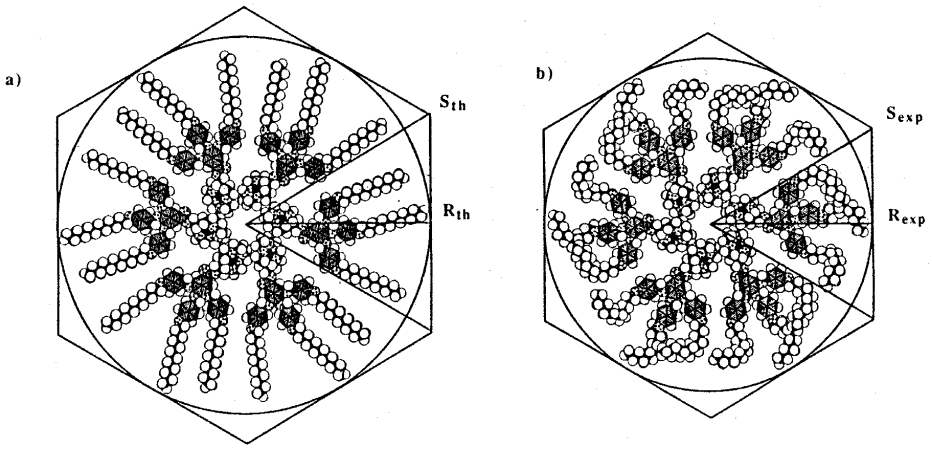


Abb. 9 Strukturmodell für die Φ_h Mesophase: a) mit ausgestreckten Alkylketten b) mit geschmolzenen Alkylketten[46]

Dabei entspricht R_{th} dem Radius der Säule gemessen vom Zentrum bis zum äußersten Ende der Alkylketten. Der innere Radius R_{core} wird vom Zentrum bis zum äußersten aromatischen Ether-Sauerstoffatom berechnet. Der experimentell aus Röntgenstrukturdaten ermittelte, durchschnittliche Säulenradius R_{exp} fällt in allen Beispielen wesentlich kürzer aus als R_{th}, was sich auf eine Art Faltung der Alkylketten zurückführen lässt. Die Verminderung des Radius aufgrund dieser Flexibilität lässt sich folgendermaßen berechnen:

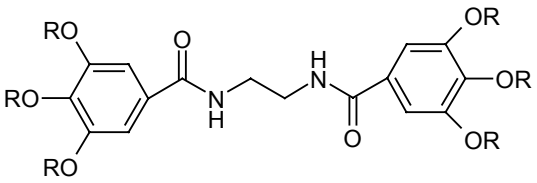
$$\% \text{ Verminderung} = [(R_{th} - R_{exp})/ (R_{th} - R_{core})] * 100 \qquad (A)$$

Beinhaltet eine Säule nun 4, 5, oder 6 Struktureinheiten, so führt dies zu unterschiedlichen %-Werten. *Percec et al*. weisen für den dargestellten Kronenether anhand dieser Werte nach, dass 5 bzw. 6 Moleküle pro columnarer Einheit am wahrscheinlichsten sind. Die Anzahl der Moleküle μ in einer Probe mit der Schichthöhe t und der experimentell bestimmten Dichte ρ kann auch folgendermaßen bestimmt werden[47]:

$$\rho = (2\mu M)/ (\sqrt{3}\, N_A S^2 t) \qquad (B)$$

M = Molekulargewicht
N_A = Avogadro Konstante
S = Länge der Strecke vom Zentrum bis zu einem Eckpunkt

Dies ergibt für die dargestellte Verbindung einen Wert von 5,5 Molekülen pro Schicht. Nachfolgend wird ein zylinderförmiges Molekül beschrieben, dem andere Wechselwirkungen und Packungsprinzipien zugrunde liegen wie zuvor erläutert (siehe Abb. 10). Haupttriebkraft ist hierbei die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.



R = CH_3-$(CH_2)_n$-
n = 0 - 6,9,10,13,15,17

Abb. 10 Bisamide als Beispiel für ein Strukturelement

Zum besseren Verständnis der Funktion der Wasserstoffbrückenbindungen wurden Vergleichssubstanzen mit R = H und R = CH_3 synthetisiert und kristallographisch analysiert (siehe Abb. 11**a**).

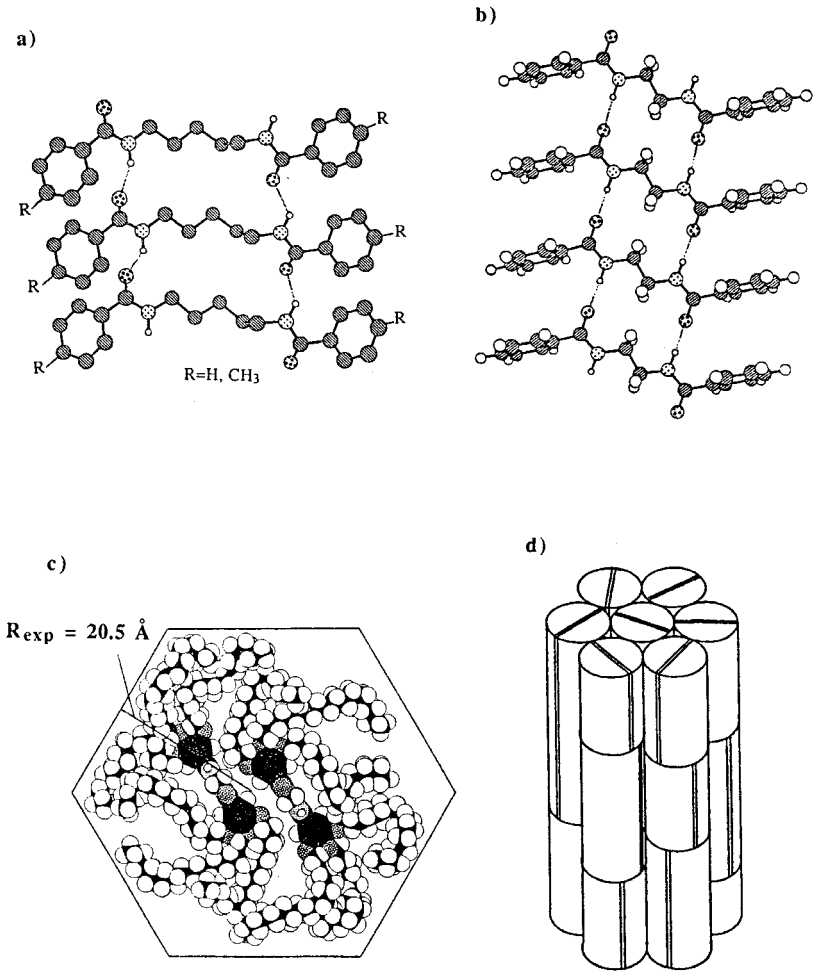


Abb. 11 a) Kristallstruktur von strukturell analogen Bisamiden, b) Seitenansicht der vorgeschlagenen H-Bindungen, c) und d) Strukturmodell[35]

Unter Hinzunahme des zuvor beschriebenen Modells und aller experimenteller Daten kommen *Percec et al*. zu dem Schluss, dass die Säulen, gebildet aus den Bisamiden mit $n+1 \geq 10$, aus zwei unabhängigen halben Säulen bestehen (siehe Abb. 11**d**), welche durch Wasserstoffbrückenbindungen entlang der columnaren Achse verbunden sind.

Im Anschluss an diese Überlegungen wurde das bestehende theoretische Modell für die Bisamide abgewandelt (vgl. Abb. 12). Hier liegen die beiden Moleküle nun nicht mehr nebeneinander vor, sondern sind jeweils um 45º ineinander verschoben. Des weiteren handelt es sich um eine ABAB Reihung der einzelnen Schichten, wobei die nächste um 90º zu der Vorherigen um die columnare Achse verschoben ist. Die Vermutung einer solchen Anordnung wurde für das ethylenverbrückte Bisamid bereits in einer früheren Publikation geäußert[48].

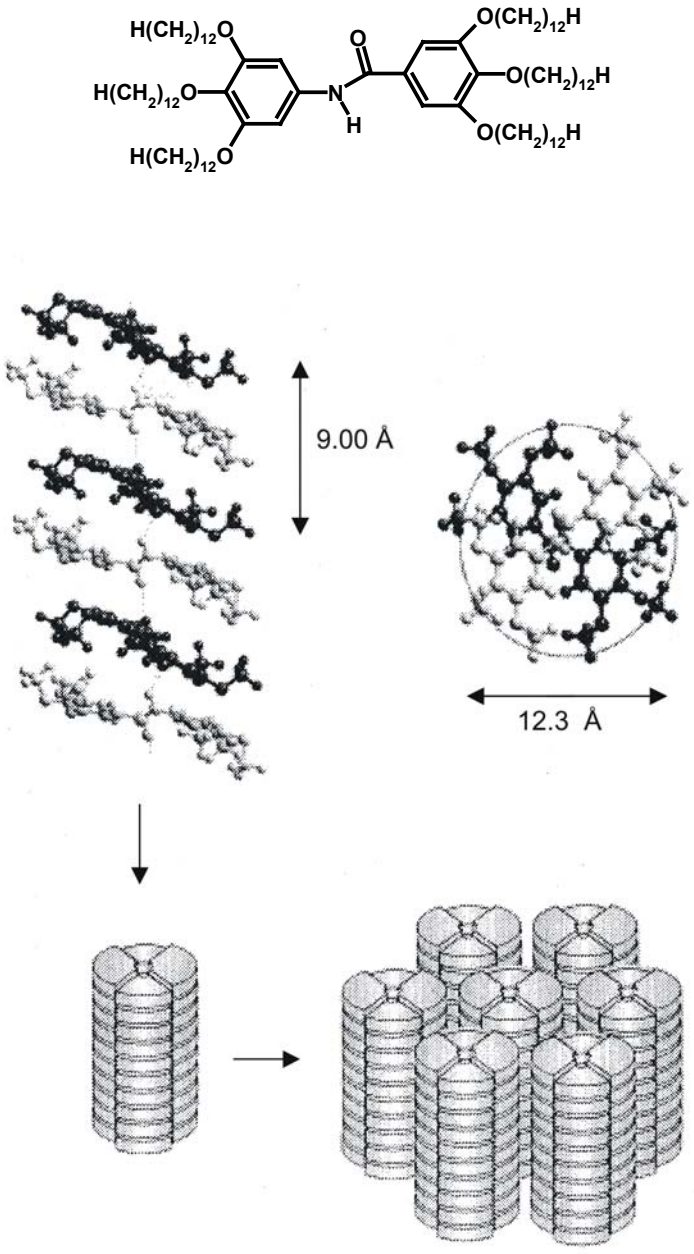


Abb. 12 Selbstorganisation zu supramolekularen, zylindrischen Strukturen[49]

2.2 Metallomesogene

2.2.1 Geschichtlicher Überblick

Die Studien zu Metallomesogenen, mittlerweile die akzeptierte Bezeichnung für metallhaltige Flüssigkristalle, sind ein relativ neues Teilgebiet im Bereich der über 100-jährigen Forschung zu Flüssigkristallen. Historisch betrachtet lassen sich jedoch bereits Veröffentlichungen aus der Mitte des 19. Jahrhunderts finden, die den Weg für die spätere Forschung ebneten. Es wurde beispielsweise von diversen Alkali- und Erdalkaliseifen berichtet, bei denen man in wässriger Lösung doppelbrechende Eigenschaften feststellen konnte[50]. Auf dieser Entdeckung aufbauend erschien *Reinitzers* Arbeit zu Cholesterolderivaten, die einen „doppelten Schmelzpunkt" und ungewöhnliche „Farbeffekte" aufweisen[51]. Die Phänomene von Silbersalzverbindungen der Cholesterolsäure können als erste Referenz von Übergangsmetall-Flüssigkristallen betrachtet werden[52]. An dieser Stelle sollen auch die Arbeiten von *Vorländer* erwähnt werden, der 1910 das thermotropische Verhalten von Alkalimetallcarboxylaten untersuchte[53]. Auf ihn geht auch die einzige Veröffentlichung jener Zeit zurück, die sich mit kovalenten Metallomesogenen, genauer gesagt mit der smektischen Anordnung von Diarylquecksilber Schiff-Base-Derivaten (siehe Abb. 13**a**) befasst[54]. Im Jahr 1971 beschrieben *Young et al*. das mesogene Verhalten von Schiff-Base-Derivaten des Zinns und Germaniums (siehe Abb. 13**b**)[55]. Die mesomorphen Eigenschaften von zahlreichen Nickel und Palladium Dithiolderivaten wurden 1977 von *Giroud et al*. veröffentlicht (siehe Abb. 13**c**)[56].

Mitte der 80-er Jahre kam es zu einem starken Anstieg der Publikationen auf diesem Gebiet. Die Kombination der Eigenschaften von Flüssigkristallen (Fließverhalten, 1D- bzw. 2D-Anordnung, etc.) mit denen von Metallatomen (Farbe, Paramagnetismus, etc.) war nun das erklärte Ziel der Forschung[64]. Durch Variation von Ligandengerüst und Metallzentrum lassen sich also die physikalischen Eigenschaften je nach Wunsch verändern. Verbindungen dieser Art, die z.B. besondere magnetische[57], elektrische[58] und optische[59] Eigenschaften aufweisen, sind heute bereits gut erforscht.

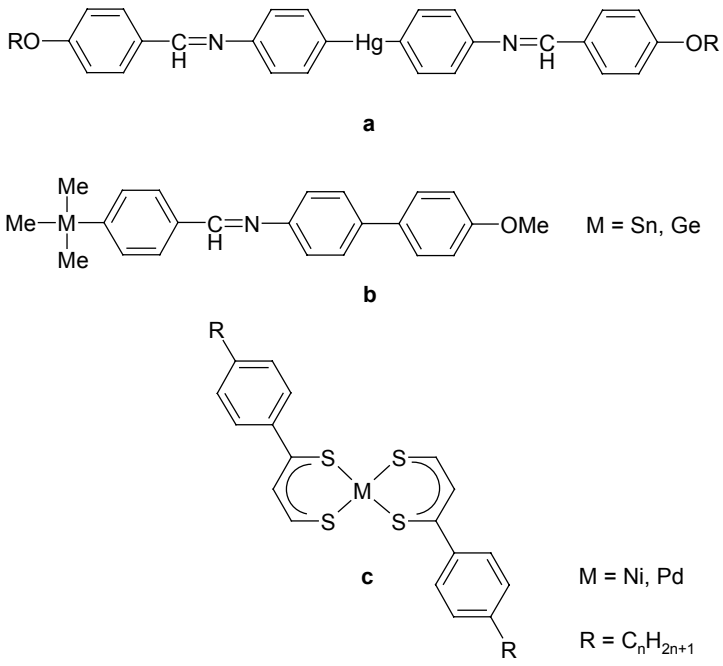


Abb. 13 Literaturbeispiele für Metallomesogene

2.2.2 Allgemeine Aspekte von Metallomesogenen

Die drei grundlegenden Typen von Mesogenen (calamatisch, diskotisch, amphiphilisch) stehen in Zusammenhang mit den drei Arten von Mesophasen, bei denen die supramolekulare Geometrie die molekulare Anordnung bestimmt. Die Dichometrie, die zwischen Art der Mesophase und molekularer Struktur besteht, ist für Metallomesogene, bei denen Moleküle mit derselben mesogenen Einheit entweder calamatische oder diskotische Phasen ausbilden, schon lange bekannt und gut untersucht[60]. So gibt es genügend Beispiele für Moleküle linearer Form, die sich in einer columnaren Mesophase anordnen (Abb. 14), welche man normalerweise für scheibenähnliche Moleküle erwarten würde.

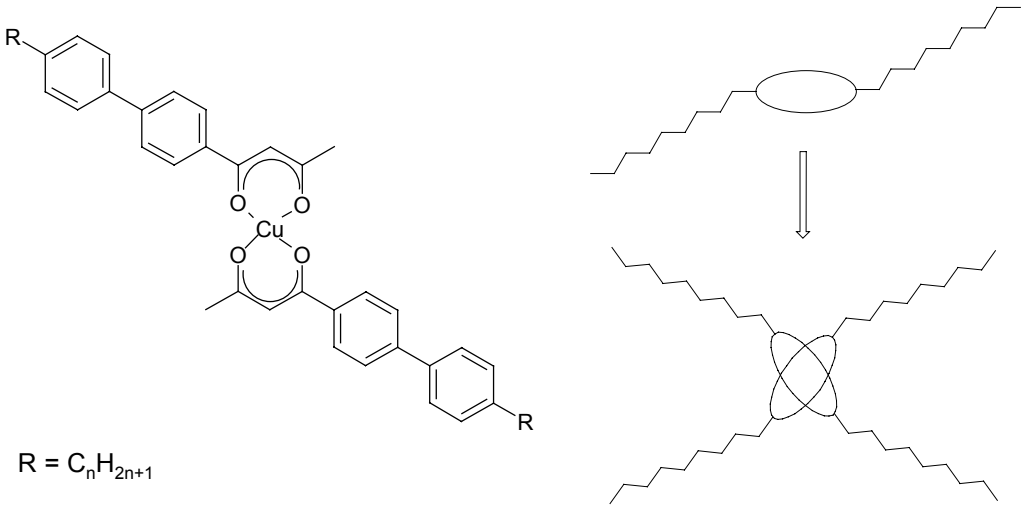
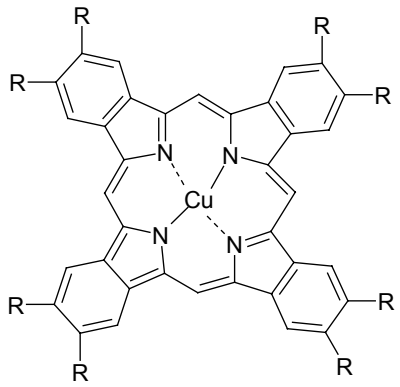


Abb. 14 Beispiel für eine columnare Mesophase

Nähere Einzelheiten darüber sind den zahlreichen Veröffentlichungen zu entnehmen[61,62,63]. Von größerem Interesse für diese Arbeit ist hingegen die lyotropische Mesophase. Der neue Parameter, der hier hinzugezogen wird, ist das Lösungsmittel. Zwei Klassen können unterschieden werden: die eine wird gebildet von diskotischen und die andere von amphiphilen Molekülen. In amphiphilen, lyotropischen Systemen ist die anisotrope supramolekulare Aggregation verantwortlich für die Ausbildung der Mesophase[64]. Abhängig von der Natur der amphiphilen Substanz und ihrer Konzentration im Lösungsmittel können mehrere Arten von Anordnungen unterschieden werden, z.B. diskotische, columnare und sphärische Aggregate. Der folgende Literaturüberblick bezieht sich ausschließlich auf columnare Metallomesogene, da ihre Synthese und das Studium ihres Aggregationsverhaltens einen Hauptpunkt dieser Arbeit darstellen.

2.2.3 Literaturüberblick

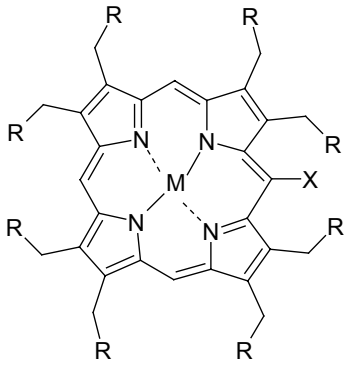
Die Struktur von Verbindungen, die in der Lage sind columnare Mesophasen auszubilden, kann sehr unterschiedlich sein. Zum einen ist die große Gruppe der Makrozyklen erwähnenswert. Zu ihnen zählen beispielsweise die Phthalocyanine (Abb. 15), die ersten Beispiele scheibenförmiger Moleküle, welche columnare Mesophasen ausbilden, beschrieben von *Simon et al*. 1982[65].



R = $CH_2OC_{12}H_{25}$, C_8H_{17}, OC_8H_{17}, $PhC_{12}H_{25}$

Abb. 15 Mesomorphische Phthalooxyanine

Dabei wurde für diesen Cu(II)-Komplex ein Abstand von 34 Å der einzelnen Säulen zueinander gefunden und ein Abstand von 3,8 Å der Zyklen untereinander innerhalb einer Säule. Daneben gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit Porphyrinliganden beschäftigen. *Gregg et al*. haben z.B. eine Reihe von octaester- und octaalkylether-substituierten Porphyrinen hergestellt (siehe Abb. 16)[66].



R = $CO_2C_nH_{2n+1}$, $CH_2OC_nH_{2n+1}$

X = H, CN, NO_2

M = Zn, Cu, Pd, Cd

Abb. 16 Mesomorphische, octaalkylsubstituierte Metalloporphyrine

Des weiteren wurden zahlreiche Studien mit Tetraaza[14]annulenen[67], gesättigten Azamakrozyklen[68], Glyoximatokomplexen[69] und sog. Metallokronen[70] durchgeführt. Die Gruppe um *Serrano* hat letztere Substanzklasse basierend auf trimeren Gold(I)-Pyrazolatkomplexen synthetisiert (siehe Abb. 17).

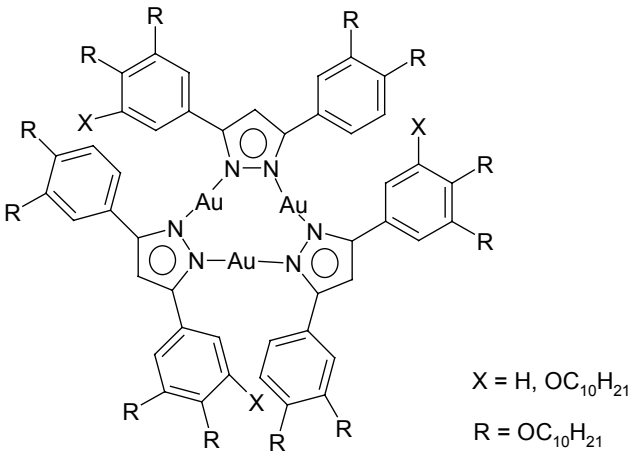


Abb. 17 Trinukleare Gold(I)-Verbindung

Eine weitere große Verbindungsgruppe, die zur Ausbildung columnarer Mesophasen fähig ist, wird als Carboxylatkomplexe bezeichnet. Die einfachsten Vertreter dieser Art sind dinukleare Metallcarboxylate der Art $[M_2 (O_2CR)_4]$, welche ausgehend von der Säure mit einer großen Bandbreite von Metallionen synthetisiert wurden[71]. *Barbera et al*. veröffentlichten 1992 die Synthese eines dinuklearen Rhodium(II)-Alkoxybenzoatkomplexes, welcher ebenfalls eine hexagonale, columnare Mesophase aufweist[72]. Erwähnenswert sind außerdem die β-Diketonate. Die Cu(II)-Komplexe, mit jeweils acht Alkoxyketten im Ligandengerüst, wurden von *Giroud-Godquin et al*. synthetisiert[73].

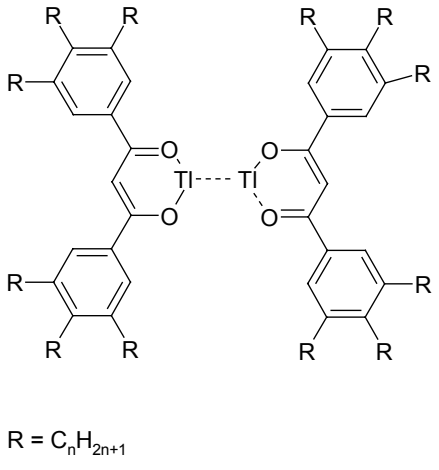


Abb. 18 Mesomorphische Komplexe von Tl(I)

Die Gruppe von *Serrano* berichtet von Thallium(I)-Komplexen mit acht oder zwölf Alkylketten in der Peripherie (siehe Abb. 18)[74]. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass der Abstand der Thallium(I)-Ionen kleiner ist als die Van-der-Waals Radien und somit eine Metall-Metall-Bindung vorliegt, organisiert in einer scheibenähnlichen Struktur. *Swager* publizierte einige Rhodium(I)- und Iridium(I)-Dicarbonylkomplexe von β-Diketonatliganden[75]. Da diese Moleküle selbst keine scheibenförmige Struktur aufweisen, wird von einer Anordnung in sog. „columnare Antiphasen“[76] gesprochen (siehe Abb. 19). Mittels IR-Spektroskopie konnte in diesem Fall aber keine Metall-Metall-Bindung nachgewiesen werden.

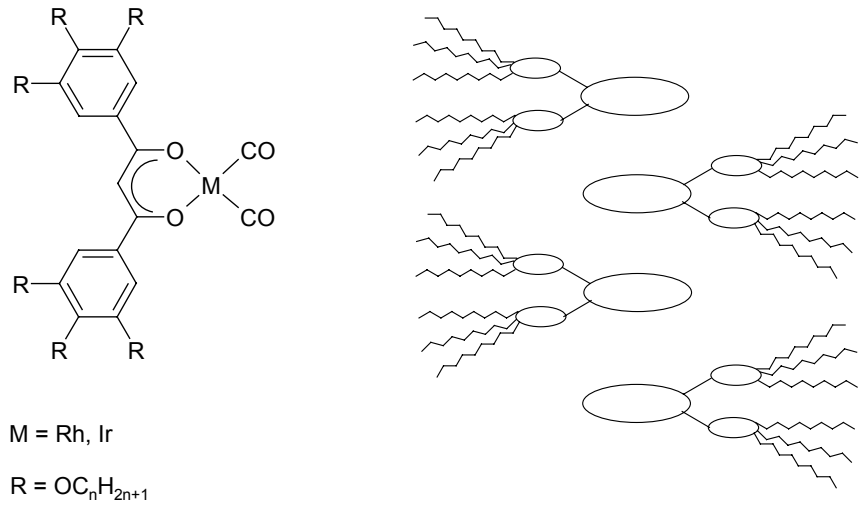


Abb. 19 Mesomorphische Komplexe von Rh(I), Ir(I) und eine Anordnungsmöglichkeit in der Mesophase

Die Gruppen der Salicylaldiminato-, Enaminoketonat-Komplexe, sowie die orthometallierten Verbindungen sollen hier nun nicht näher erläutert werden. Für eine detaillierte Betrachtung wird auf die entsprechende Literatur verwiesen[77,78,79].

3

Gallussäurederivate als Modellsubstanzen für tubulare Strukturen

3.1 Synthese der Gallussäurederivate

Die für diese Arbeit synthetisierten Gallussäurederivate werden ausgehend von einer modifizierten, literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt[40]. Der kommerziell erhältliche Esther **a** wird basenkatalysiert mit dem Alkylbromid in Cyclohexanon bei 145 ºC zu **b** umgesetzt (siehe Abb. 20). Anschließende säulenchromatographische Reinigung trennt die mono- bzw. disubstituierten Nebenprodukte ab. Die 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **c** erhält man bereits in sehr reiner Form nach Behandlung mit KOH und sukzessiver Fällung mit verdünnter Salzsäurelösung.

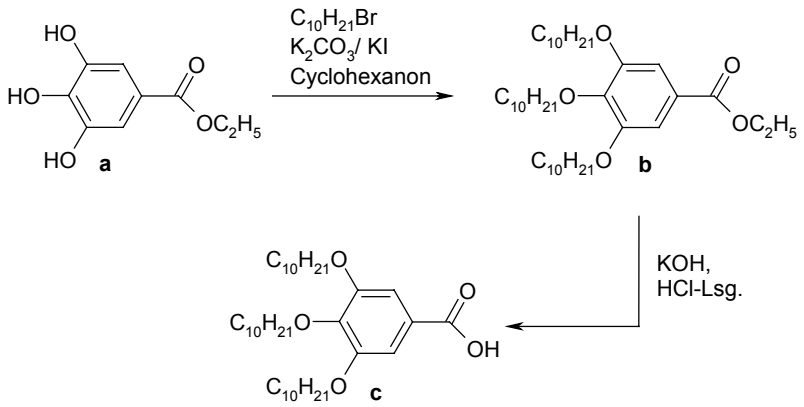


Abb. 20 Synthese von 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure **c**

Das Säurechlorid **d** wird aufgrund seiner starken hygroskopischen Neigung in situ durch die Reaktion mit Thionylchlorid dargestellt (siehe Abb. 21). Nach destillativer Entfernung des überschüssigen $SOCl_2$ wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit dem entsprechenden primären bzw. sekundärem Amin zu **e** umgesetzt. Anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$-Lösung in Diethylether führt zur Verbindungsklasse **f**.

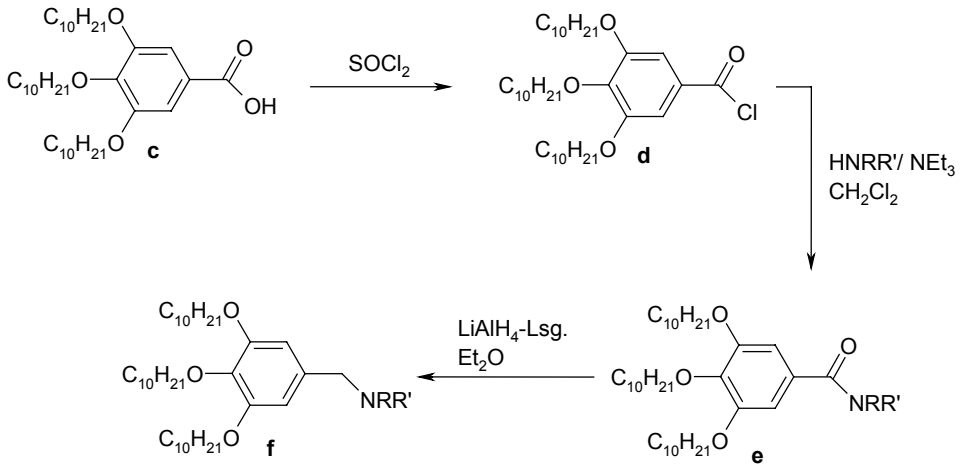
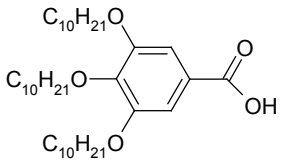
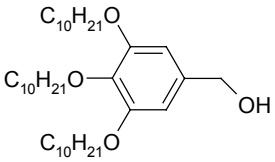
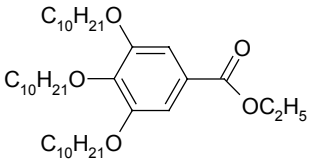
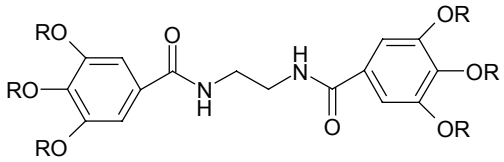


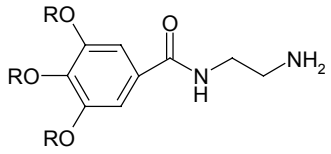
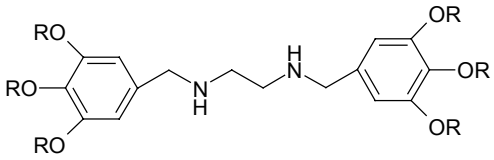
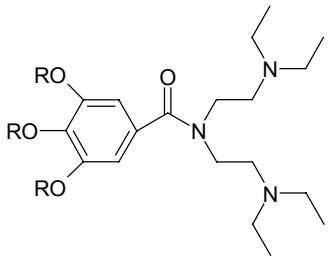
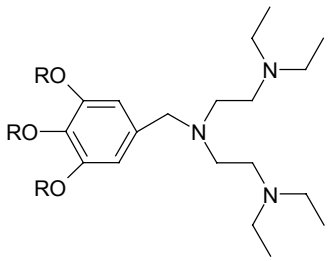
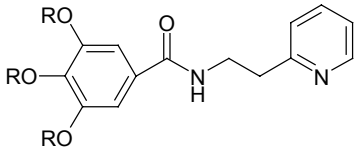
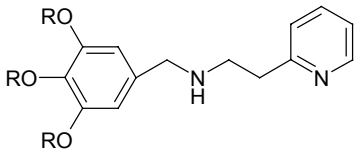
Abb. 21 Allgemeines Übersichtsschema zur Ligandsynthese

In Tab. 1 sind die bereits in der Literatur bekannten Verbindungen mit ihren entsprechenden Nummerierungen aufgeführt, in Tab. 2 die neu hergestellten Amine bzw. Amide. Zur Interpretation der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimenten wird auf diese Nummerierungen zurückgegriffen.

Nummerierung	Chemische Struktur
(1)	
(2)	
(3)	
(5)	 R = $C_{10}H_{21}$

Tab. 1 Synthetisierte, literaturbekannte Verbindungen[40,44,132]

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt, wie bereits zuvor erwähnt, auf der Untersuchung von supramolekularen Aggregaten verschiedenster Mesogene mit unterschiedlichen analytischen Methoden im Hinblick auf eine mögliche eindimensionale Wachstumskontrolle der Metallomesogene. Um neu gewonnene Erkenntnisse besser vergleichen und interpretieren zu können wurde daher neben einer Anzahl von neuen Verbindungen [**(4)**, **(6)** - **(10)**] auch auf bereits bekannte Molekülstrukturen [**(5)**, **(1)** - **(3)**] zurückgegriffen.

Nummerierung	Chemische Struktur
(4)	
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

Tab. 2 Nummerierung der synthetisierten Amide bzw. Amine, R = $C_{10}H_{21}$

3.2 Synthese der Metallomesogene

3.2.1 Umsetzungen mit M(II)-chloriden

Die Verbindungen **(7)** und **(8)** wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift[80] mit Metallsalzchloriden zu den entsprechenden Komplexen **(9)** – **(11)** umgesetzt (siehe Abb. 22). Hierzu wurden die Liganden sukzessive in Dichlormethan gelöst und eine äquimolare Mischung des Metallchlorids in Methanol zugetropft (siehe Kap. 6.5.1). Anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Hälfte eingeengt, der ausgefallene Komplex isoliert, gereinigt und mittels Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

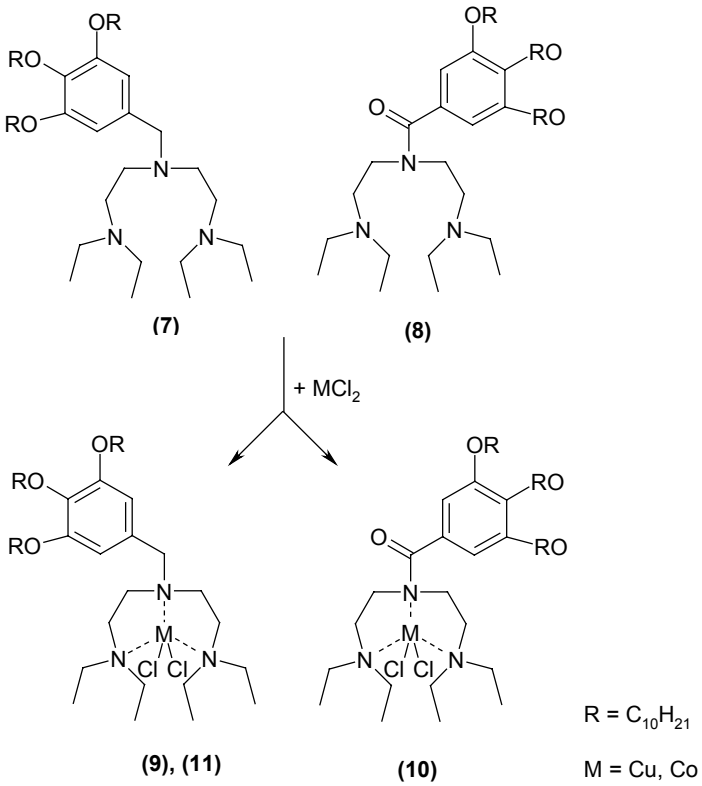


Abb. 22 Umsetzungen mit M(II)Cl_2

3.2.2 Strukturaufklärung

Um später eine genauere Vorstellung über den strukturellen Aufbau der selbstorganisierten Aggregate zu erwerben, ist eine Kristallstruktur der Komplexe **(9) - (11)** hilfreich. Wegen der großen Anzahl von Alkylketten in diesen Systemen ist es jedoch nicht möglich Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Daher wird nun auf Vergleichssubstanzen (siehe Abb. 23) ohne Alkylketten zurückgegriffen.

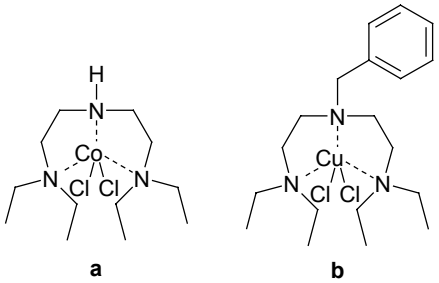


Abb. 23 Vergleichssubstanzen zur Strukturaufklärung

Die Kristallstruktur von Verbindung **a** ist in der Literatur bekannt und wurde bereits 1967 von *Dori et al.* veröffentlicht[81]. Die für diese Arbeit ermittelten Kristallstrukturdaten stimmen mit den Literaturwerten überein (siehe Anhang s. 116). Verbindung **b** (siehe Abb. 24; Anhang s. 119) wurde dagegen noch nicht in der Literatur beschrieben und entspricht durch die zusätzliche Phenyleinheit besser den Bindungsverhältnissen in den zu substituierenden Verbindungen **(9)** – **(11)**. Der Komplex **b** kristallisiert in Form grüner Nadeln hexagonal in der Raumgruppe $P6_1$, Z = 6 mit den Zellkonstanten *a* = 13,3963 (15) Å, *b* = 13,3963 (15) Å, *c* = 20,726 (2) Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$ und V = 3221,1 (6) $Å^3$.

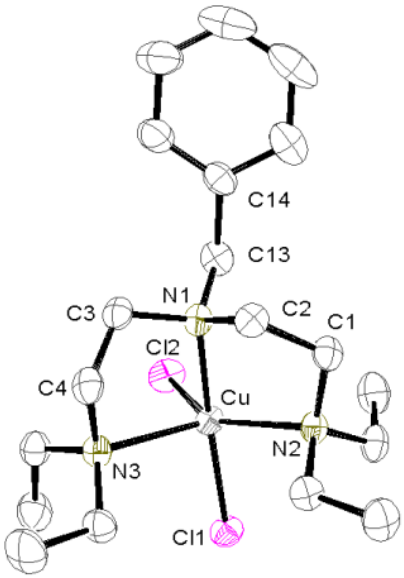


Abb. 24 Kristallstruktur von **b**

Atome	Bindungslänge/ [Å]
Cu-N1	2,083 (2)
Cu-N2	2,1553 (19)
Cu-N3	2,365 (2)
Cu-Cl1	2,2718 (7)
Cu-Cl2	2,3611 (8)
C13-N1	1,507 (3)
N1-C3	1,484 (3)
C3-C4	1,508 (4)
C4-N3	1,484 (3)

Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen[82]

Atome	Bindungswinkel/ [˚]
N1-Cu-N2	83,16 (8)
N1-Cu-N3	82,43 (7)
N1-Cu-Cl1	172,85 (6)
N1-Cu-Cl2	95,15 (6)
N2-Cu-N3	117,80 (7)

Tab. 4 Ausgewählte Bindungswinkel[82]

Es handelt sich um einen neutralen Komplex, in dem das Kupferatom tetragonal-pyramidal von einem Chloratom Cl1, drei Stickstoffatomen N1-N3 und einem apikalen Chloratom Cl2 koordiniert ist. An der Abweichung der N1-Cu-Cl1 und N2-Cu-N3 Winkel von 180˚ und der N1-Cu-Cl2 Winkel von 90˚ lässt sich erkennen, dass das Metallzentrum nicht in der Ebene liegt, die von N1-N3 und Cl1 aufgespannt wird. Des weiteren verdeutlichen die Cu-N Bindungslängen, dass das Metallatom nicht direkt im Zentrum der Ebene liegt, die von den drei Stickstoffatomen aufgespannt wird, sondern näher an den Atomen N1 und N2. Dies steht im Gegensatz zu den Literaturwerten der Verbindung **a**, hier sind alle Metall-Stickstoff Bindungen annähernd gleich lang[81].

3.2.3 Umsetzungen mit M(II)-acetaten bzw. -oxiden

Anfang der 90-er Jahre wurden, wie bereits erwähnt (siehe s. 20), von *Barbera et al*. dinukleare Rhodium(II)alkoxybenzoat-Komplexe (Abb. 25) synthetisiert und analysiert[72]. Knapp zehn Jahre später veröffentlichten *Lai et al*. Bimetallomesogene mit Kupfer(II) als Zentralion[83]. Für beide Verbindungsklassen wurden dabei hexagonale, columnare Phasen nachgewiesen.

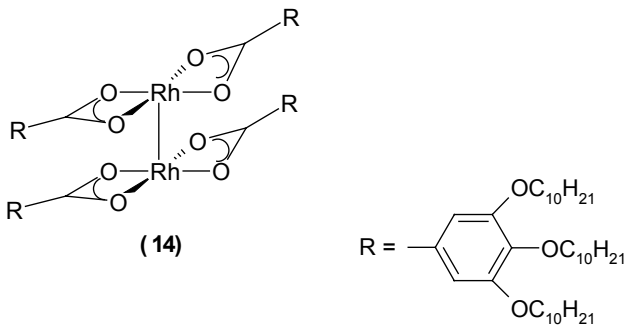


Abb. 25 Beispiel für einen Rhodium(II)alkoxybenzoat-Komplex

Weitere Beispiele von Alkoxybenzoatkomplexen sind für die Zentralmetalle Molybdän, Chrom, Wolfram, Ruthenium Cadmium und Blei bekannt[64]. Die Synthese, das thermische Verhalten und die Gelmorphologie von Alkalimetall- und Tetramethylammonium-3,4,5-Trisalkyloxybenzoaten wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Möller* an der Universität Ulm erforscht[40]. Die korrespondierende Säure ist in großen Mengen zugänglich, einfach aufzureinigen und stellt so eine gute Ausgangssubstanz zur Synthese neuer Metallomesogene dar. Zusätzlich zum bereits bekannten Rhodiumkomplex **(14)** wurden in dieser Arbeit die Magnesium-, Calcium- und Nickelkomplexe **(15)** - **(17)** synthetisiert (siehe Abb. 26).

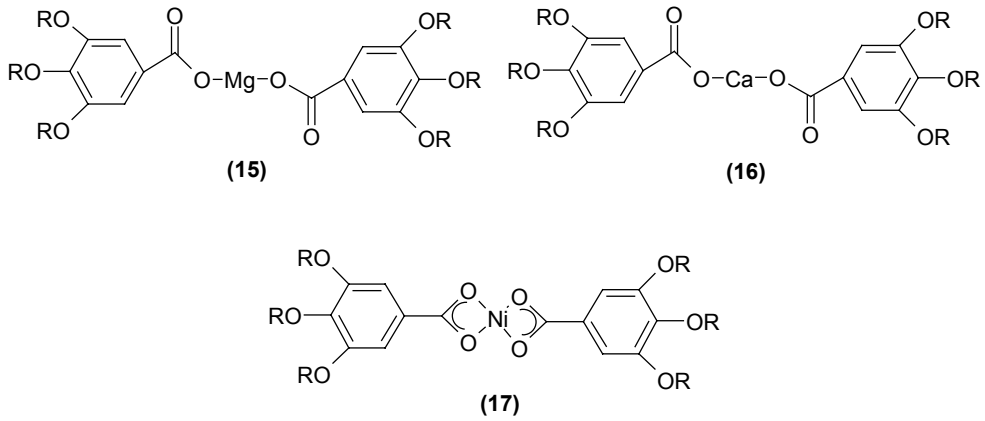
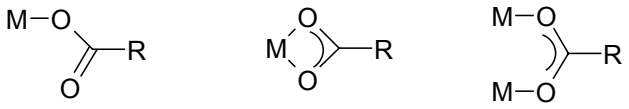


Abb. 26 Neue Metallomesogene

Die 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure wird mit äquimolaren Mengen der Metall(II)-acetat bzw. -oxid Verbindung in der Schmelze erhitzt. Durch Zugabe von Methanol wird der Komplex in das entsprechende Methanoladdukt überführt und von restlichen Edukten gereinigt. Durch subsequentes Erhitzen im Ölpumpenvakuum kann das koordinierte Methanol wieder entfernt werden und man erhält den Komplex in Reinform.

Strukturüberlegungen

Carboxylationen können an ein Metall in unterschiedlicher Art und Weise koordinieren:



I II III

Aufklärung über die genaue Struktur liefert neben der Röntgenstrukturanalyse auch die IR-Spektroskopie. *Deacon* und *Philips* haben eine große Anzahl von Acetaten und Trifluoro-acetaten auf diese Weise untersucht[84]. Genaue Aussagen anhand der IR-Spektren für die hier beschriebenen Verbindungen sind schwierig, da durch die komplexe Struktur der Substanzen der „Fingerprint"-Bereich nicht eindeutig zu interpretieren ist. Der literaturbekannte Rhodiumkomplex **(14)** weist die überbrückende Struktur III auf. Für die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylgruppe finden sich Werte von 1551 und 1391 cm^{-1}. Die asymmetrische Streckschwingung ist somit um 130 cm^{-1} gegenüber der freien Säure verschoben. Für den synthetisierten Nickelkomplex **(17)** wird hingegen eine Anordnung analog Struktur II angenommen. *Dzhardimalieva et al*. untersuchten Ende der 80-er Jahre eine Reihe von Metallacrylaten, unter anderem auch Nickelacrylat[85]. Mit Hilfe von magnetischen Messungen und der IR-Spektroskopie kommen sie zu dem Schluss, dass die Anordnung des Nickelkomplexes der Struktur II entspricht. Für ν_{asym} und ν_{sym} finden sie Werte von 1560 und 1360 cm^{-1}. Vergleichsweise lassen sich für Verbindung **(17)** Werte von 1582 und 1377 cm^{-1} finden. Die Verschiebung zu größeren Wellenlängen kann mit der höheren Elektronendichte, durch den +I-Effekt der Alkylgruppen begründet werden. Im Falle der Verbindungen **(15)** und **(16)** agiert die Carboxylatgruppe als monodentaler Ligand. Den asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen werden Werte von 1585 und 1341 cm^{-1} für die Magnesiumverbindung bzw. 1568 und 1329 cm^{-1} für die Calciumverbindung zugeordnet.

4

Neue Aspekte des Aggregationsverhaltens in Lösung mittels Lichtstreuung

4.1 Allgemeine Aspekte

Moleküle in Lösung beeinflussen sowohl statische als auch dynamische Eigenschaften der Lösung durch die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Makroskopisch kann sich dies durch veränderte elektrische oder optische Eigenschaften, sowie durch ein verändertes Fließ- oder viskoelastisches Verhalten äußern. Mikroskopisch korrelieren diese Phänomene mit einer Vielzahl von Möglichkeiten der Teilchenanordnung bzw. -bewegung[86]. Zumeist befassen sich die Theorien zu diesen Effekten mit kugelförmigen Aggregaten[87], oder mit einfachen Geometrien wie nematisch geordneten Molekülen und Flüssigkristallen[88]. Für anistrope Moleküle ist der Zusammenhang zwischen Wechselwirkungen und Strukturbildung nicht so einfach herzustellen. Um die strukturellen und dynamischen Eigenschaften jener Systeme besser zu verstehen, ist man daher auf die unterschiedlichsten Messungen und Simulationen angewiesen. Eine geeignete Methode hierfür ist beispielsweise die Lichtstreuung. Im Bereich des sichtbaren Lichts bietet sie die Möglichkeit, Struktur und Dynamik von Lösungen zu untersuchen. Voraussetzung ist jedoch, dass die inter- und intramolekularen Abstände in der Größenordnung der verwendeten Strahlungsquelle liegen. In der Polymerchemie gehört die statische Lichtstreuung bereits zum Standardrepertoire zur Bestimmung von Molekulargewichten und -verteilungen[89]. Vor den ersten Experimenten mittels statischer Lichtstreuung steht die Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc für die zu untersuchenden Substanzen.

4.2 Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc

4.2.1 Theorie[90]: Die Brechzahl n

Die Brechzahl eines Mediums ist definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit c im entsprechenden Medium: $n = c_0/c$. Trifft Licht schräg auf die Grenzfläche zweier lichtdurchlässiger Medien **1** und **2** mit den Lichtgeschwindigkeiten c_1 und c_2, so wird es infolge der veränderten Geschwindigkeit im Medium **2** gebrochen (Strahl **1** in Abb. 27).

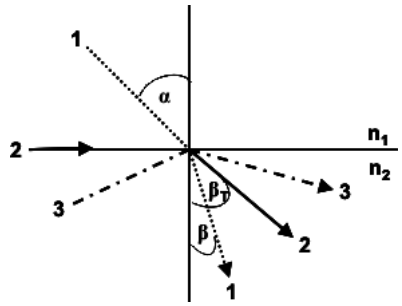


Abb. 27 Brechung und Totalreflexion eines Lichtstrahls

Für das Verhältnis der beiden Winkel α und β, die der einfallende und der gebrochene Strahl mit dem Einfallslot bilden, gilt:

$$(c_1/c_2) = (\sin \alpha/\sin \beta) = n_2/n_1 \qquad (C)$$

Ist Medium **1** Vakuum oder auch Luft, dann kann man in erster Näherung für n_1 den Wert 1 einsetzen. Für den speziellen Fall des schräg einfallenden Lichts ($\alpha = 90^\circ$) folgt für den Grenzwinkel der Totalreflexion: $\sin \beta_T = n_1/n_2$. Wenn die Brechzahl n_2 des dichteren Mediums bekannt ist, kann mit Hilfe des Winkels der Totalreflexion die Brechzahl n_1 bestimmt werden. Auf diesem Prinzip beruht die Messung der Brechzahl bzw. des Inkrements dn/dc mit einem Refraktometer.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird zwischen zwei Prismen verteilt. Ein Prisma, dessen Oberfläche matt geschliffen ist, wird beleuchtet. An dieser Stelle wird das einfallende Licht

gestreut. Diejenigen Strahlen, die im entsprechenden Winkel auf das andere Prisma treffen, werden im Winkel der Totalreflexion gebrochen und eine Hell-Dunkel-Grenze ist im Refraktometer zu beobachten. Die Lage der Grenze ist ein Maß für die Brechzahl der zu untersuchenden Substanz. Für die nachfolgenden Lichtstreuungsexperimente ist nicht so sehr die Brechzahl von Bedeutung, sondern ihre Änderung im Bezug auf die Konzentrationsänderungen der jeweiligen Lösungen. Diese Größe wird Brechungsindexinkrement genannt.

4.2.2 Experimentelle Durchführung

Der Wert der Brechzahl einer Substanz hängt sowohl von Druck und Temperatur, als auch von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes ab. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden unter Luftdruckatmosphäre in einem klimatisierten Raum bei 21 ˚C durchgeführt. Die weiter unten beschriebenen Messungen zur Lichtstreuung werden mit einem Laser, welcher Licht der Wellenlänge 633 nm aussendet, ausgeführt. Das verwendete Abbe-Refraktometer arbeitet jedoch mit normalem Tageslicht. Zunächst wurde der daraus resultierende Fehler berechnet. Eine Konzentrationsreihe eines PMMA-Standards (M_w = 30 000 g/mol) mit bekanntem dn/dc-Wert wurde angesetzt und vermessen. Der graphische Auftrag der Konzentration gegen die Brechzahl liefert eine Gerade (siehe Abb. 28), deren Steigung dem gesuchten Wert von dn/dc entspricht. In diesem Fall einem dn/dc-Wert von 0,097 ml/g. Verglichen mit dem Literaturwert[91] (0,086 ml/g) entspricht dies einer Abweichung von 13 %. Die statische Lichtstreuung, die daraufhin durchgeführt wurde, ergab mit dem Literaturwert von dn/dc einen Wert für das Molekulargewicht von M_w = 34 000 g/mol (+/- 9 300). Setzt man hingegen für dn/dc den Wert 0,097 ml/g ein, erhält man M_w = 27 000 g/mol (+/- 7 400). De facto kann der an dieser Stelle eingebrachte Fehler bei den folgenden Betrachtungen somit vernachlässigt werden.

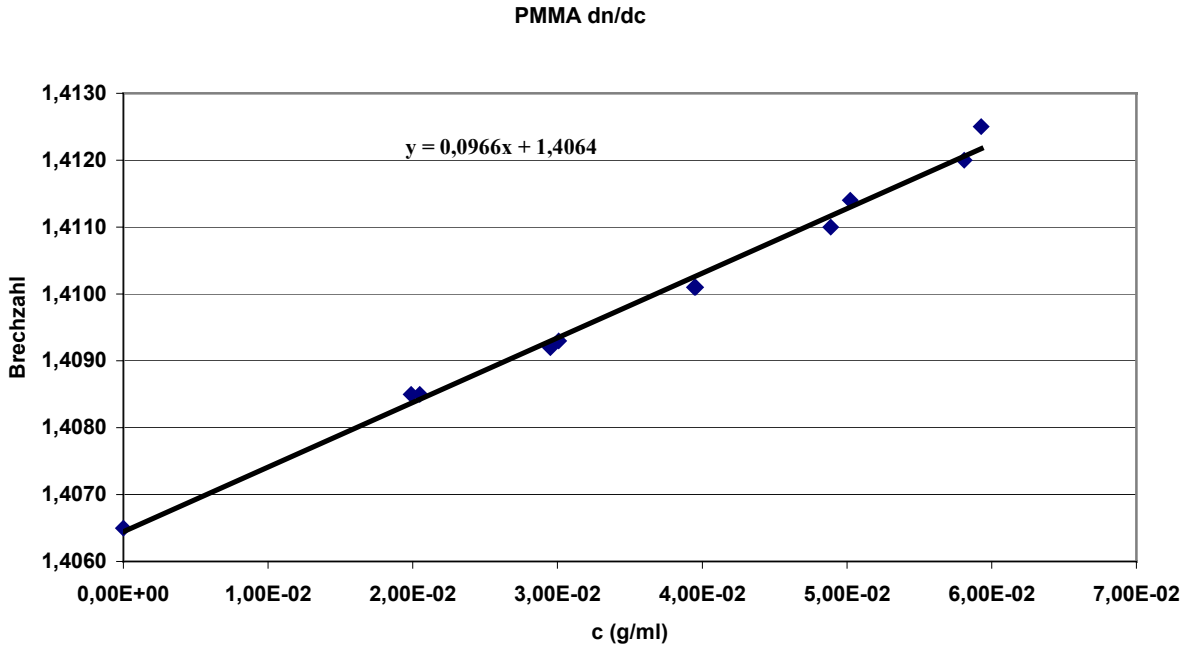


Abb. 28 Bestimmung des Brechungsindexinkrements eines PMMA-Standards

4.2.3 Ergebnisse

Gut untersucht wurden mit dieser Methode in der Vergangenheit vor allem Polymerlösungen. Normalerweise liegen bei dieser Substanzklasse die dn/dc-Werte in einem Bereich von 0.05 bis 0.30 ml/g[92]. Im folgenden (siehe Tab. 5, Tab. 6) sind die Ergebnisse für die untersuchten Liganden und Komplexe aufgelistet.

Verbindung	dn/dc (ml/g)
(1)	0,104
(2)	0,096
(3)	0,092
(4)	0,100
(5)	0,144
(6)	0,156
(7)	0,110
(8)	0,095
(9)	0,115
(10)	0,103

Tab. 5 dn/dc für die Liganden **(1)** bis **(10)**

Auffallend ist, dass alle Ergebnisse in der gleichen Größenordnung liegen. Betrachtet man jedoch die Paarungen nicht-reduzierter und reduzierter Liganden, so lässt sich keine eindeutige Tendenz ausmachen. Es ist mit dem heutigen Kenntnisstand auf diesem Gebiet nicht möglich, exakte Vorhersagen bezüglich des Brechungsindexinkrements dn/dc, ausgehend von der chemischen Struktur der zu untersuchenden Verbindung, zu machen[92]. Bei den Liganden **(5)** und **(6)** besitzt die reduzierte Form den größeren Wert. Im Falle der Substanzen **(7)**, **(8)** und **(9)**, **(10)** weisen die nicht-reduzierten Verbindungen den größeren Wert auf.

Verbindung	dn/dc (ml/g)
(14)	0,080
(15)	0,097
(16)	0,101
(17)	0,089

Tab. 6 dn/dc für die Komplexe **(14)** bis **(17)**

Bei den Komplexen ist zusätzlich auffällig, dass jeweils das Inkrement für die beiden Übergangsmetall- **(14)** und **(17)** (0,080 bzw. 0,089 ml/g) und Erdalkalimetallverbindungen **(15)** und **(16)** (0,097 bzw. 0,101) fast identisch ist. Dies deutet darauf hin, dass für diese Verbindungen die molare Polarisierbarkeit und damit die Polarisierbarkeit des einzelnen Moleküls nahezu gleich ist.

4.3 Statische Lichtstreuung

4.3.1 Historische Entwicklung[93]

Leonardo da Vinci entdeckte im 15. bzw. 16. Jahrhundert, dass durch Materie gestreutes Sonnenlicht eine andere spektrale Zusammensetzung haben muss als ungestreutes Licht. Die ersten wissenschaftlichen Studien zu diesem Thema erschienen erst im 19. Jahrhundert von *Thyndall* und *Rayleigh*. Die beiden Wissenschaftler setzten sich mit der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit, bzw. mit der Polarisation des gestreuten Lichts, deren Abmessungen viel kleiner als die Wellenlänge des Primärlichts sind, auseinander[94,95]. *Einstein* und *Smoluchowski* legten mit der sog. Schwankungstheorie Anfang des 20. Jahrhunderts die Grundlagen für Lichtstreuung in kondensierten Medien[96,97]. Einige Jahre später machten die Arbeiten von *Debye* und *Zimm* die statische Lichtstreuung zu einem der wichtigsten Verfahren zur Eigenschaftsbestimmung von Polymeren[98,99].

4.3.2 Allgemeine Definitionen[100]

Trifft Licht auf Materie, so werden die Elektronen angeregt und können ihrerseits Licht aussenden. Handelt es sich bei der Materie um einen vollständig homogenen Körper, z.B. einen perfekten Kristall, so interferieren die gestreuten Lichtstrahlen destruktiv, mit Ausnahme des Lichtstrahls, aus der Richtung des Primärstrahls. Wird hingegen ein inhomogener Körper untersucht, z.B. Staubteilchen in der Luft oder Fremdkörper in einer Lösung, so wird die Strahlung gestreut. Sind die streuenden Teilchen viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, so spricht man von Rayleigh-Streuung. Die Intensität des Streulichts

hängt dabei von $1/\lambda^4$ ab, d.h. kurzwelliges Licht wird stärker gestreut als langwelliges. Des weiteren besteht eine Abhängigkeit zum Streuwinkel φ (siehe Abb. 29) und zur Stärke der Wechselwirkung des Lichts mit den Molekülen, welche wiederum von der Polarisierbarkeit abhängt. Der Zusammenhang zwischen Streuintensität I und dem Streuwinkel φ lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$I = A\ I_0\ c\ M_r\ g(\varphi) \qquad (D)$$

$g = \sin^2 \varphi$
I_0 = Intensität des Primärstrahls
c = Konzentration der gelösten Substanz
M_r = relative Molekülmasse
A = Konstante

Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen werden bei dieser Betrachtung vernachlässigt. In der Praxis werden die Messwerte daher auf die Konzentration Null extrapoliert.

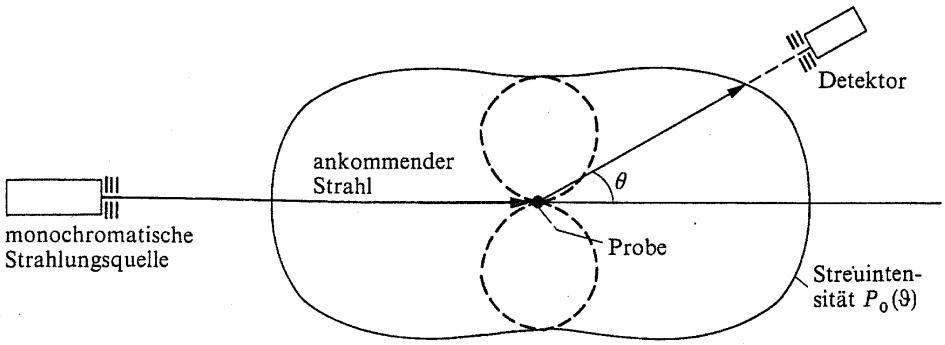


Abb. 29 Rayleigh-Streuung an einer punktförmigen Probe, hängt für unpolarisiertes Licht über $(1 + \cos^2\varphi)$ (durchgezogene Linie) vom Streuwinkel φ ab und über $\sin^2\varphi$ (gestrichelte Linie) für polarisiertes Licht[100]

Die Streuintensität wird für unterschiedliche Konzentrationen gemessen und aus dem Grenzwert von I/c wird dann M_r berechnet. Bei einer polydispersen Probe wird die über die Masse gemittelte relative Molekülmasse M_w (weight-average molecular weight) erhalten.

4.3.3 Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Experimente zur statischen Lichtstreuung wurden mit einem SLD 7000, BI-MwA der Firma PSS (siehe Abb. 30) durchgeführt. Dieses Mehrwinkellichtstreugerät misst sieben verschiedene Winkel (siehe Abb. 31) und arbeitet bei 662 nm mit einem Festkörper-Diodenlaser. Die Messzelle besitzt eine zylindrische Geometrie und ein Volumen von 50 µl. Somit ist ein Arbeiten mit sehr geringen Substanzmengen möglich, was Ungenauigkeiten durch Diffusionenphänomene in den Hintergrund treten lässt.

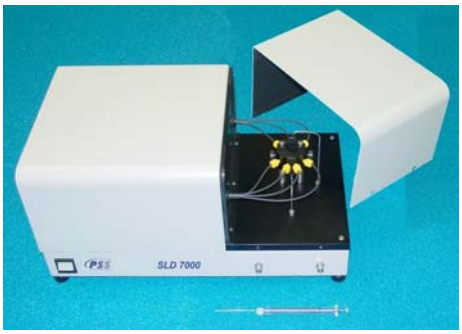


Abb. 30 Fa. PSS, SLD 7000[101]

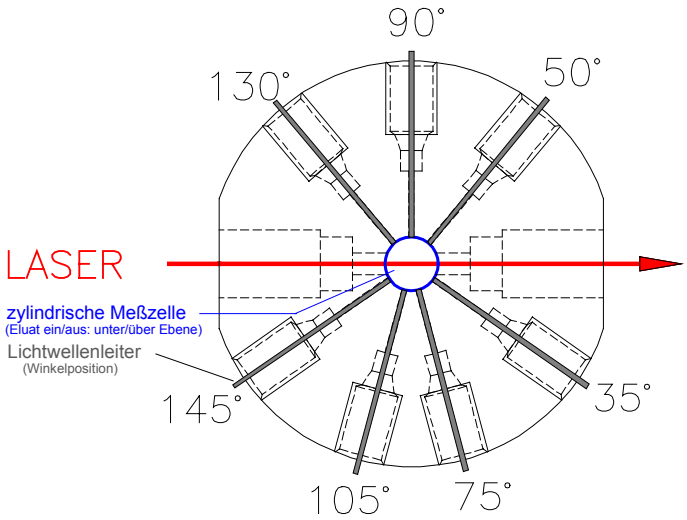


Abb. 31 Schematischer Aufbau der Messzelle[101]

Alle Verbindungen wurden vor der Analyse durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt. Für die Messungen wurden dazu Konzentrationsreihen angesetzt von bis zu acht unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von ~1 mg/ml bis zu 10 mg/ml. Sofern die Streuintensitäten der fünf Konzentrationen aus der Bestimmung von dn/dc nicht zu hoch waren, so wurden auch diese in einem separaten Experiment vermessen. In diesem Fall lagen die Konzentrationen zwischen 10 – 60 mg/ml. Die Proben wurden in THF gelöst und nach einem ersten zeitabhängigen Experiment (siehe Abb. 32, s. 46) alle nach 12h vermessen. Die Lösungen wurden mittels einer Spritze mit aufgesetztem Filter der Porengröße 0,25 μm von Staubpartikeln und möglichen anderen Verunreinigungen befreit und direkt in die Messzelle injiziert.

4.3.4 Ergebnisse

4.3.4.1 Allgemeine Bemerkungen[102]

Die zugrunde liegende Gleichung für eine verdünnte Lösung einer Substanz in einem einzigen Lösungsmittel kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$H \bullet c/\Delta R\,(\Theta, c) = 1/\,[M_w P_z\,(q)] + 2A_2c \qquad (E)$$

Die optische Konstante H wird bestimmt durch:

$$H = 4\pi^2 \bullet n_0^2 (dn/dc)^2 / (N_A \bullet \lambda_0^4) \qquad (F)$$

mit

	n_0 :	Brechzahl des Lösungsmittels
	dn/dc :	Brechungsindexinkrement der Lösung
	c :	Konzentration der Lösung
	N_A :	Avogadro Konstante, $6.022 \bullet 10^{23}$ mol^{-1}
	λ_0 :	Wellenlänge des Lasers im Vakuum
	Θ :	Streuwinkel in Grad
	ΔR :	„Excess Rayleigh Factor“ oder auch das Rayleigh-Verhältnis in cm^{-1}, berechnet bei unterschiedlichen Konzentrationen und

Winkeln („Excess“ bedeutet die Differenz zwischen dem Wert der Lösung und dem Wert für das reine Lösungsmittel)

M_w : Gewichtsgemittelte molare Masse

P_z (q): z-Mittel der Streufunktion

q : $= (4\pi \cdot n_0/\lambda) \sin(\Theta/2)$, Wellenvektorübertrag

A_2 : Zweiter Virialkoeffizient

Betrachtet man eine Lösung, die aus mehreren Atomen besteht, von irgendeinem Ursprung aus, so interferieren die an den Atomen gestreuten Wellen miteinander. Die von allen Teilchen herrührenden Strahlen lassen sich über alle Orientierungen für jedes Paar von Atomen in jedem Molekül berechnen[100]. Das z-Mittel der Streufunktion lässt sich dabei mit dem Wellenvektorübertrag q wie folgt entwickeln:

$$P_z(q) = 1 - (R_g^2 \cdot q^2)/3 \qquad (G)$$

mit R_g: „Radius of Gyration“, Kurzform für $\langle R_g^2 \rangle^{0,5}$

Mit dieser Formel ist es möglich, über die Abweichung der Streuintensität zur Rayleigh-Formel für eine gelöste Substanz, den Wert von R_g zu bestimmen. Zuverlässige Zahlenwerte erhält man hier jedoch auch nur nach Extrapolation auf die Konzentration Null. Ein spezielles Verfahren zu diesem Zweck ist unter dem Namen *Zimm-Plot* bekannt. Die Funktionsweise dieser und anderer Möglichkeiten zur Auswertung, wie *Berry*- und *Debye-Plot* werden im folgenden kurz erläutert.

Zimm-Plot

Die grundlegende Gleichung für den *Zimm-Plot* wird durch Kombination der Gleichungen (E) und (G), sowie einer Taylor-Entwicklung von $1/P_z$ (q) erster Ordnung nach q^2 erhalten:

$$H \cdot c/\Delta R(\Theta, c) = [1/M_w] \cdot [1 + (R_g^2 \cdot q)/3] + 2A_2c \qquad (H)$$

Die Lichtstreuintensitäten werden gemessen für unterschiedliche Winkel, für jede der Konzentrationen und für das reine Lösungsmittel bei jedem Winkel. Wird der Wert des reinen

Lösungsmittels von dem der Lösung subtrahiert, erhält man die Streuintensität der untersuchten Substanz. Zur Bestimmung von ΔR wird eine Kalibrierungskonstante benötigt, die aus einer Messung mit einem bekannten Standard, z.B. PS oder PMMA, erhalten werden kann. Wird nun die linke Seite der Gleichung (H) gegen $\sin^2(\Theta/2) + k_p \bullet c$ aufgetragen, wobei k_p eine beliebig gewählte Konstante zur graphischen Darstellung ist, so resultiert ein Plot mit gitterähnlichen Strukturen. Dieses Gitter wird von zwei Arten, idealerweise paralleler Linien, gebildet. Zum einen handelt es sich dabei um Winkelmessungen bei jeder Konzentration, zum anderen um Konzentrationsmessungen bei jedem Winkel. Extrapoliert man die Winkelmessungen auf den Winkel Null für jede Konzentration, so resultiert daraus eine Gerade mit der Steigung A_2. Extrapoliert man die Konzentrationsmessungen auf die Konzentration Null, so wird eine Gerade erhalten wobei die Steigung dividiert durch den Achsenabschnitt zu R_g führt. Der Achsenabschnitt von dem Schnittpunkt beider extrapolierter Geraden führt schließlich zu dem gesuchten Molekulargewicht M_w.

Berry-Plot

Weisen die Ergebnisse im *Zimm-Plot* keine geraden Linien mehr auf, so reicht eine Entwicklung erster Ordnung von Gleichung (H) nicht mehr aus um auswertbare Ergebnisse zu erhalten. Ursache hierfür können zu hohe Konzentrationen oder auch starke Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sein. Die rechte Seite dieser Gleichung kann alternativ wie folgt geschrieben werden, wenn sie als eine polynomische Reihenentwicklung höherer Ordnung betrachtet wird:

$$[1/M_w] \bullet [1 + (R_g^2 \bullet q)/3] \bullet [1 + 2A_2M_wc + 3A_3M_wc^2 + \ldots] \qquad (I)$$

Wird angenommen, dass

$$[1 + 2A_2M_wc + 3A_3M_wc^2 + \ldots] \approx [1 + A_2M_wc]^2 \qquad (J)$$

ist, so ergibt sich schließlich eine Gleichung, welche die Grundlage des Berry-Plots bildet :

$$H \bullet c/\Delta R\,(\Theta, c) = [1/M_w]^{0,5} \bullet [1 + (R_g^2 \bullet q^2)/6]\,[1 + A_2M_wc] \qquad (K)$$

Für die graphische Auswertung wird in diesem Fall die Quadratwurzel von $H \bullet c/\Delta R$ gegen $\sin^2(\Theta/2) + k_p \bullet c$ aufgetragen.

Debye-Plot

Dieser Plot ergibt sich aus der Annahme, dass der winkelabhängige Ausdruck in Gleichung (H) vernachlässigbar ist:

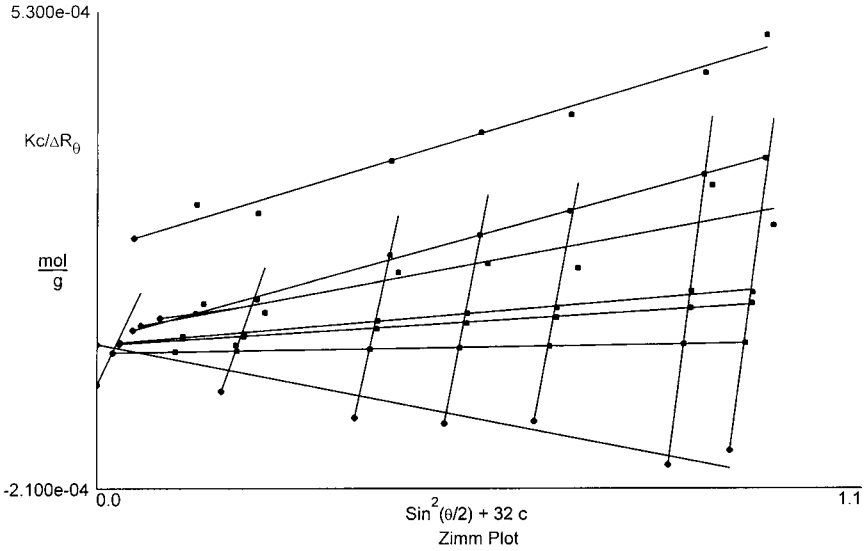
$$H \bullet c/\Delta R\,(\Theta, c) = 1/M_w + 2A_2c \qquad (L)$$

Dies bedeutet, dass bei einem Winkel, zumeist bei 90º, die Intensitäten als Funktion der Konzentration gemessen werden. Die Ergebnisse werden graphisch nach Gleichung (L) dargestellt. Die Steigung der erhaltenen Gerade liefert den Wert für den zweiten Virialkoeffizienten A_2, der Achsenabschnitt dagegen $1/M_w$.

4.3.4.2 Auswertung der experimentellen Daten

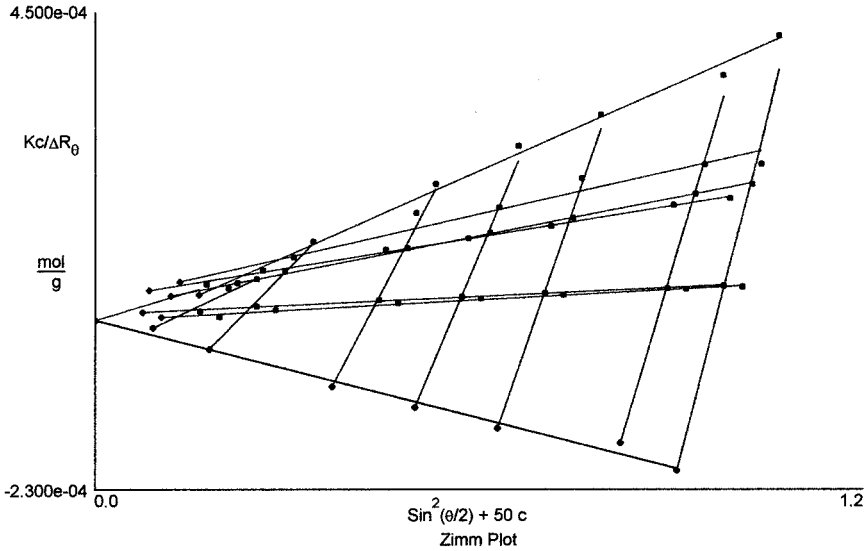
Wie bereits in Kap. 4.3.1 erwähnt wurde die statische Lichtstreuung vor allem in der Polymerchemie angewendet. Nachdem nun auch die Möglichkeit besteht nach säulenchromatographischer Auftrennung dynamische Eigenschaften von Polymerlösungen zu untersuchen, ist diese Methode etwas in den Hintergrund gerückt. Sieht man nun von definierten Polymerlösungen ab, so fand die statische Lichtstreuung zur Beschreibung von Molekülaggregationen bisher kaum Verwendung, mit Ausnahme der Arbeiten von *Rohmann*[103] Ende der 50-er Jahre und *Derbel*[104] im Jahr 2001. Ein möglicher Grund hierfür ist mit Sicherheit die Tatsache, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist, einen definierten, qualitativen experimentellen Wert zu erhalten. Für das Molekulargewicht der zu untersuchenden Probe erhält man einen Mittelwert, der ohne zusätzliche Daten schwer zu interpretieren ist. Der erste Schritt zu auswertbaren Daten besteht nun darin, die experimentellen Rahmenbedingungen festzulegen, um miteinander vergleichbare Messwerte zu erhalten. Hierfür wird eine Konzentrationsreihe der Verbindung **(5)** angesetzt, welche nach 12, 24 und 48 h mittels statischer Lichtstreuung unter Atmosphärendruck bei 21 ºC untersucht wird (siehe Abb. 32).

nach 12 h



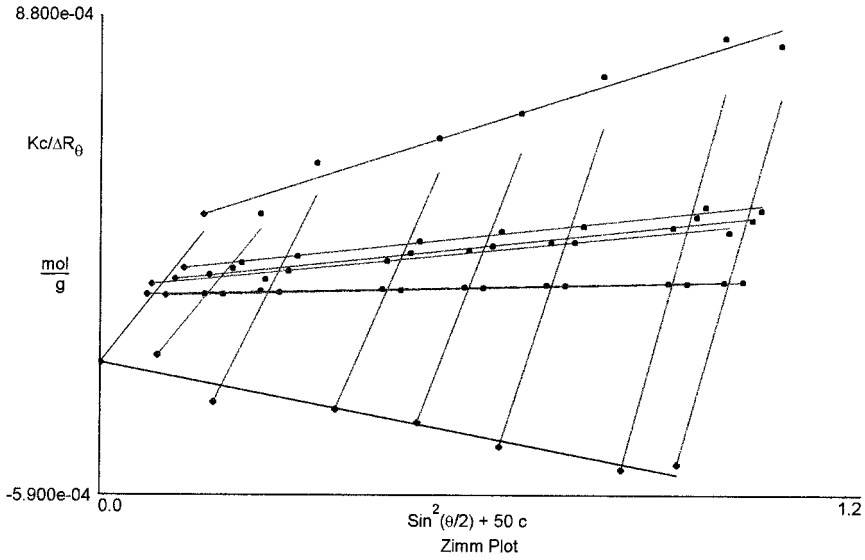
M_w = 70 000 g/mol (+/- 15 000)

nach 24 h



M_w = 88 000 g/mol (+/- 62 000)

nach 48 h



M_w = nicht bestimmbar

Abb. 32 Statische Lichtstreuung an Verbindung **(5)**

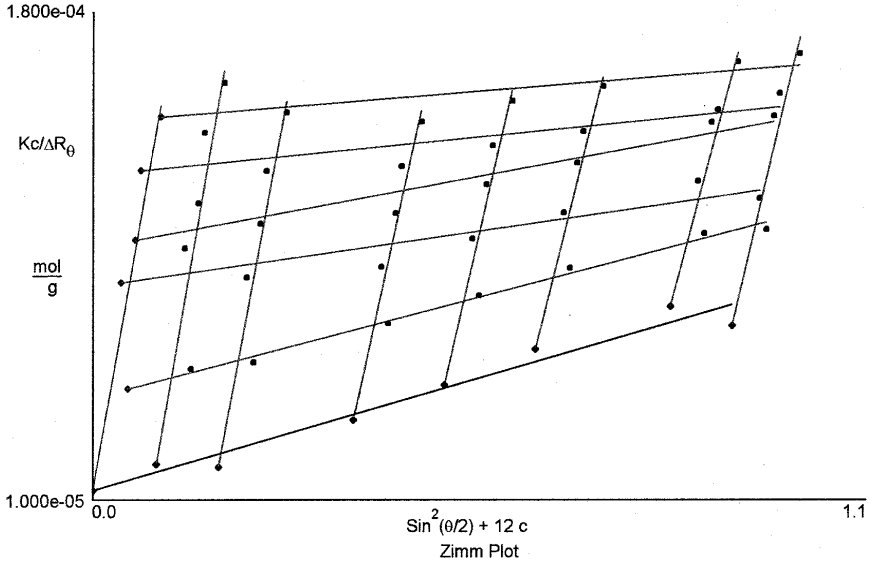
Bei allen Messungen ist anzumerken, dass der in Klammern angegebene Fehler im Vergleich zu untersuchten Polymerstandards relativ hoch ist. Dies basiert auf der Tatsache, dass sich Aggregate in allen Größenordnungen bilden, also eine solche Messung vergleichbar ist der eines sehr polydispersen Polymers. Es muss zum einen in Betracht gezogen werden, dass die Aggregation der Substanz in Lösung einige Zeit zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes benötigt. Zum anderen treten auch Zersetzungsprodukte auf, z.B. durch Nebenreaktionen mit Peroxiden des THF. Dies bewirkt eine Zersetzung der Aggregate und eine Erhöhung des Fehlerindex bei den Lichtstreumessungen. Um vergleichbare Daten zu erhalten wurde nach Ergebnissen aus Abb. 32 eine Zeit von ca. 12 h veranschlagt für das Ansetzen der Lösungen, die Bestimmung des Brechungsindexinkrements und die Experimente zur statische Lichtstreuung.

Die zu untersuchenden Substanzen werden in drei Gruppen unterteilt: nicht-reduzierte Ligandenform, reduzierte Ligandenform und Komplexverbindungen.

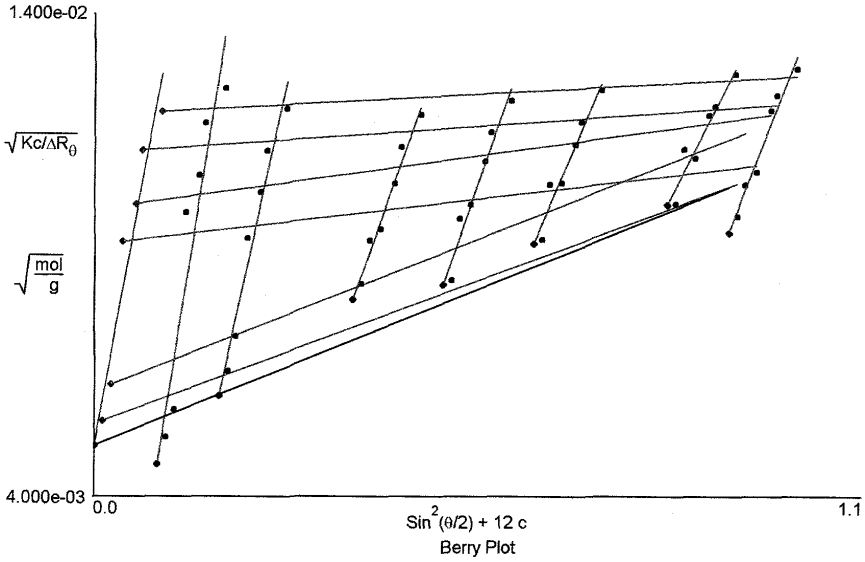
Nicht-reduzierte Ligandenformen

Hier werden die Verbindungen **(1)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(7)** und **(9)** mittels statischer Lichtstreuung analysiert. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, werden die einzelnen Experimente bis zu viermal wiederholt. Auf einzelne Beispiele wird im folgenden näher eingegangen, es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass für die anschließende Diskussion ein Mittelwert für Molekulargewicht und R_g angegeben wird, der sich aus allen Messungen aus dem *Zimm-Plot* ergibt. In Abb. 33 und Abb. 34 sind exemplarisch die Messdaten der Verbindungen **(4)** und **(7)** in den drei unterschiedlichen Auswertungsarten graphisch dargestellt. Auf eine bildhafte Darstellung der Ergebnisse der restlichen Liganden wurde an dieser Stelle verzichtet. Eine chronologische Auflistung ist Tab. 7 (s. 50) zu entnehmen. Die augenscheinlichen Abweichungen der M_w-Werte bei den verschiedenen Auftragungsarten ist erwartet, fällt je nach Substanz aber relativ hoch aus. Es zeigt sich hier eindeutig, dass für die untersuchten Systeme der *Debye-Plot* keine favorisierte Darstellungsform ist. Prinzipiell lässt sich sagen, dass die Anzahl der Messpunkte in direktem Zusammenhang steht mit dem Endwert für das Molekulargewicht, d.h. je mehr Konzentrationen bei unterschiedlichen Winkeln vermessen werden, desto genauer die Extrapolation und desto genauer M_w. Daher wird im folgenden auf die Darstellung des *Debye-Plots* verzichtet, da hier nur bei einem Winkel gemessen wird.

M_w = 76 000 g/mol (+/- 23 000)



M_w = 40 000 g/mol (+/- 8 900)



M_w = 15 000 g/mol (+/- 1 100)

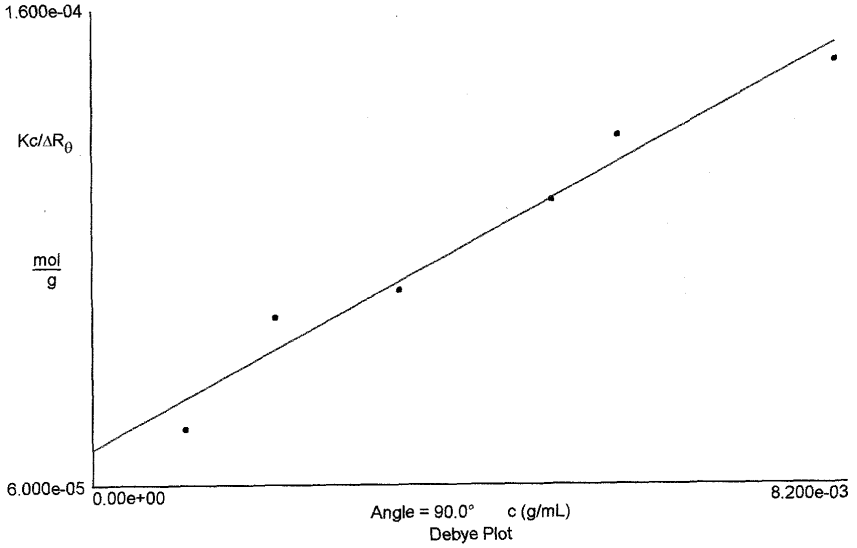
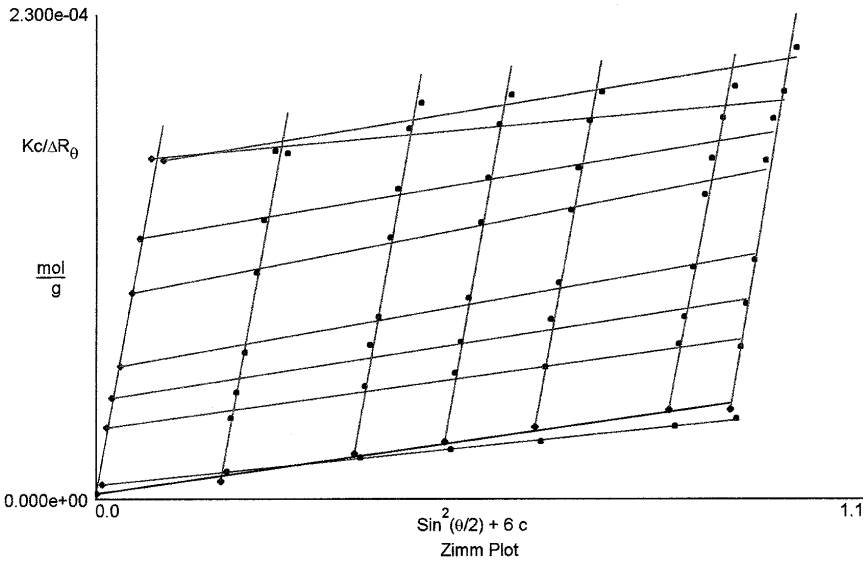


Abb. 33 Ergebnisse für Verbindung **(4)**

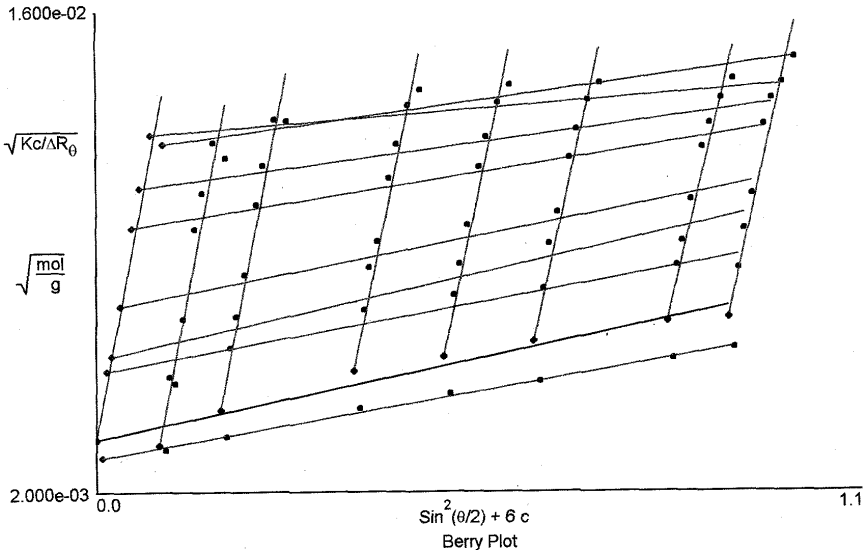
Vergleicht man die Verbindungen **(4)** und **(5)** miteinander, so lässt sich feststellen, dass bezogen auf das Molekulargewicht des Liganden bei Verbindung **(4)** ungefähr doppelt so viele Moleküle aggregieren (siehe Tab. 7). Dies wird durch das Strukturmodell von *Percec et al.* (siehe Kap. 2.1.3) bestätigt, da sich im Falle des Bisamides **(5)** nur zwei Moleküle in einer Struktureinheit befinden, in anderen Beispielen jedoch vier bis sechs (siehe Abb. 11). Die nicht reduzierte Verbindung **(7)** zählt neben dem Alkoxyester **(3)**, zu den Substanzen, die nicht über Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren können. Nichts desto trotz wird der höchste Wert für M_w in dieser Versuchsreihe gefunden. Zunächst einmal scheint dieses

Phänomen nicht erklärbar, mit den TEM- und EDX- Ergebnissen lässt sich allerdings ein Zusammenhang feststellen, auf den in Kap. 5.1.3 näher eingegangen wird. Für Verbindung **(3)** wird im Mittel ein Wert von zwei für die Molekülanzahl pro Aggregat gefunden. Von einer Selbstorganisation kann hier nun nicht mehr gesprochen werden, eher von einem Diffusionsphänomen.

M_w = 400 000 g/mol (+/- 39 000)



M_w = 122 000 g/mol (+/- 43 000)



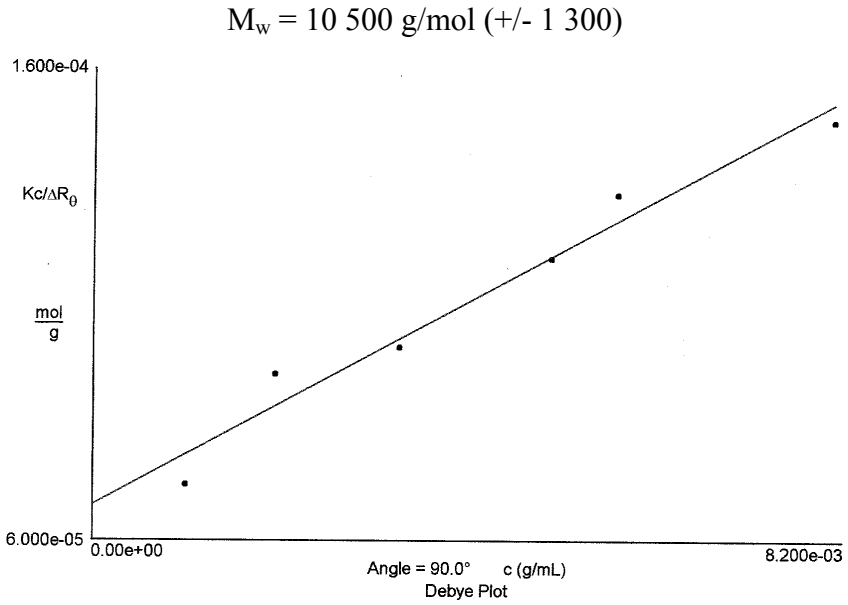


Abb. 34 Ergebnisse für Verbindung **(7)**

Verbindung	M_w/ (g/ mol)	M_{ligand}/ (g/ mol)	Anzahl der Moleküle
(1)	100 000	591	170
(3)	1 400	619	2
(4)	51 000	633	80
(5)	54 000	1206	40
(7)	200 000	788	250
(9)	20 000	695	30

Tab. 7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wird die Hypothese aufgestellt, dass es sich hierbei um stäbchenförmige, also nicht sphärische Aggregate handelt, so lässt sich ihre Länge mit Hilfe von R_g berechnen[100]. Die Länge L ist definiert als $L = R_g \bullet 2\sqrt{3}$. Wie in Tab. 8 aufgezeigt liegen die erhaltenen Werte alle in der gleichen Größenordnung, zwischen 100 und 700 nm.

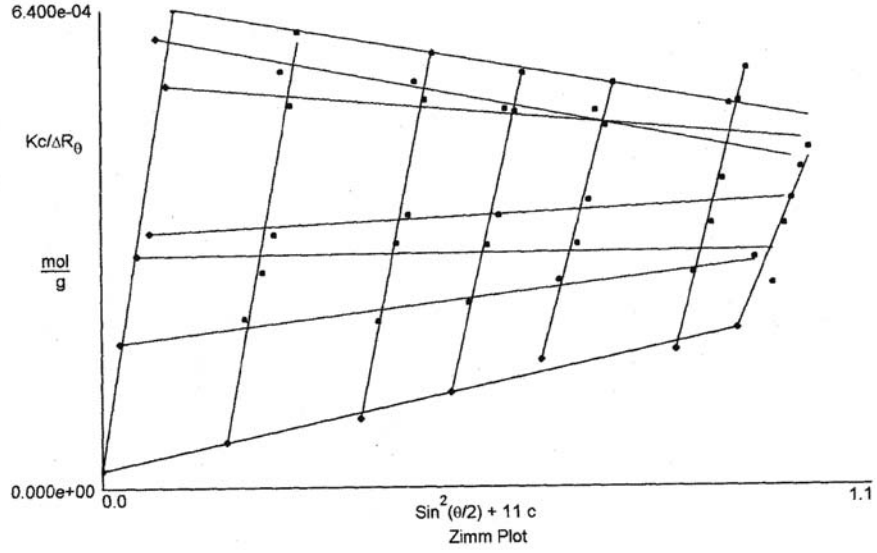
Verbindung	R_g/ nm	L/ nm
(1)	110	350
(3)	50	150
(4)	120	380
(5)	–	–
(7)	200	630
(9)	30	100

Tab. 8 Ergebnisse für R_g und L (Werte zur nächsten Zehnerpotenz gerundet)

Reduzierte Ligandenformen

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden wurden die korrespondierenden, reduzierten Analoga **(2)**, **(6)**, **(8)** und **(10)** mittels statischer Lichtstreuung untersucht. Mit Ausnahme der Substanz **(8)** verlieren alle anderen Amine erst nach der Reduktion ihre Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden. Dies wirkt sich natürlich auf das Aggregationsverhalten aus und sollte zu einem deutlichen Unterschied in den Lichtstreuexperimenten führen. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt wieder über die gemittelten Werte aus den *Zimm-Plots* der vier durchgeführten Experimente, exemplarisch illustriert an einem Beispiel für Verbindung **(8)** (Abb. 35). Die Ergebnisse aller weiteren reduzierten Liganden sind in Tab. 9 und Tab. 10 zusammengestellt.

M_w = 40 000 g/mol (+/- 20 000)



M_w = 10 000 g/mol (+/- 600)

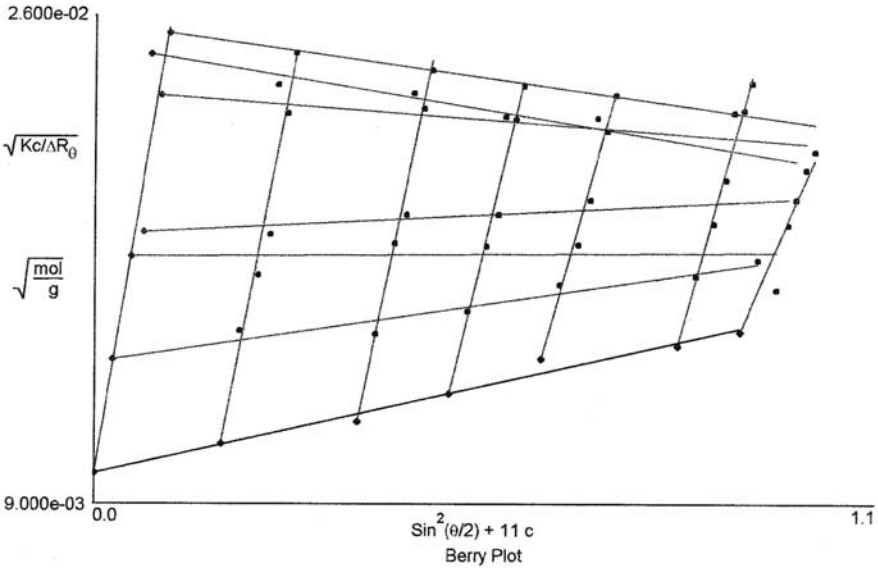


Abb. 35 *Zimm*- und *Berry-Plot* der Verbindung **(8)**

Mit Blick auf Tab. 9 lässt sich festhalten, dass für alle reduzierten Verbindungen die Anzahl der aggregierenden Moleküle sinkt, wobei die Werte für das Alkyldiamid bzw. -diamin **(5)** und **(6)** als identisch betrachtet werden können. Bei den Verbindungen **(2)** und **(10)** kann man aufgrund der geringen Aggregationszahl nicht mit Sicherheit von Selbstorganisation sprechen. Diese Werte können ebenso gut auf der Brown'schen Molekularbewegung basieren. Die Werte für R_g und somit auch die Länge der stäbchenförmigen Aggregate wird für alle

reduzierten Verbindungen kleiner. Erklären lässt sich dies damit, dass die als Haupttriebkraft angesehene Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken für diese Substanzen entfällt.

Verbindung	M_w/ (g/ mol)	M_{ligand}/ (g/ mol)	Anzahl der Moleküle
(2)	2 000	577	3
(6)	46 000	1178	40
(8)	23 000	774	30
(10)	4 200	681	6

Tab. 9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Verbindung	R_g/ nm	L/ nm
(2)	40	130
(6)	50	150
(8)	110	340
(10)	–	–

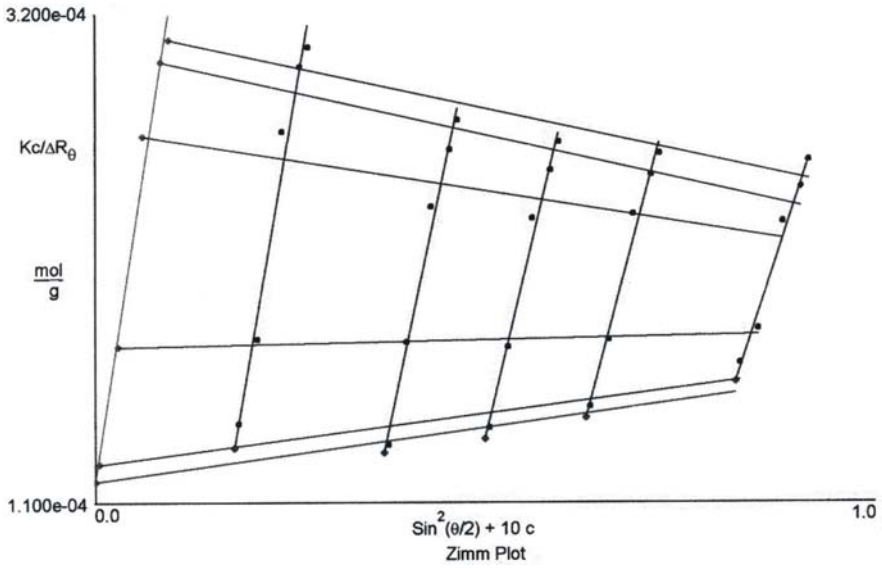
Tab. 10 Ergebnisse für R_g und L (Werte zur nächsten Zehnerpotenz gerundet)

Komplexverbindungen

Zimm- und *Berry-Plot* von Verbindung **(15)** werden als ein Beispiel für die synthetisierten Komplexe graphisch in Abb. 36 dargestellt. Alle Ergebnisse aus der Lichtstreuung für die Komplexe **(14)** bis **(17)** sind in Tab. 11 zusammengefasst. Auffallend ist hierbei, dass bis auf Verbindung **(14)** die Anzahl der selbst-organisierenden Moleküle sehr klein, aber nicht vernachlässigbar klein ist. Die Länge der Aggregate liegt dabei im Bereich der reduzierten und nicht-reduzierten Liganden (Tab. 12). Dies lässt sich wiederum mit Hilfe des vorgestellten Strukturmodells erklären (s. 12). Die unterschiedlichen Ausmaße der Moleküle spiegeln sich

wieder in ihrer Anzahl pro Struktursegment, d.h. es sollten sich unterschiedliche Durchmesser der Aggregate nachweisen lassen. Die Länge wird hingegen hauptsächlich durch äußere Einflüsse geprägt, ähnlich dem Wachstum eines Kristalls in Lösung. Der einzige Unterschied besteht darin, dass ein Kristall in drei Dimensionen wächst und selbstorganisierende Systeme in ein oder auch zwei Dimensionen.

M_w = 8 000g/mol (+/- 500)



M_w = 8 000g/mol (+/- 400)

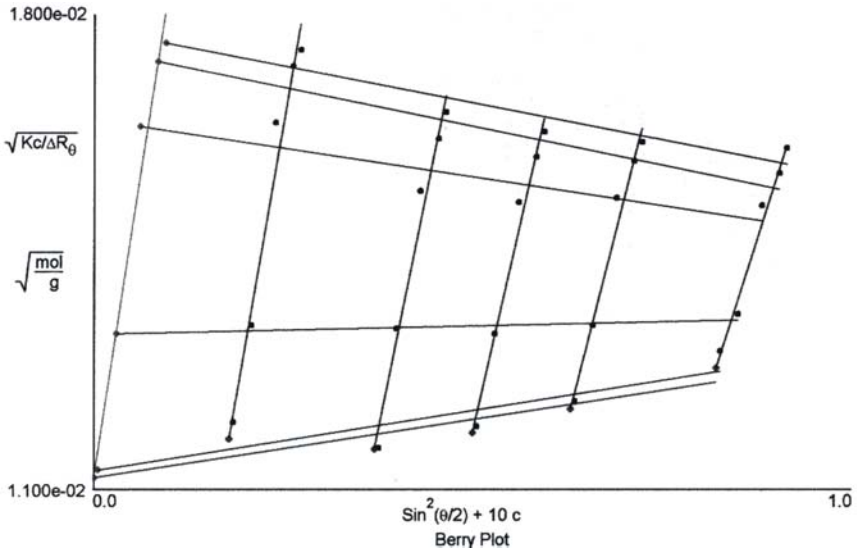


Abb. 36 *Zimm*- und *Berry-Plot* der Verbindung **(15)**

Verbindung	M_w/ (g/ mol)	M_{ligand}/ (g/ mol)	Anzahl der Moleküle
(14)	400 000	2555	160
(15)	11 000	1204	10
(16)	18 000	1220	20
(17)	26 000	1239	20

Tab. 11 Zusammenfassung der Ergebnisse

Verbindung	R_g/ nm	L/ nm
(14)	–	–
(15)	60	180
(16)	50	170
(17)	80	250

Tab. 12 Ergebnisse für R_g und L (Werte zur nächsten Zehnerpotenz gerundet)

4.3.4.3 Zusammenfassung und Ergebnisdiskussion der Experimente

In einer ersten Versuchsreihe (siehe Abb. 32) werden die experimentellen Rahmenbedingungen bestimmt um vergleichbare Messdaten zu erhalten. Die Experimente werden dabei bei Atmosphärendruck und bei konstanten 21 ºC durchgeführt. Anhand von Verbindung **(5)** wird nachgewiesen, dass zwischen Probenvorbereitung und Messung nicht mehr als 12 h vergehen sollten, um die Messfehler, aufgrund von Nebenreaktionen, oder auch einem noch nicht eingestellten Gleichgewichtszustand, so klein wie möglich zu halten. Mit den so ermittelten optimalen Versuchsbedingungen werden Messreihen mit allen Liganden, reduzierten Ligandenformen und Komplexen durchgeführt.

Werden die Amide **(4)** und **(5)** miteinander verglichen, so entsprechen die gefundenen Daten dem theoretischen Modell von *Percec* (siehe Abb. 11). Im Falle des Bisamides **(5)** befinden sich zwei Moleküle in einer Struktureinheit, für das Monoamid **(4)** sollten sich folglich ungefähr doppelt so viele Moleküle auffinden lassen. Dies kann mit Hilfe der experimentellen Daten untermauert werden (siehe Tab. 7). Prinzipiell lassen sich die nicht-reduzierten Liganden nach ihrer Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden unterscheiden. Für die Gruppe, die keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann, sollte aufgrund der fehlenden Triebkraft keine Aggregate nachzuweisen sein. Mit Ausnahme von Verbindung **(7)** kann dies bestätigt werden. Wie die TEM- und EDX- Experimente später verdeutlichen (siehe Kap. 5.1.3), liegt der Aggregation eine andere treibende Kraft, nämlich die Komplexbildung mit Spuren von Calcium, zugrunde.

Nach Reduktion der Amidfunktion zum Amin und somit dem Verlust der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenverbindungen sollte keine Organisation mehr nachweisbar sein. Für die Bisaminverbindung **(6)** und die Triaminverbindung **(8)** kann dies jedoch nicht belegt werden. Im Hinblick auf die oben erwähnten TEM- und EDX-Experimente, lässt sich vermuten, dass auch hier eventuell Spuren von metallischen Verunreinigungen zu einer „ungewollten Triebkraft“ und somit zur Selbstorganisation führen.

Die Anzahl der Moleküle in den jeweiligen Aggregaten ist für die Komplexverbindungen mit Ausnahme der Rhodiumverbindung **(14)** gering. Da es sich um definierte Metallkomplexe handelt und auch keine Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken besteht, sollte

jegliche Triebkraft zur gezielten Organisation fehlen. Warum dies für Verbindung **(14)** nicht zutrifft, lässt sich an dieser Stelle nicht erklären.

Über die Lichtstreuexperimente erhält man eine Länge der selbstorganisierenden Strukturen im Bereich von 100 bis 600 nm, was der Größenordnung der Ergebnissen aus den TEM-Experimenten entspricht (siehe Kap. 5.1.3).

Es lässt sich festhalten, dass Substanzen ohne die Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden und definierte Metallkomplexe in der Regel keine Tendenz zur Selbstorganisation aufweisen. Befinden sich jedoch Spuren von Metallverbindungen in Lösung, so aggregieren die Liganden, wie z.B. Verbindung **(7)**, spontan. Im folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit die Bildung und der Wachstum dieser Aggregate durch gezielte Kombination von sterischen Effekten des Ligandengerüsts und Wahl des Metallions beeinflusst werden kann. Dafür wird auf Methoden zur Oberflächenanalyse zurückgegriffen, wie z.B. TEM und AFM, die eine direkte Visualisierung der Aggregate ermöglichen. Neben dem Verhalten in Lösung spielt somit im nachfolgenden Kapitel auch die Wechselwirkung zwischen Probensubstanz und Oberfläche eine wichtige Rolle.

5

Visualisierung des Aggregationsverhaltens auf Oberflächen via TEM und AFM

5.1 TEM Untersuchungen

5.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Anfang der 20-er Jahre postulierte *de Broglie*[105] in seinen Arbeiten, dass einem Teilchen mit kanonischem Impuls p eine Wellenlänge von $\lambda = h/p$ zugeordnet werden kann. Drei Jahre später zeigte *Busch*, dass rotationssymmetrische, magnetische und elektrische Felder als Linsen für geladene Teilchen wirken können[106]. Damit war der Grundstein für ein Transmissionselektronenmikroskop gelegt. Der Vorteil zur optischen Spektroskopie liegt in der viel kürzeren Wellenlänge des Elektrons und damit einem sehr viel höherem Auflösungsvermögen. In den dreißiger Jahren wurde von *Ruska* und *Knoll* das erste Elektronenmikroskop mit magnetischen Linsen entwickelt[107]. Für diese Arbeiten erhielt *Ruska* 1986 den Nobelpreis für Physik[108]. Die Punktauflösung heutiger Mittelspannungs-TEM's (Beschleunigungsspannung 100 – 400 kV) liegt bei ungefähr 0,2 nm, was ungefähr den Netzebenenabständen eines Kristalls entspricht. Der limitierende Faktor für die Auflösung liegt in der Probenvorbereitung. Die Proben müssen sich extrem dünn präparieren lassen, vakuumbeständig und strahlenresistent sein.

In der Literatur wurde diese Methode zur Visualisierung von Organisationsphänomenen schon häufig genutzt. *Yager* und *Schoen* berichteten 1984 als Erste, dass sich in einer Suspension von 1,2-Bis(tricosa-10,12-diinoyl)-*sn*-glycero-3-phosphocholin in Alkohol-Wasser Mischungen spontan röhrenförmige Strukturen bilden[109,110].

5.1.2 Physikalische Grundlagen und Versuchsaufbau[111]

Das TEM beruht auf einem Durchstrahlungsverfahren, bei dem Elektronen aus einer Glühkatode austreten, nach einer Bündelung im Kondensator die Probe durchsetzen und dort gebeugt oder absorbiert werden (Abb. 37). Nach Durchlaufen von Objektiv- und Projektionslinse treffen die Elektronen schließlich auf einen Leuchtschirm. Grundsätzlich besteht dabei auch die Möglichkeit eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) durchzuführen. Es handelt sich hierbei um ein klassisches Verfahren, welches oberflächennahe Bereiche bzw. dünne Probenschichten analysiert. Im Elektronenmikroskop treffen energiereiche Primärelektronen auf die Probe, welche entsprechend ihrer Beschaffenheit charakteristische Röntgenstrahlung emittiert.



Abb. 37 Apparativer Aufbau des verwendeten Elektronenmikroskops[112]

Die Primärelektronen stoßen dabei Elektronen aus kernnahen Schalen heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernteren Schalen. Die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Schalen kann als Röntgenstrahlung emittiert werden. Da sie für jedes Element einen charakteristischen Wert hat, dient diese Methode auch zur Elementanalyse. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien lässt also Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung zu und ermöglicht auch über die Intensität der Linien diese Aussagen zu quantifizieren.

5.1.3 Experimentelle Ergebnisse

Alle Proben wurden in der elektronenmikroskopischen Abteilung der Universität Ulm vorbereitet und vermessen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden aus Dichlormethan, einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan, aus Toluol oder THF auf ein Kupfernetz abgeschieden. Für die synthetisierten Kupferkomplexe **(11)** und **(12)** wurden Nickelnetze verwendet, um mit Hilfe der EDX-Methode qualitativ Kupfer in diesen Verbindungen nachweisen zu können. Aufgrund der Strahlenempfindlichkeit der Substanzen war es nicht möglich von allen auswertbare TEM-Aufnahmen zu erhalten. Im folgenden werden für die Liganden und Komplexe exemplarisch einige Beispiele erläutert.

Untersuchungen der Liganden (7) und (9)

Bei Verbindung **(7)** ist deutlich zu erkennen, dass sich stäbchenförmige Aggregate mit im Schnitt einer Länge von 50 - 80 nm und einen Durchmesser von ca. 10 nm bilden (Abb. 38). Dabei gibt es eine zumindest teilweise parallele Ausrichtung dieser Gebilde in eine Richtung.

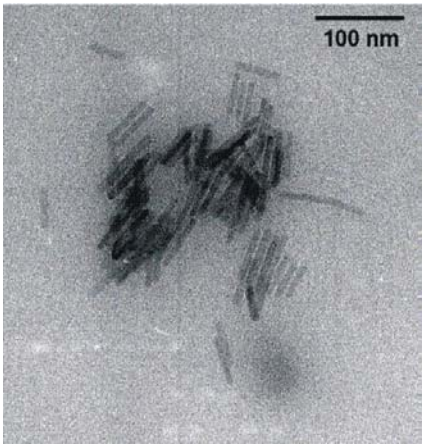
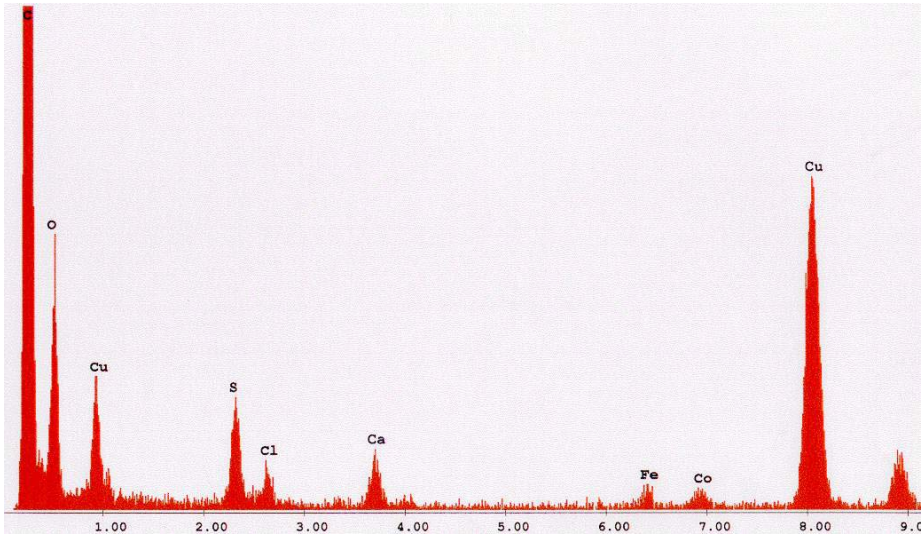


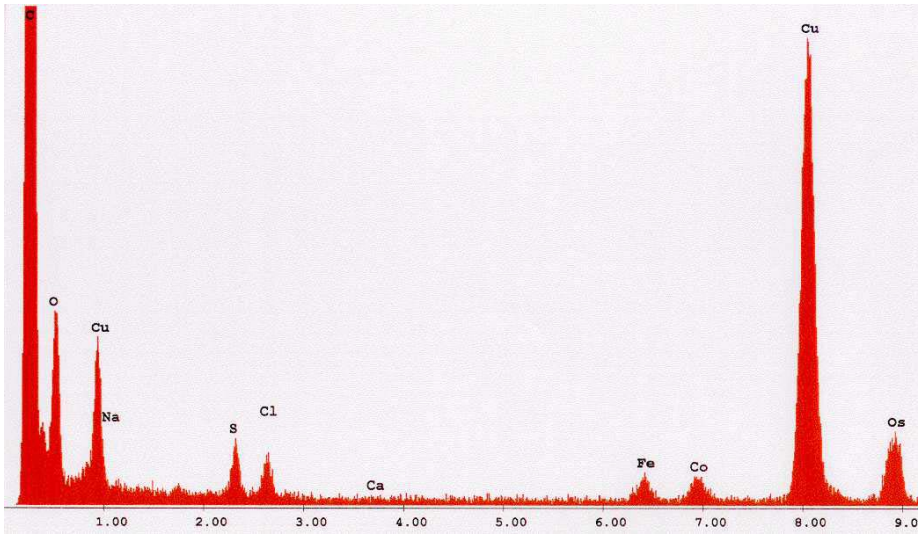
Abb. 38 TEM-Aufnahme von Verbindung **(7)**

Abb. 39 zeigt die EDX-Spektren zur entsprechenden Probe. Die Kupfer-Banden stammen von dem verwendeten Netz, auf dem die Probe abgeschieden wurde. Die Eisen und Kobalt-Banden resultieren, sofern sie die gleiche Intensität aufweisen, ebenso wie die Osmium-Bande aus gerätespezifischen Verunreinigungen. Das verwendete Lösungsmittel Dichlormethan

findet sich in der Chlor-Bande wieder. Auffallend und unerwartet ist jedoch das Auffinden von Calcium und Schwefel innerhalb der Aggregate. Diese Elemente können aus der vorangegangenen Syntheseroute herrühren. Zur Herstellung der Benzamide wurde die Dichlormethanlösung des Produkts über $CaSO_4$ getrocknet. Die anschließenden analytischen Verfahren ergaben zwar keine messbaren Verunreinigungen, allerdings ist die EDX-Methode extrem empfindlich und es reichen bereits kleinste Spuren aus um nachgewiesen zu werden.



Spektrum an den Stäbchen



Spektrum des Untergrundes

Abb. 39 EDX-Spektren der Probe von Verbindung **(7)**

Das Vergleichsspektrum des Untergrundes neben den Aggregaten weist hingegen keine Calciumspuren auf. Der Ligand **(7)**, der nicht in der Lage ist Wasserstoffbrücken auszubilden, braucht eine andere Triebkraft, die ihm die Aggregation ermöglicht. Die Komplexierung mit Calcium erfüllt z. B. diese Voraussetzung. Die hohen Molekulargewichte bei den statischen Lichtstreuexperimenten dieser Substanz (siehe Kap. 4.3.4.2) sind so erklärbar. Die abgeschätzten Werte[131] über die geometrischen Ausmaße der Verbindung **(7)** sind durchaus realistisch. Dies lässt sich mit Hilfe der Kristallstruktur einer verwandten Cu(II)-Verbindung (siehe Abb. 24, s. 29) belegen. Im Falle der Kopfgruppe liefert die geometrische Abschätzung hier, ebenso wie die Kristallstruktur, eine Molekülbreite von ca. 10 Å[113].

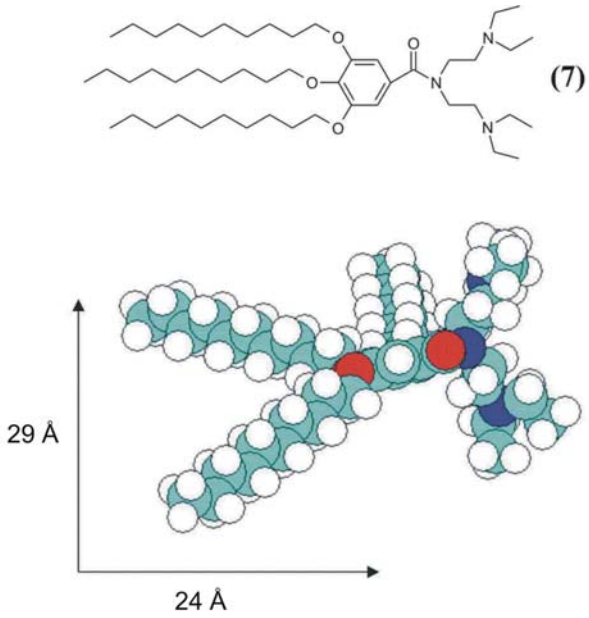


Abb. 40 Geometrische Abschätzung von Ligand **(7)**[131]

Überträgt man dies auf das Strukturmodell von *Percec*[46], unter zu Hilfenahme der optimierten und vereinfachten[114] Molekülstruktur (siehe Abb. 40), so lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass mit der Elektronenmikroskopie keine einzelne Aggregate abgebildet werden. Der Durchmesser der abgebildeten Stäbchen ist mit ca. 10 nm, auch unter der Annahme, dass alle Alkylketten im ausgestreckten Zustand vorliegen, zu groß. Viel wahrscheinlicher ist eine hexagonale Anordnung einzelner Aggregate, was zu einem Durchmesser von ca. 14 nm führen würde (Abb. 41). In Anbetracht von Messungenauigkeiten und modellbedingten Vereinfachungen, liefert dies eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten.

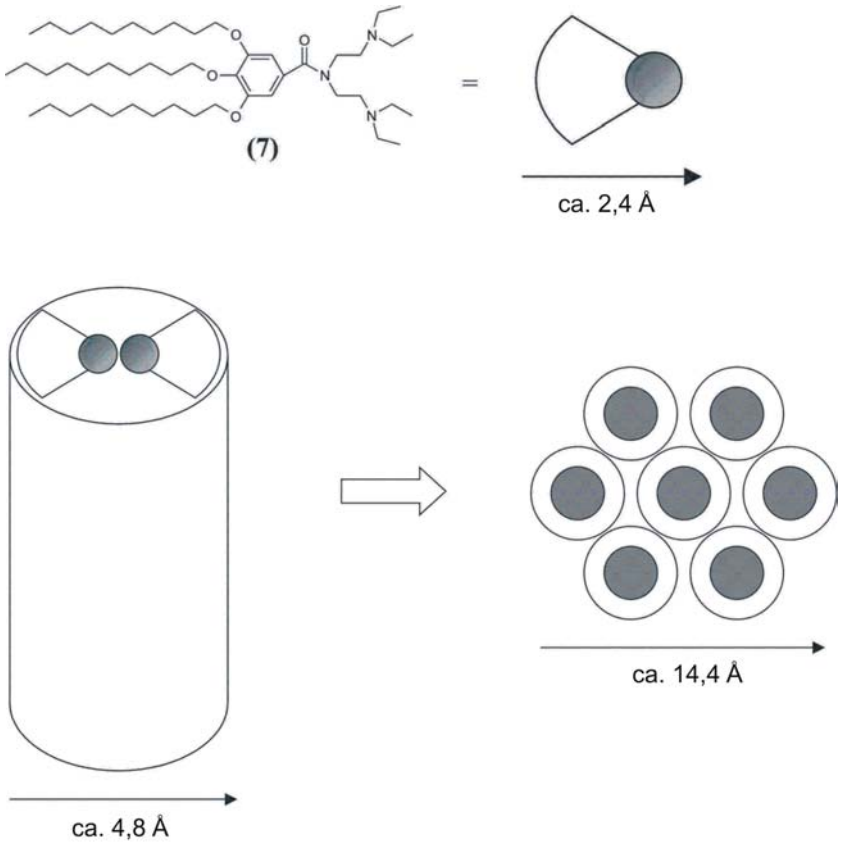


Abb. 41 Anordnungsmöglichkeit von Verbindung **(7)**

Auch bei dem Pyridinamid **(9)** lassen sich die stäbchenförmigen Aggregate mittels TEM visualisieren (Abb. 42). Die partielle Ausbildung blasenförmiger Gebilde ist auf die Strahlenempfindlichkeit der untersuchten Substanz zurückzuführen. Bei längerer Elektronenbestrahlung zersetzen sich die Aggregate und es ist keine Abbildung mehr möglich. Des weiteren lässt sich beobachten, dass die Aggregate mit über 500 nm im Vergleich zu **(7)** deutlich länger sind und auch untereinander verschiedene Längen und Breiten aufweisen. Inwieweit man diese Aussage quantifizieren kann ist noch umstritten, da dies auch auf die unter dem Elektronenstrahl einsetzende Zersetzung zurückzuführen sein könnte. Das EDX-Spektrum des Liganden **(9)** zeigt einen deutlich erhöhten Eisenwert, der weit über das oben beschriebene 1:1-Verhältnis von Eisen und Kobalt hinausgeht.

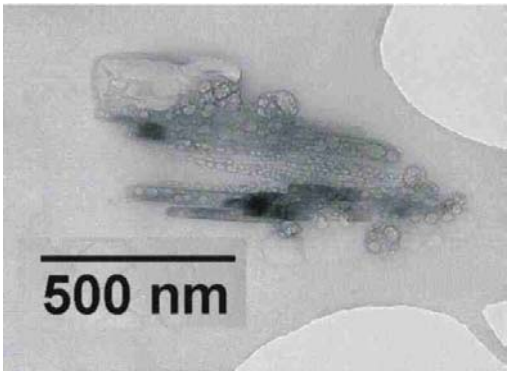


Abb. 42 TEM-Aufnahme von Verbindung **(9)**

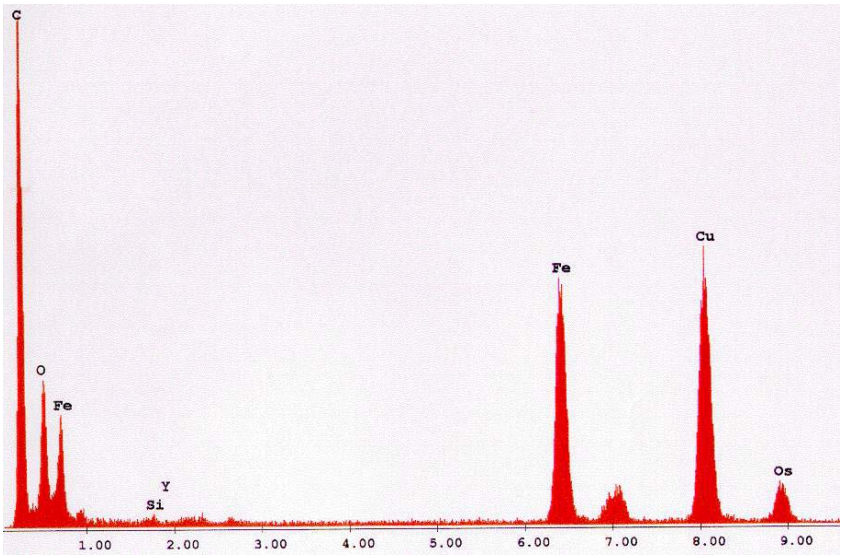


Abb. 43 EDX-Spektrum an den Aggregaten des Pyridinamid **(9)**

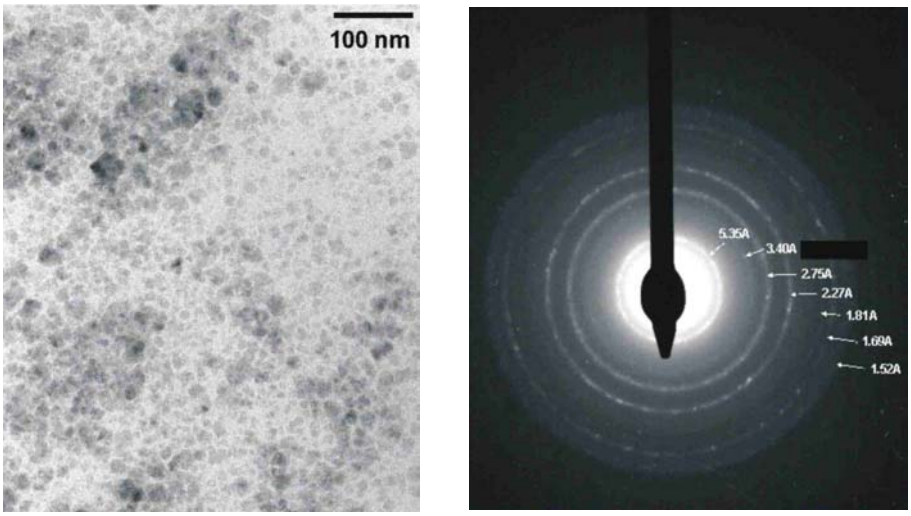
Auch für diesen Fall erscheint es somit wahrscheinlich, dass der Ligand allein, auch mit Hilfe der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, nicht in der Lage ist, sich in stäbchenförmigen Gebilden zu organisieren. Vielmehr wird eine Triebkraft wie die Komplexbildung, in diesem Fall mit Eisen, welches aus der apparativen Umgebung stammt, zur Selbstorganisation benötigt. Zu ähnlichen Erkenntnissen kommen *Klein Gebbink et al.*, welche die Aggregation von Amphiphilen mit Kronenethereinheiten untersuchten[115]. In wässriger Lösung formt der reine Ligand keine Struktureinheiten, die später auf der Oberfläche mittels TEM nachgewiesen werden können. Bei Verwendung des entsprechenden Kupferkomplexes lassen sich jedoch tubulare Strukturen visualisieren.

Es lässt sich an dieser Stelle nicht sagen, ob die eisenhaltigen Verunreinigungen aus Fe(II)- oder Fe(III)-Ionen bestehen. In Komplexverbindungen ist die oktaedrische Koordination in

beiden Fällen die am häufigsten angetroffene Anordnung. Betrachtet man nun die Pyridinamidverbindung **(9)**, so kann diese als bidentaler Ligand fungieren. Um das betreffende Metallion elektronisch abzusättigen sind somit intra- und intermolekulare Bindungen des Liganden zum Metallzentrum möglich. Diese Tatsache und die geometrischen Ausmaße der Verbindung **(9)** führen somit mit großer Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung stäbchenförmiger Aggregate.

Untersuchungen der Komplexe

Für den Kobaltkomplex **(13)** konnten keine stäbchenförmige Aggregate nachgewiesen werden. Stattdessen kristallisiert die Verbindung dreidimensional auf dem Kupfernetz aus (siehe Abb. 44**a**) und das dazugehörige Beugungsbild (siehe Abb. 44**b**) zeigt die für eine kristalline Substanz typischen Reflexe. Als Grund für das fehlende Aggregationsverhalten wird angesehen, dass der Kobaltkomplex **(13)** elektronisch abgesättigt ist und somit die Triebkraft zur Selbstorganisation in tubulare Strukturen fehlt. Das korrespondierende EDX-Spektrum weist Kobalt auf dem Probennetz eindeutig nach (siehe Abb. 45).



a **b**

Abb. 44 a) TEM-Aufnahme von Verbindung **(13)**, b) Beugungsbild

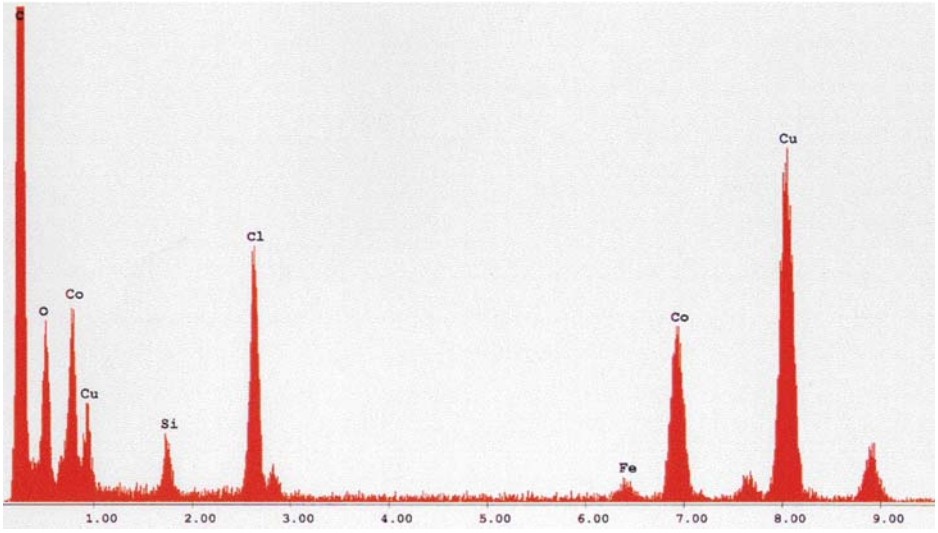


Abb. 45 EDX-Spektrum von Verbindung **(13)**

Der Kupferkomplex **(12)** wird aus einer 1:1 Mischung von Dichlormethan und Hexan abgeschieden. Auf dem Nickelnetz lassen sich vereinzelte stäbchenförmige Aggregate finden (siehe Abb. 46), allerdings nur wenige und nicht in der großen Anzahl wie im Falle von Verbindung **(7)**.

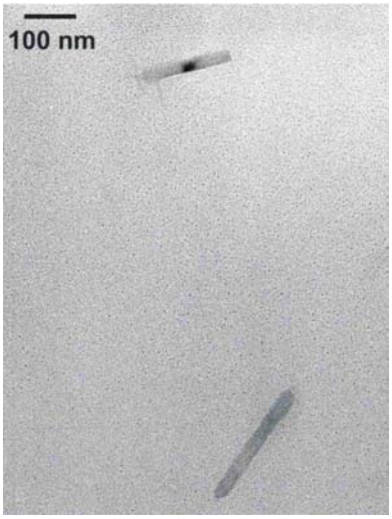


Abb. 46 TEM-Aufnahme von Verbindung **(12)**

Betrachtet man die Struktur des Komplexes **(12)**, so lässt sich vermuten, dass aufgrund der elektronenziehenden Amidgruppe der Verbindung, diese in Form eines 1:1-Komplexes elektronisch nicht abgesättigt ist. Durch Aggregation in tubulare Strukturen mit weiteren Molekülen besteht die Möglichkeit dies zu kompensieren. Die Breite der Aggregate bewegt sich im Rahmen von ca. 20 nm. Unter Einbeziehung der Kristallstrukturdaten des Cu(II)-

Vergleichkomplexes (siehe Abb. 24) und der Überlegungen zu Verbindung **(7)** (siehe s. 64) kommt man auch hier zu dem Schluss, dass keine einzelnen Aggregate, sondern vielmehr eine hexagonale Anordnung dieser visualisiert wird.

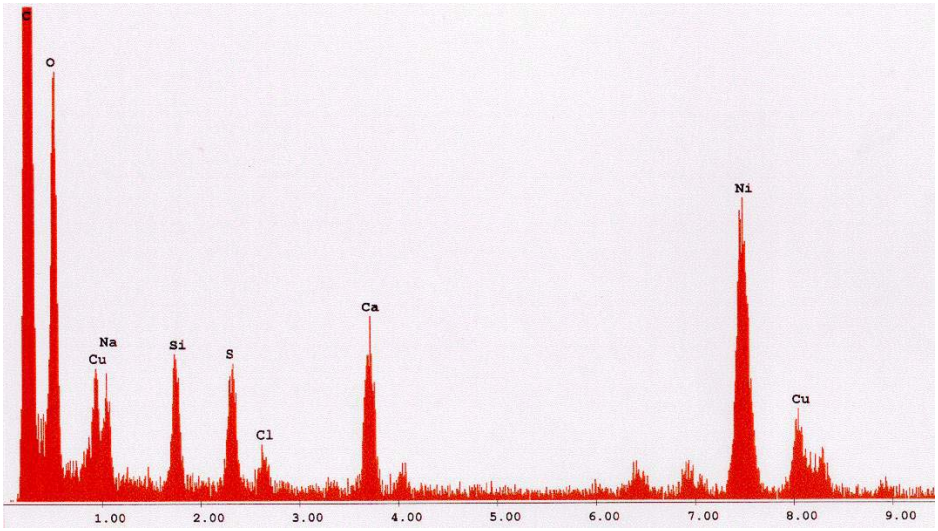


Abb. 47 EDX-Spektrum an den Stäbchen des Kupferkomplexes **(12)**

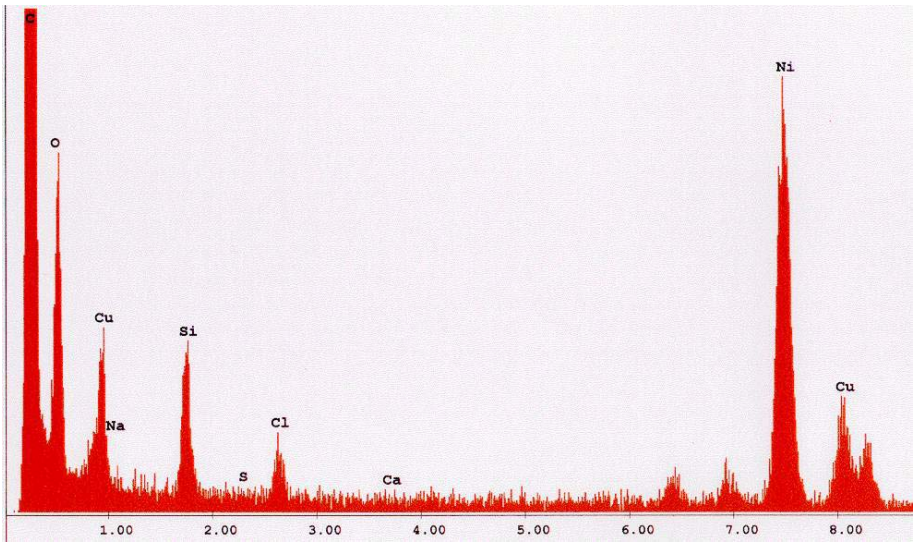


Abb. 48 EDX-Spektrum vom Untergrund

Vergleicht man das EDX-Spektrum des Untergrundes (Abb. 48), mit dem aufgenommen an den Aggregaten (Abb. 47), so lässt sich feststellen, dass zwar Kupfer in den Aggregaten aufzufinden ist, aber ebensoviel wie außerhalb auf dem gesamten Probennetz. Zersetzungs-reaktionen unter dem Elektronenstrahl könnten eine Ursache hierfür sein. Allerdings erklärt

dies nicht die zusätzlich in den Stäbchen gefundene große Menge an Calcium. Die Vermutung liegt daher nahe, dass Calciumionen für diesen Ligandentypus einen wesentlich besseren Komplexbildner darstellen wie z.B. Cu(II)-Ionen. Folglich stellt sich auch die Frage nach der Selektivität einer solchen Reaktion bezüglich des komplexierten Metalls. Um dies zu überprüfen wird eine spezielle Versuchsreihe konzipiert. Die Substanz **(7)** wird in Dichlormethan gelöst und mit verschiedenen Salzen ($CaCl_2$, $SrCl_2$, Ag_2CO_3, K_2SO_4) in unterstöchiometrischen Mengen versetzt. Würden definierte Komplexe eingesetzt, bestünde wie im Falle von **(13)** die Möglichkeit einer 3D-Kristallisation auf der Oberfläche des Kupfernetzes. Anschließend erfolgt die Untersuchung mittels TEM und EDX.

Mit einer definierten Zugabe von $CaCl_2$ wurde versucht, die Anzahl der Aggregate zu erhöhen, da es aus den bisherigen Ergebnisse so scheint, dass Calcium für die Komplexbildung favorisiert ist und so eine Aggregation gezielt herbeigeführt werden kann. Das Ergebnis fällt jedoch negativ aus. Die Anzahl der Aggregate kann nicht erhöht werden. Vereinzelt werden zwar stäbchenförmige Gebilde aufgefunden (siehe Abb. 49), welche Calcium, teilweise aber auch Kalium, enthalten. Kalium kann durch die Syntheseroute – es wurde als Trocknungsmittel in Form von K_2CO_3 verwendet (siehe Kap. 6.4.2) – eingeschleppt worden sein.

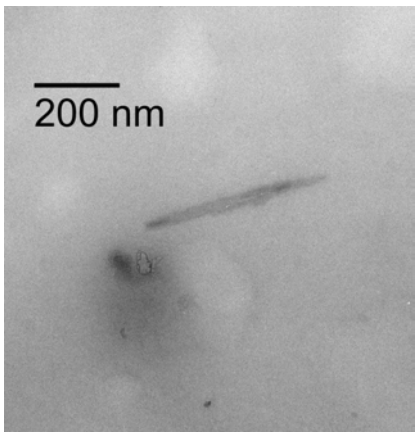


Abb. 49 TEM-Aufnahme von Verbindung **(7)** + $CaCl_2$

Auch durch Variation der Metalle von Kalium über Strontium zu Silber lässt sich kein Erfolg im Hinblick auf das gezielte Erhöhen der Aggregatanzahl verzeichnen. Der größte Teil der Probensubstanz liegt amorph auf dem netzartigen Untergrund. Die EDX-Spektren machen deutlich, dass man scheinbar nicht, wie anfänglich angenommen, von einer Selektivität der Liganden im Bezug auf das komplexierende Metallzentrum reden kann. So werden unter Verwendung von $SrCl_2$ Aggregate gefunden, die Natrium und Aluminium enthalten (siehe Abb. 50, Abb. 51).

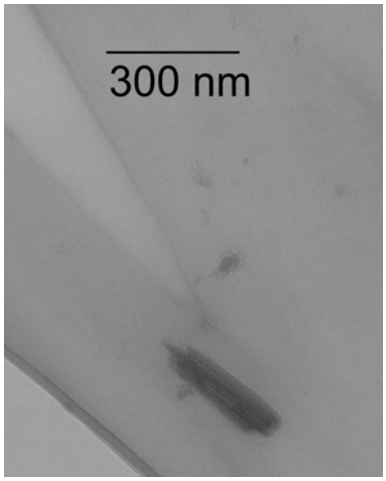


Abb. 50 TEM-Aufnahme von Verbindung **(7)** + $SrCl_2$

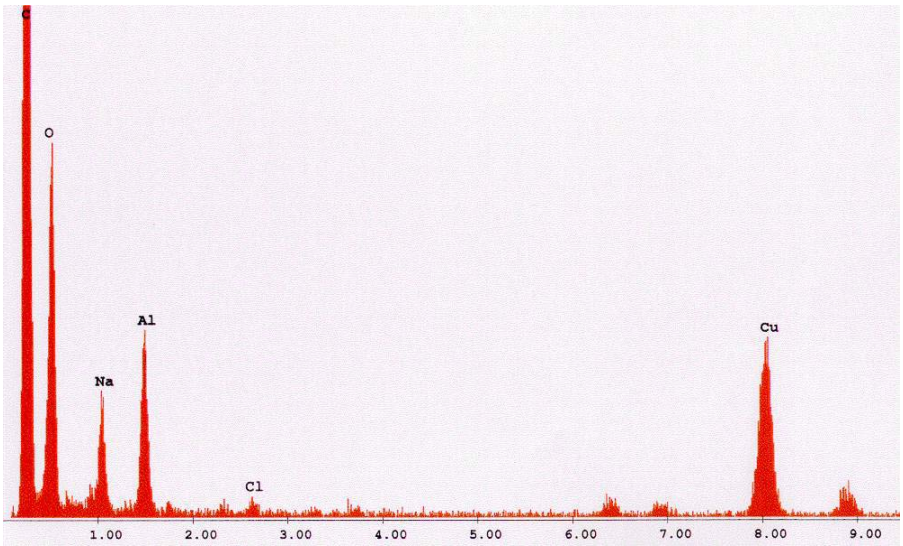


Abb. 51 EDX-Spektrum an den Stäbchen der Verbindung **(7)** + $SrCl_2$

5.1.4 Zusammenfassung der TEM und EDX Ergebnisse

Mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen ist es möglich die entstandenen selbstorganisierten Aggregate zu visualisieren. Die Strahlenbeständigkeit der Proben ist hierbei der limitierende Faktor und mit ein Grund, warum nicht von allen aufgeführten Verbindungen eine TEM-Aufnahme der Organisationen erhalten werden konnte. In den illustrierten Beispielen besitzen die tubularen Strukturen im Schnitt eine Länge von 100 – 400 nm und eine Breite von 10 – 60 nm. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen aus den Lichstreuexperimenten. Die Länge der Aggregate bewegte sich dort zwischen 100 – 600 nm. Im Falle der Liganden wurden die Verbindungen **(7)** und **(9)** näher untersucht. Es zeigt sich, dass nicht einzelne Aggregate abgebildet werden, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit hexagonale Anordnungen dieser (siehe Abb. 41). Der Versuch eine Wachstumskontrolle über die selbstorganisierten Strukturen durch Variation des Metallzentrums zu erzielen, führte im Falle von Verbindung **(7)** zu keinem positivem Ergebnis. Bei den Komplexen wird exemplarisch auf Unterschiede in den experimentellen Ergebnissen von Verbindung **(12)** und **(13)** eingegangen. Letztere kristallisiert, da elektronisch abgesättigt, dreidimensional auf der Netzoberfläche aus. Dagegen konnten stäbchenförmige Aggregate von **(12)** aufgefunden werden. Hier scheint versucht zu werden den Effekt der elektronenziehenden Amidgruppe über die Aggregation der Moleküle untereinander zu kompensieren. Ein perfektes „tuning“ sowohl des Ligandengerüsts als auch des Metallzentrums ist somit wahrscheinlich vonnöten, um eine Wachstumskontrolle der organisierten Strukturen zu ermöglichen.

5.2 AFM Untersuchungen

5.2.1 Allgemeine Bemerkungen[116]

Seit ihrer Erfindung im Jahre 1986 zählt die Rasterkraftmikroskopie zu einer Standardmethode im Bereich der Rastersondenmikroskopie, mit deren Hilfe atomare Auflösungen erreicht werden können[117]. Diese Methode zählt zu einer Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM), welche im Jahr 1982 von *Binning* und *Rohrer* entwickelt wurde[118]. Das Messprinzip der Rastersondenmikroskopie ist bei aller Entwicklung im Prinzip immer das gleiche geblieben. Eine Sonde bewegt sich über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe, wobei an jeder Stelle eine Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche stattfindet, die detektiert und anschließend mittels Bildverarbeitung visualisiert werden kann. Beispielsweise ist es möglich durch Konstanthalten des Tunnelstroms und gleichzeitiger Ermittlung der Sondenposition ein topographisches Bild der Oberfläche zu erhalten. Im Falle der Kraftmikroskopie spielt, wie der Name impliziert, die Kraft zwischen Sonde und Probenoberfläche die entscheidende Rolle. Bei den verwendeten Sonden handelt es sich vorwiegend um Silizium- oder Siliziumnitridspitzen, mit einem Durchmesser von ca. 5 - 20 nm. Diese Spitzen sind auf dem sog. „Cantilever“, einem kleinen, flexibeln Balken befestigt (siehe Abb. 52).

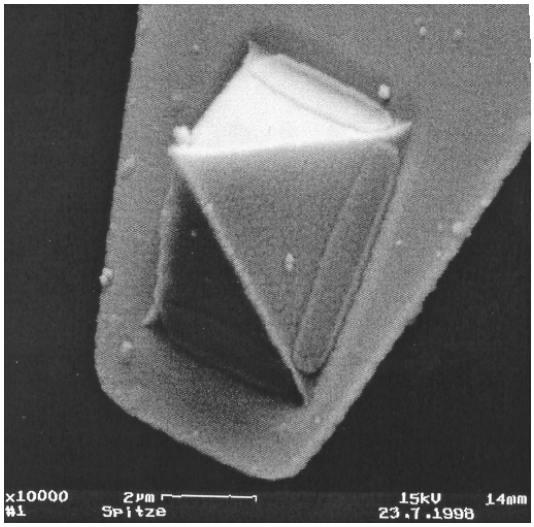


Abb. 52 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Cantilevers mit Spitze[116]

AFM-Abbildungen von einzelnen Molekülen sind in vielen Bereichen mittlerweile eine Routineprozedur, z.B. in der topographischen Analyse der DNA[119,120]. Ebenso wurden Komplexe von Nukleinsäuren mit Proteinen, i.e. selbstorganisierende Viruspartikel, auf Oberflächen visualisiert[121].

5.2.2 Das Meßprinzip[116]

Die Kraft, die zwischen Probenoberfläche und Spitze beim Rasterkraftmikroskop wirkt, lässt sich in Relation bringen mit dem Verbiegen des Balkens während der Messung. Bei den ersten Kraftmikroskopen wurde zur Detektion der Tunnelstrom zwischen der AFM-Spitze und einer sich darüber befindlichen Tunnelspitze verwendet[117]. Die heute gebräulichen Geräte basieren auf dem sog. Lichtzeigerprinzip[122]. Hier erfolgt die Detektion mittels eines, auf der Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahls (siehe Abb. 53), der von dieser Stelle aus auf eine Viersegmentphotodiode reflektiert wird. Befindet sich die Spitze nicht in direktem Kontakt mit der Probe, so fällt der Laserfleck in die Mitte der Diode, so dass die gemessene Spannung in allen vier Segmenten der Diode gleich groß ist. Wird der Cantilever aufgrund des Probenkontakts gebogen, so ermöglicht die Messung der Differenzspannung A – B Rückschlüsse auf die Normalkraft zwischen Probe und Spitze. Der Laserfleck wandert in diesem Fall auf der Diode nach oben oder unten.

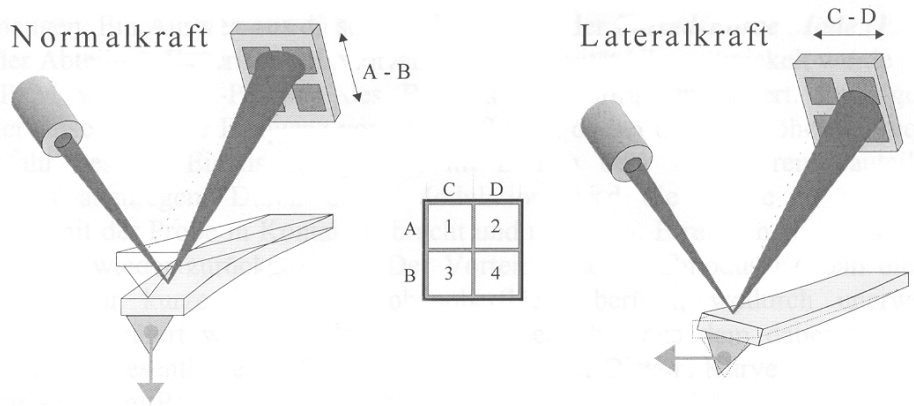


Abb. 53 Das Lichtzeigerprinzip

Während eines Scanvorgangs kann diese Differenzspannung durch einen Regelkreis konstant gehalten werden. Die Spannung, die dafür von Nöten ist, wird zur Darstellung der Topographie der Oberfläche verwendet. Das Differenzsignal C – D entsteht z.B. bei der Torsion des Cantilevers bei Reibungsmessungen. Dies liefert Informationen über die Lateralkräfte, die während einer Messung auftreten.

Um neben den topographischen noch weitere Informationen über die Probenoberfläche zu erhalten, stehen verschiedene andere Messmodi zur Verfügung. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, wodurch die Balkentorsion die Hauptinformationen zu dieser Probe liefert. Im Tapping-Mode wird der Cantilever in seiner Resonanzfrequenz zu Eigenschwingungen mit großer Amplitude angeregt. Neben der Topographie erhält man so zusätzliche Informationen zur Phasenverschiebung der Eigenschwingung in Kontakt mit der Probe. Auch sind Informationen zur Steifigkeit und Adhäsionskräften aus Kraft-Distanzkurven[123] erhältlich. Dieser Messmethodus ist allerdings beschränkt auf einzelne Punkte oder Linien auf einer Oberfläche und liefert eine enorme Anzahl von Messdaten. Eine Alternativmethode hierzu ist der an der Universität Ulm, Abteilung Experimentelle Physik, entwickelte Pulsed-Force-Mode[124].
Die im folgenden erläuterten Versuche werden ausschließlich im Tapping-Mode durchgeführt.

5.2.3 Probenvorbereitung und experimentelle Durchführung

Die eigentliche Herausforderung bei AFM-Messungen stellt die Probenvorbereitung dar. Ein intensives Studium der Substanzeigenschaften ist nötig, um die optimalen Rahmenbedingungen für aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die wichtigste Rolle spielt hierbei die Wahl der Oberflächenart. Die in der Literatur[125] häufig beschriebene Verwendung von Graphit ist für die in dieser Arbeit beschriebenen Systeme nicht brauchbar, da es nicht möglich ist, einen ununterbrochenen Probenfilm auf dieser Oberfläche abzuscheiden. Stattdessen erweisen sich Goldoberflächen und silylierte Siliziumwaver als geeigneter. Als Lösungsmittel wird Toluol wegen seines relativ hohen Dampfdruckes gewählt. Je nach aufgeführter Möglichkeit zur Probenvorbereitung wird eine Konzentration von 0,1 bis 1 mg/ml verwendet. Zum einen kann man die Lösung direkt als Tropfen auf die Oberfläche

aufbringen, wobei nach Evaporation des Lösungsmittels eine relativ dicke Probenschicht erhalten wird. Zum anderen besteht eine gängige Methode darin, die Oberfläche in die Probenlösung einzutauchen und die nach der Entfernung des Lösungsmittels entstehende, dünne Schicht zu analysieren. Eine gleichmäßig dünne und reproduzierbare Oberfläche lässt sich mittels Spincoating erzielen. Für die hier beschriebenen Substanzen erweist sich dies als Methode der Wahl. Die Messungen erfolgten nach 12 h Probenbehandlung im Vakuum bei 70 ºC.

5.2.4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

AFM-Untersuchung der Liganden

In Abb. 54 wird das Topographiebild von Verbindung **(7)** dargestellt. Deutlich zu erkennen sind eine Vielzahl von länglichen Aggregaten, welche in mehreren Schichten übereinander liegen, erkennbar durch den Hell-Dunkel-Kontrast in der AFM-Aufnahme. Helle Bereiche liegen höher von der Oberfläche aus gesehen, die dunkeln entsprechend niedriger.

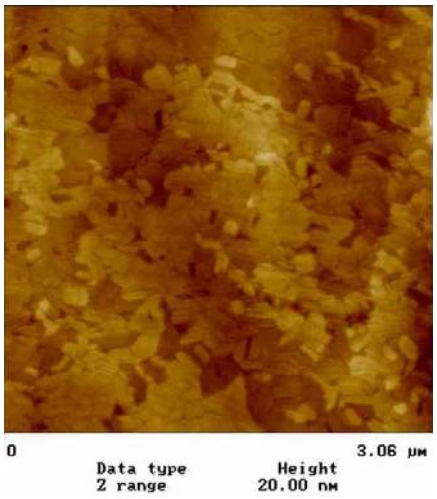


Abb. 54 Topographiebild des Liganden **(7)**[126]

Aus der Sektionsanalyse diesen Bildes ergeben sich Größenordnungen der Aggregate im Bereich von 100 bis 200 nm (Abb. 55). Vergleicht man dies mit den Längenangaben, die aus den Lichtstreuexperimenten und den TEM-Aufnahmen gewonnen werden konnten, nämlich 630 nm und ca. 80 nm (siehe Tab. 8, Kap. 5.1.3), so stellt man fest, dass sie im gleichen Größenordnungsbereich liegen.

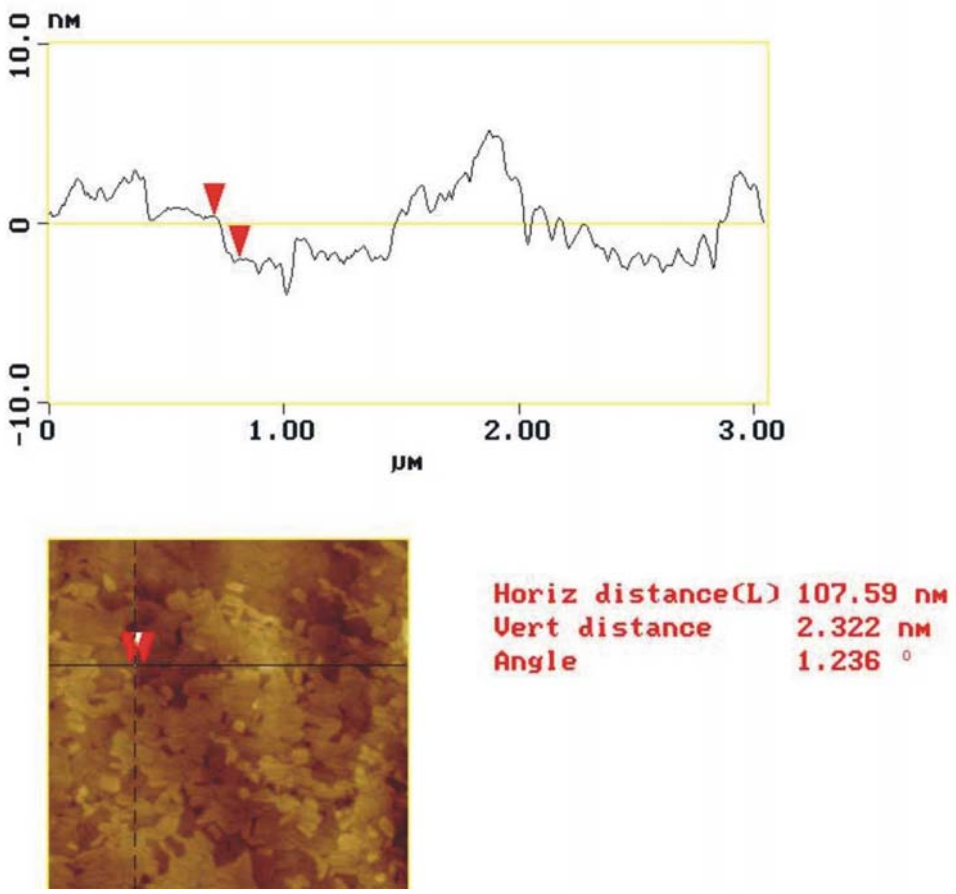


Abb. 55 Sektionsanalyse des Bildes aus Abb. 54

Das Topographiebild der reduzierten Verbindung **(9)** zeigt ebenfalls Agglomerate, die sich jedoch wesentlich besser über die Oberfläche verteilt haben (Abb. 56). Eine dünnere Probenschicht bietet den Vorteil sich mittels AFM besser untersuchen zu lassen. Misst man die Länge dieser selbstorganisierten Strukturen aus, so werden Werte im Bereich von 80 - 100 nm gefunden. Verglichen mit den ca. 100 nm aus der statischen Lichtstreuung liefert dies eine gute Übereinstimmung. Die Einstellung der Umdrehungszahl beim Spincoating gibt einem die Möglichkeit Proben mit den unterschiedlichsten Schichtdicken zu erhalten. Eine zu hoch gewählte Umdrehungszahl kann jedoch auch dazu führen, dass kein Probenmaterial auf der Oberfläche zurückbleibt.

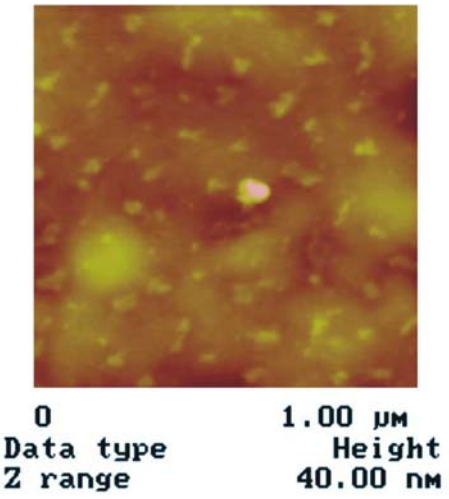


Abb. 56 Topographiebild des Liganden **(9)**

Im Falle von Verbindung **(5)** werden je nach Probenvorbereitung und Oberfläche unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Abb. 57 zeigt eine netzartige Struktur, die nach Aufbringen der zu untersuchenden Lösung auf einen silylierten Siliziumwaver erhalten wird. Bei den kugelförmigen Gebilden handelt es sich wahrscheinlich um Agglomerate, entstanden durch eine zu hohe Probenkonzentration.

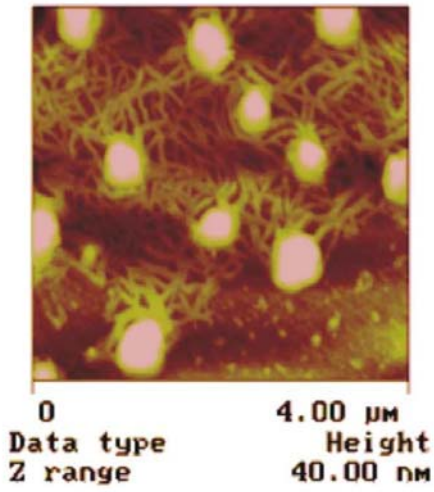


Abb. 57 Topographiebild des Liganden **(5)** auf einem Si-Waver

Von *Fuhrhop et al*. sind vergleichbare Strukturen, die sich aus einer wässrigen Lösung von Cetyltrimethylammoniumbromid in der Anwesenheit von äquimolaren Mengen Salicylsäure ausbilden, beschrieben worden[29]. In diesem Fall besteht das Netzwerk (siehe Abb. 58) aus Strukturen mit einem Durchmesser von 12 nm, was etwa drei molekularen Doppelschichten entspricht. Des weiteren wird eine Abhängigkeit der Strukturbildung von der Art des Gegenions beschrieben.

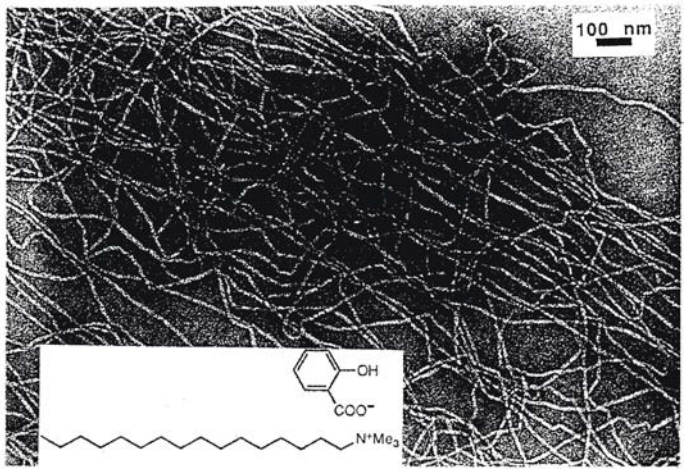


Abb. 58 Fadenbildung von Cetyltrimethylammoniumbromid mit Salicylsäure als Gegenion[127]

Auch in dem hier beschriebenen Fall zeigt die Sektionsanalyse (Abb. 59), dass über das gesamte Netzwerk ein nahezu identischer Durchmesser von ca. 60 nm der Fäden gefunden wird. Dies würde unter Zuhilfenahme der Daten aus der geometrischen Abschätzung der Moleküldimensionen[131] für diese Verbindung in etwa einer molekularen Doppelschicht, über Wasserstoffbrücken gebunden, entsprechen. Es war jedoch nicht möglich, etwa durch Verringern der Konzentration oder auch durch Erhöhung der Umdrehungszahl beim Spincoating, einzelne dieser Strukturen, zwecks einer besseren Analyse, zu isolieren.

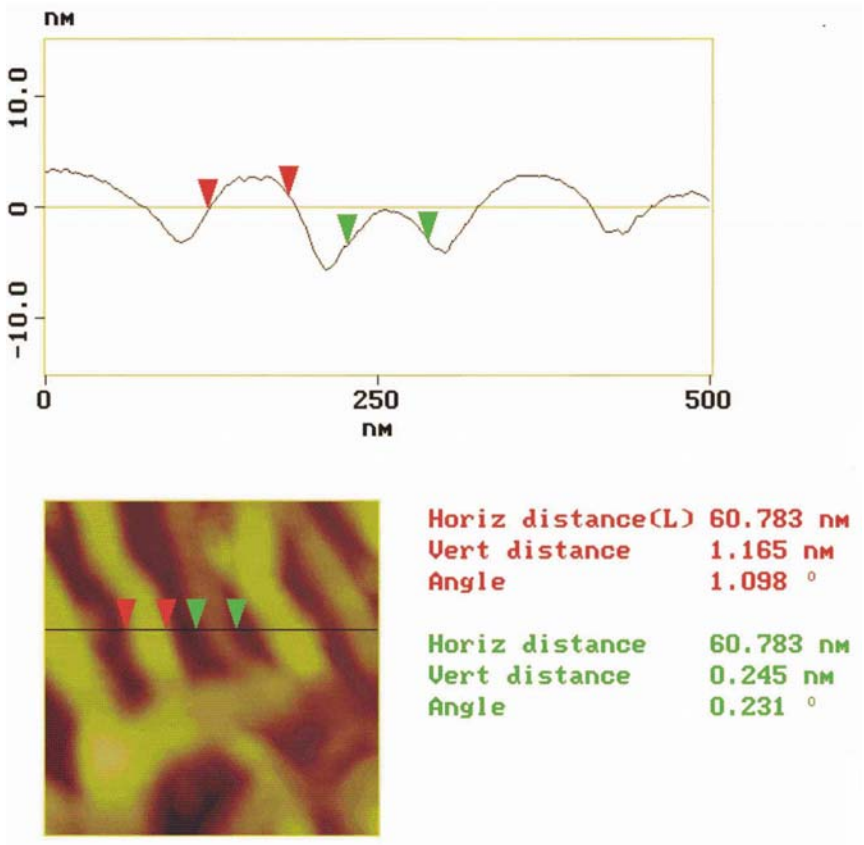


Abb. 59 Sektionsanalyse der Aufnahme aus Abb. 57

Eine völlig andere Anordnung ergibt sich jedoch bei der Verwendung einer Goldoberfläche. Dort lassen sich verdrillte, nadelförmige Gebilde visualisieren. Ungewöhnlich ist hierbei, dass die Strukturen augenscheinlich einen helikalen Twist aufweisen.

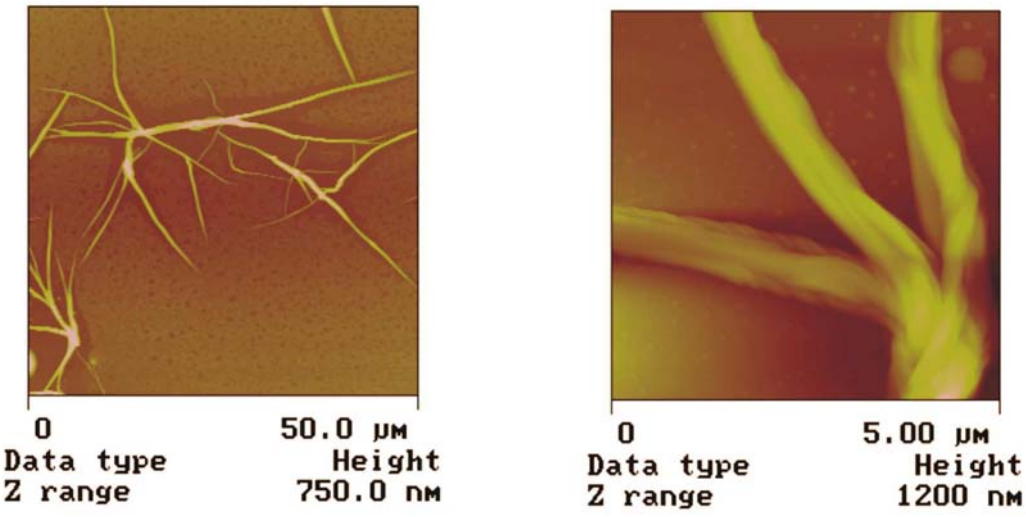


Abb. 60 Topographiebild des Liganden **(5)** aufgebracht auf eine Goldoberfläche

Beschrieben wurden solche helikalen, fadenförmige Strukturen hauptsächlich für chirale Moleküle, wie z.B. 12-Hydroxyoctadecansäure[128]. Für das (R)- und (S)-Enantiomer lassen sich Formationen auffinden, ähnlich denen in Abb. 60. Das (R)-Enantiomer bildet eine linksgedrehte und das (S)-Enantiomer eine rechtsgedrehte Helix aus, während das racemische Gemisch keinerlei helikale Objekte aufweist. Auch *Zhang et al*. beschreiben das Zustandekommen analoger Gebilde für die chirale N-Stearoyl-L-glutaminsäure[129]. Diese resultieren letztendlich über Wasserstoffbrückenbindungen und manifestieren sich in der Ausbildung helikaler Fäden (Abb. 61).

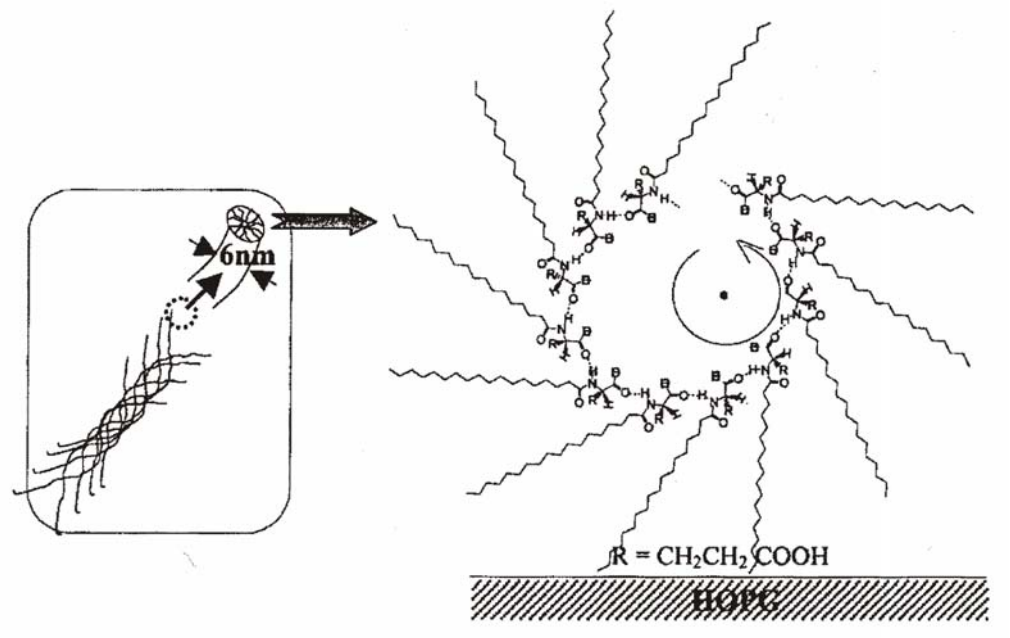


Abb. 61 Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung in helikale, fadenartige Strukturen

Viele dieser Fäden lagern sich schließlich zusammen und formen größere helikale Aggregate. Wird ein Tropfen der Lösung auf eine HOPG-Oberfläche aufgebracht, so legen sich die hydrophoben Alkylketten der Aggregate auf die Oberfläche nieder. Abb. 62 veranschaulicht die unterschiedlichen Ergebnisse beim Aufbringen eines Probentropfens auf eine hydrophobe bzw. hydrophile Oberfläche.

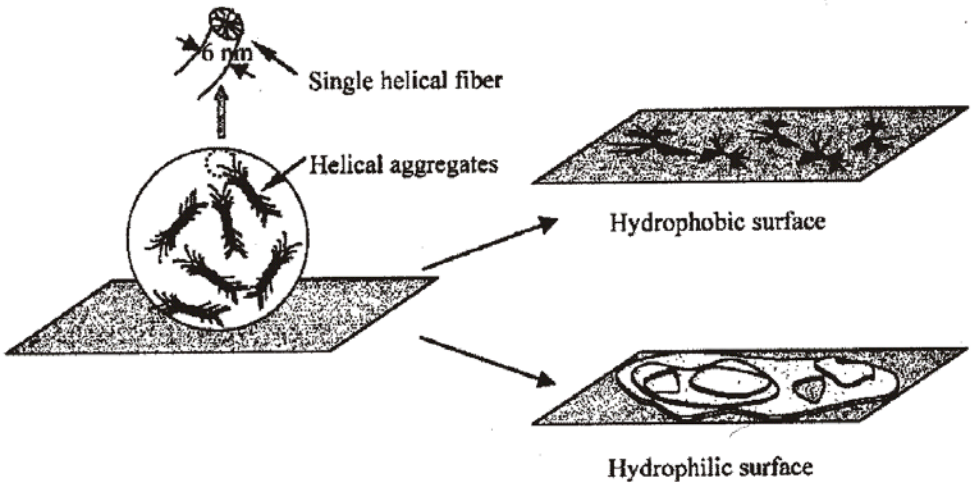


Abb. 62 Der Organisationsprozess helikaler Aggregate auf hydrophobe und hydrophile Oberflächen

Die Frage, wie eine achirale Substanz solche helikalen Strukturen ausbildet, bleibt an dieser Stelle offen. Fest steht, dass sich die abgebildeten Aggregate reproduzieren lassen und die Vermutung einer spezifischen Wechselwirkung mit der Goldoberfläche liegt daher nahe.

AFM-Untersuchung des Komplexes (12)

Die oben beschriebenen Möglichkeiten zur Probenvorbereitung sind im Falle des Kupferkomplex **(12)** erfolglos geblieben und daher wird von dieser Verbindung auch das Nickelnetz der TEM-Probe untersucht. Dies erweist sich jedoch als äußerst diffizil, da man für die AFM-Messungen den Cantilever genau auf einem der dünnen Nickelstege des Probennetzes positionieren muss. Auf dem Topographiebild von **(12)** sind einzelne Aggregate mit einem Durchmesser von ca. 100 nm dargestellt (Abb. 63). Sie sind deutlich größer als die entsprechenden selbstorganisierten Strukturen von Verbindung **(7)** und **(9)**. Ebenso ist zu erkennen, dass die Längen der Agglomerate stark variieren. Zu beachten bleibt dabei aber, dass es sich um eine TEM-Probe handelt, d.h. zum einen könnten einzelne Bereiche durch die eingesetzte Röntgenstrahlung, bei den zuvor stattgefundenen Messungen, zerstört worden sein, zum anderen dürfen Wechselwirkungen mit der Nickeloberfläche nicht außer acht gelassen werden.

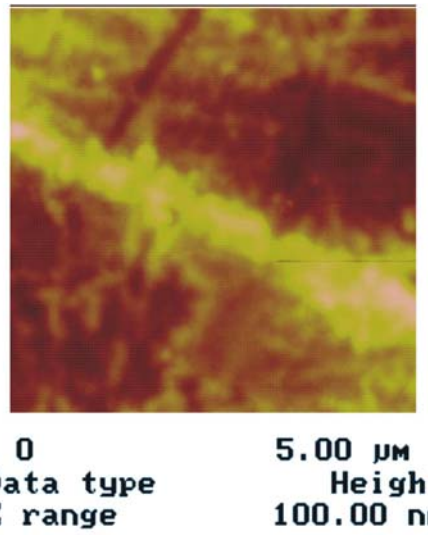


Abb. 63 Topographiebild des Kupferkomplexes **(12)** auf einer Ni-Oberfläche

Da die TEM-Aufnahmen soweit wie möglich an extrem dünnen Bereichen der Proben zwischen den Stegen des Nickelnetzes aufgenommen wurden, kann dort keine Wechselwirkung mit der Oberfläche stattgefunden haben. In der Annahme, dass diese Wechselwirkungen eine Art Überstruktur injizieren, ließe sich somit der um das 5-fache größere Durchmesser der Aggregate des Kupferkomplexes **(12)**, visualisiert durch AFM, erklären (vgl. Abb. 46).

5.2.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Kraftmikroskopie konnte exemplarisch die Selbstorganisation der Liganden **(5)**, **(7)** und **(9)** visualisiert werden. Die Amide **(7)** und **(9)** aggregieren zu länglichen Strukturen im Bereich von 80 – 200 nm. Die Werte können somit die Ergebnisse aus Lichtstreuung und TEM für diese Substanzen manifestieren. Das Bisamid **(5)** zeigt je nach Probenvorbereitung unterschiedliche Arten der Aggregation. Auf einem silylierten Si-Waver aufgebracht, wird eine netzartige Struktur abgebildet, die Ähnlichkeit aufweist mit den Gebilden des Cetyltrimethylammoniumbromids und der Salicylsäure, abgeschieden aus wässriger Lösung[127]. Wählt man hingegen eine Goldoberfläche als Untergrund, so lassen sich verdrillte, nadelförmige Gebilde illustrieren. Dieses Phänomen ist bereits für einige chirale Verbindungen in der Literatur beschrieben worden[128,129]. Der Grund für diese unterschiedlichen Formen liegt in der

Beschaffenheit der Oberfläche. Minimale Unterschiede in der Polarität reichen hier aus, um zu den verschiedensten Abbildungen ein und derselben Substanz zu gelangen.

Von den synthetisierten Komplexen wurde exemplarisch die Kupferverbindung **(12)** abgebildet. Es werden Strukturen im Bereich von 100 nm Länge gefunden.

Die AFM-Methode erweist sich zur Abbildung von selbstorganisierten Strukturen als äußerst anspruchsvoll. Dabei ist die Abstimmung der Parameter, wie Art der Probenvorbereitung, Wahl der Oberfläche und des Lösungsmittels, sehr wichtig. Die unterschiedlichen Ergebnisse für Verbindung **(5)** (siehe Abb. 57, Abb. 60) weisen bereits darauf hin, dass man mittels Kraftmikroskopie neben der Visualisierung der Aggregate auch die Möglichkeit hat, deren Bildung, beispielsweise durch Verwendung unterschiedlicher Oberflächen, zu steuern. In zukünftigen Experimenten sollte u.a. darauf hingearbeitet werden, diese äußeren Einflüsse weiter zu optimieren, um die Möglichkeit der Wachstums- bzw. Bildungskontrolle besser nutzen zu können.

5.3 Ausblick

Die Visualisierung von selbstorganisierenden Systemen stellt ein eindrucksvolles Gebiet im Bereich der supramolekularen Chemie dar. Die Vielzahl der Methoden, wie z.B. AFM und TEM sind längs noch nicht ausgeschöpft und bieten eine gute Basis für zukünftige wissenschaftliche Arbeiten auf diesem Feld.

Hier soll nun noch kurz auf eine weitere Methode eingegangen werden, welche die bildhafte Darstellung von Aggregaten ermöglicht: die Rastertunnelmikroskopie (STM). Die zugrunde liegende Messgröße ist, wie der Name schon impliziert, der quantenmechanische Tunnelstrom[100], der zwischen Probe oder Oberfläche und Messspitze fließt. *Percec et al.* veröffentlichten im Jahr 2000 z.B. STM-Aufnahmen von 3,4,5-Tris[(dodecyloxy)-p-benzyloxy]benzoesäure (siehe Abb. 64)[130]. Die geordnete Struktur des adsorbierten Moleküls wird erklärt durch die spezifische Wechselwirkung der Alkylsubstituenten mit der HOPG-Oberfläche und der Anzahl der Substituenten als solches. Sind diese zu zahlreich, d.h. die Alkylketten zu dicht gepackt, wird eine gleichmäßige Absorption auf der Oberfläche verhindert.

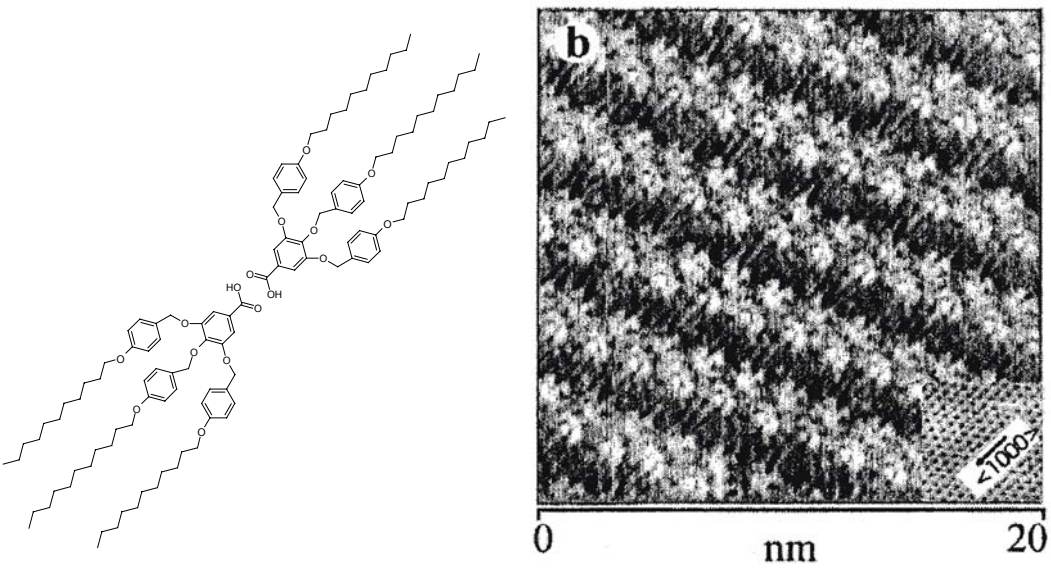
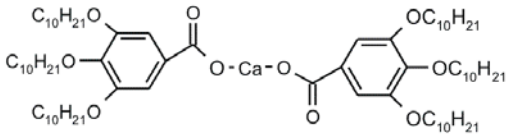


Abb. 64 Hochaufgelöste STM-Aufnahme von 3,4,5-Tris[(dodecyloxy)-p-benzyloxy]-benzoesäure; rechts unten Abbildung des Graphitgitters, erhalten bei höheren Messströmen

Das definierte Einbringen von Metallen in solche Strukturen ist ein erklärtes Ziel der derzeitigen Forschung, da Eigenschaften dieser, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, immer einen interessanten Ansatz für Applikationen bieten. Wäre es nun möglich, gezielt geordnet Metallverbindungen auf eine Oberfläche zu bringen, durch entsprechende chemische Reaktionen, z.B. Reduktion der Metalle, anschließendes Entfernen der Ligandenhülle, so hätte man den ersten Schritt in Richtung definierter, molekularer Drähte getan.

Erste STM-Untersuchungen des Ca-Komplexes **(16)** führen zu einem vielversprechenden Ergebnis. Es kann gezeigt werden, dass eine regelmäßige Anordnung vorliegt (Abb. 65). Dabei wird zunächst eine Abschätzung der Größenverhältnisse von Verbindung **(16)** durchgeführt[131]. Die hellen Bereiche im STM-Bild illustrieren hierbei Stellen hoher Elektronendichte und entsprechen somit den Aromateneinheiten des Komplexes. Die Entfernung zweier solcher hellen Punkte lässt sich aus dem Experiment mit ca. 20 Å bestimmen und korrespondiert mit dem erhaltenen Wert aus der geometrischen Abschätzung, abzüglich der Alkylketten. Diese sind in Form dünner Linien zwischen den hellen Bereichen im STM-Bild zu erkennen.



(16)

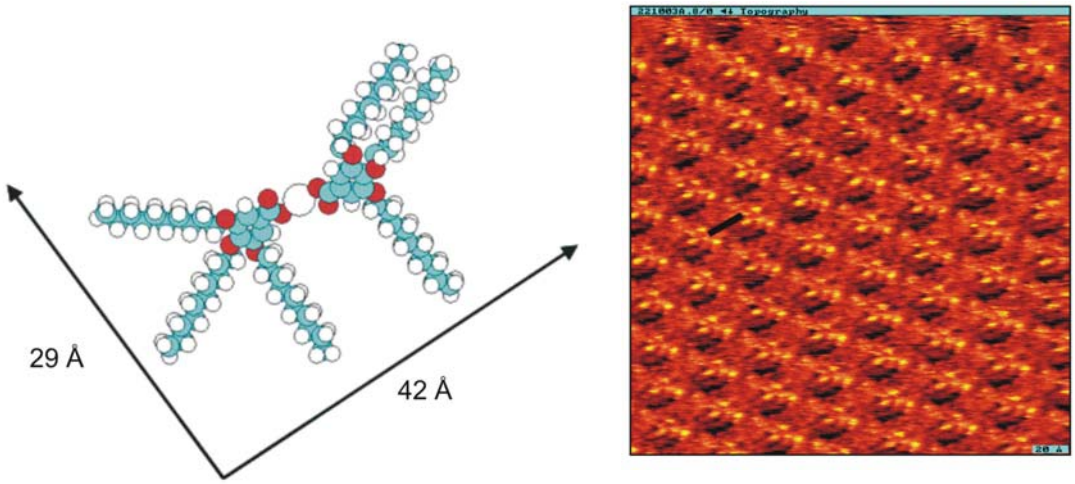


Abb. 65 Geometrische Abschätzung[131] des Ca-Komplexes **(16)** und dazugehörige STM-Aufnahme

Somit wurde eine Verbindungsklasse gefunden, welche sich durch gezielte Variation, z.B. der Alkylkettenlänge, der Kopfgruppe und hier im besonderen des Metalls, leicht modifizieren lässt. Die in einem ersten Experiment visualisierte regelmäßige Anordnung des Calciumkomplexes **(16)** stellt eine Grundvoraussetzung auf dem Weg zu definierten, molekularen Drähten dar.

6

Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Versuche mit metallorganischen bzw. luft- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Argonatmosphäre mit Hilfe von Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Die zu synthetischen Zwecken verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Bei den Lösungsmitteln, die zur Aufbewahrung und auch zur Herstellung der analytischen Proben für TEM, AFM und Lichtstreuung verwendet wurden, handelt es sich um LiChrosolv-Qualität der Firma Merck. Des weiteren fanden von der Firma Merck Ethyl-3,4,5-trihydroxybenzoat, Kaliumiodid und Cyclohexanon Verwendung. 1-Bromdecan, $[Ni(CH_3CO_2)_2]$ x 4 H_20, $[Mg(CH_3CO_2)_2]$ x 4 H_20 wurden von der Firma Fluka bezogen und $[Rh(CH_3CO_2)_2]_2$, CaO von der Firma Aldrich. Diese Chemikalien fanden Einsatz ohne vorherige Reinigung. Die Darstellung von 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester,[132] 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure[40], (3,4,5-Tridecyloxyphenyl)methanol[133] und N, N'-Ethan-1,2-diyl-bis(3,4,5-tridecyloxybenzamid)[44] erfolgte wie in der Literatur beschrieben.

6.2 Spektroskopische und analytische Methoden

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme von Kernresonanzspektren erfolgte an einem DRX 400 Gerät der Fa. Bruker. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die angegebenen chemischen

Verschiebungen beziehen sich auf die δ-Skala. Für die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren dienten die Signale der deuterierten Lösungsmittel bezogen auf TMS als Standard.

^{1}H-NMR:	$CDCl_3$ (7.24 ppm)
^{13}C-NMR:	$CDCl_3$ (77.00 ppm)

Die Kernresonanzsignale wurden durch folgende Abkürzungen beschrieben:
s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett m = Multiplett, br = breites Resonanzsignal.

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 113 v der Fa. Bruker aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr- (bis 400 cm^{-1}), KI- (bis 250 cm^{-1}) oder CsI-Preßlinge (bis 100 cm^{-1}) vermessen. Form und Intensität der Banden wurden wie folgt beschrieben:

w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad.

Massenspektrometrie (MS)

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch ein Finnigan MAT, TSQ 7000 (FAB), ein Bruker Daltonics Reflex III (MALDI) und ein Finnigan SSQ 7000 (CI: CH_4; EI: 70 eV). Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es wurden nur die für die Auswertung wichtigen Fragmente angegeben.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Proben wurden an einem Gerät der Fa. Philips vermessen. Dabei handelt es sich um ein CM-20 Super-Twin (200kV) Gerät mit eingebautem EDX.

Atomare Kraftfeldmikroskopie (AFM)

Zur Untersuchung des Oberflächenverhaltens mittel AFM wurde ein Gerät der Firma Digital Instruments (Dimension 3100, Nanoscop IIIa) verwendet.

Elementaranalyse (C, H, N)

Die Elementaranalysen wurden auf einem Vario EL Elementar Gerät im mikroanalytischem Labor der Universität Ulm durchgeführt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden durch ein Gerät der Fa. Büchi des Typs B-540 bestimmt. Die Abgaben erfolgen ohne Thermometerkorrektur. Zersetzungspunkte wurden zum Teil auch mit Hilfe eines Perkin Elmer TGS-2 bestimmt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Durchführung von Röntgenstrukturmessungen erfolgte an einem STOE IPDS Diffraktometer unter Benützung einer MoK_{α} Quelle (Graphitmonochromator).

Brechungsindexinkrement (dn/dc) und Lichtstreuung

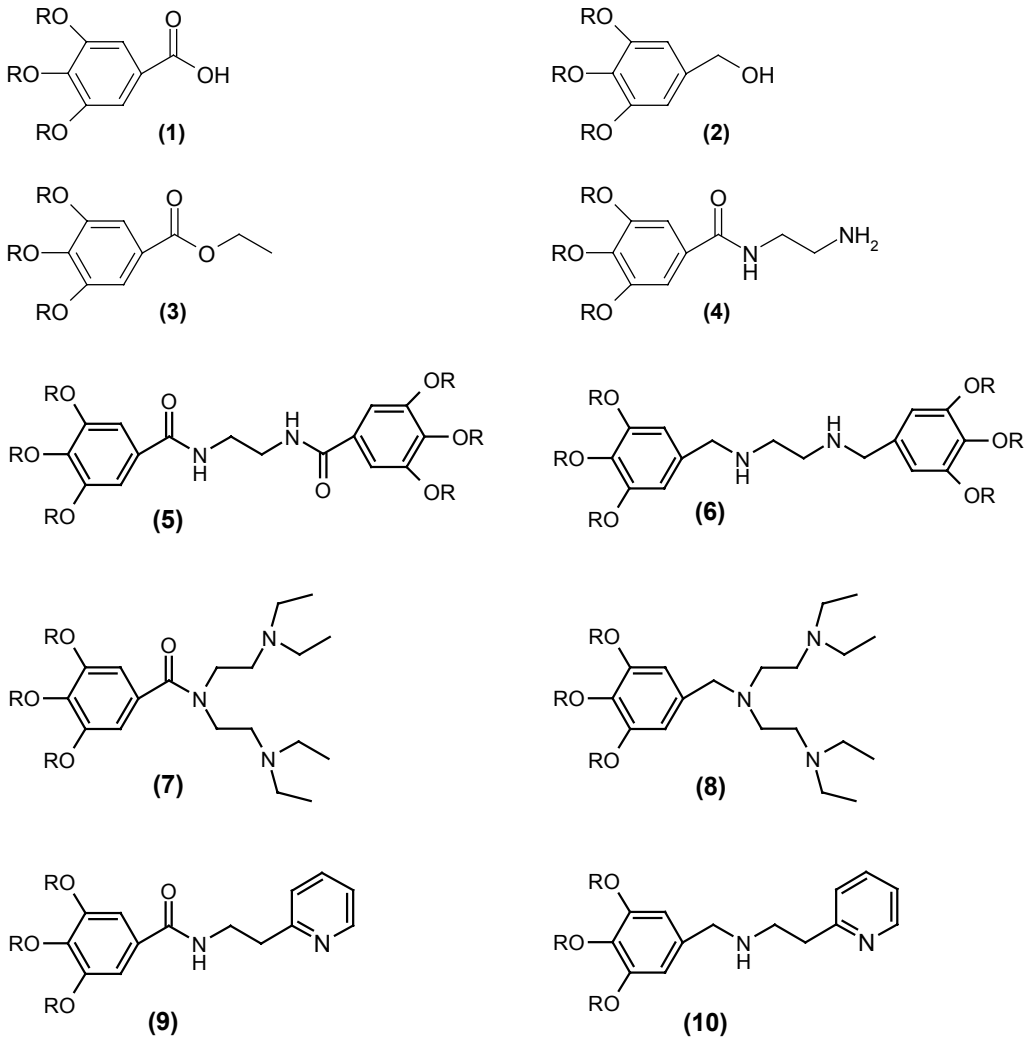
Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements fand ein Carl Zeiss Abbe-Refraktometer (Nr. 120709) Verwendung. Die Lichtreuexperimente wurden mit einem Gerät der Fa. PSS SLD 7000, BI-MwA durchgeführt. Der verwendete Laser arbeitet bei einer Wellenlänge von 662 nm.

Differenz Scanning Kalorimetrie (DSC)

DSC-Untersuchungen fanden an einem Perkin Elmer Gerät des Typs DSC 7 statt.

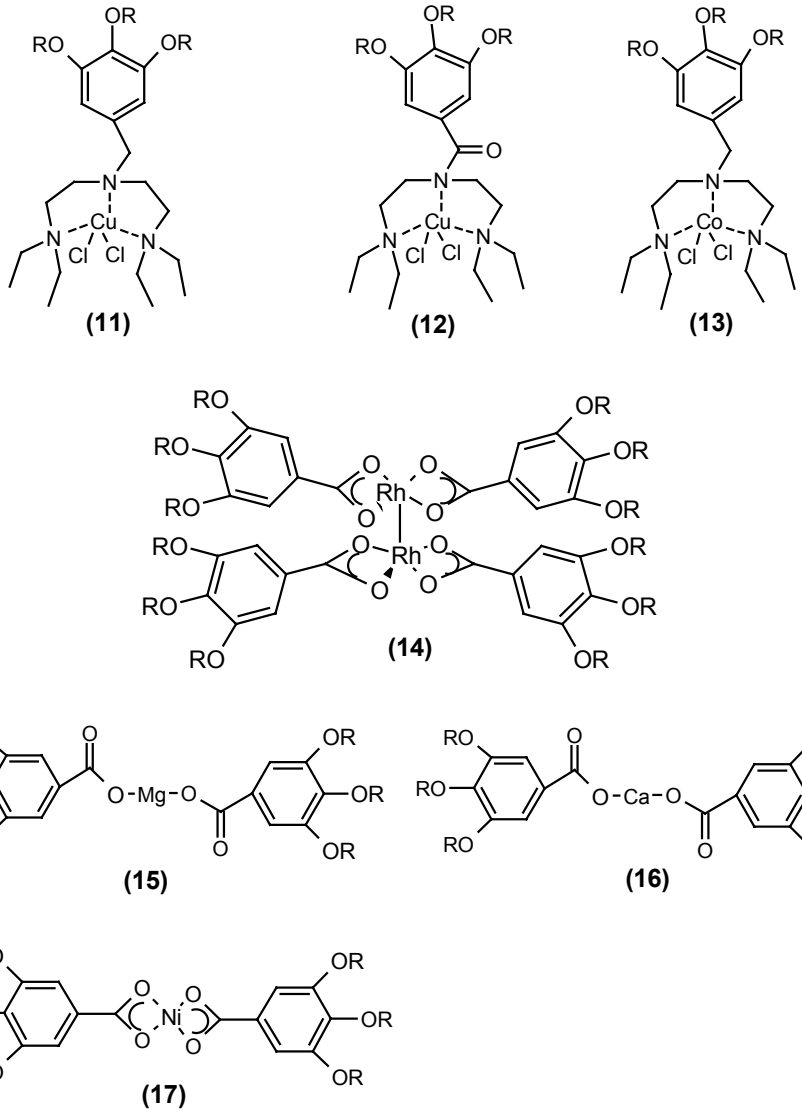
6.3 Überblick über die dargestellten Verbindungen

Die folgenden Abbildungen zeigen eine Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen und deren Bezeichnungen. In den anschließenden Kapiteln werden nur die neu dargestellten Substanzen **(4)**, **(6)**, **(7)** bis **(13)** und **(15)** bis **(17)** näher beschrieben.



R = $C_{10}H_{21}$

Abb. 66 Übersichtsschema der synthetisierten Liganden



R = $C_{10}H_{21}$

Abb. 67 Übersichtsschema der synthetisierten Komplexe

6.4 Ligandsynthesen

6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift: 3,4,5-Tridecyloxybenzamide

In einem 100 ml Rundkolben werden 5,0 g (8,46 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure in 50 ml Thionylchlorid unter Argonatmosphäre gelöst und 4 h refluxiert. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 1,2 ml (8,46 mmol) Triethylamin und 8,46 mmol des entsprechenden Amids gegeben. Die Mischung wird 6 h refluxiert und der entstehende Niederschlag anschließend abfiltriert. Der Rückstand wird mit jeweils 200 ml NaOH-Lösung und H_2O gewaschen. Danach trocknet man die organischen Phasen über $CaSO_4$ und entfernt das Lösungsmittel destillativ.

6.4.1.1 Darstellung von N-(2-Aminoethyl)-3,4,5-tridecyloxybenzamid **(4)**

Reinigung: Säulenchromatographisch, $CHCl_3$: EtOH, 10 : 1

Ausbeute: 3,4 g (5,37 mmol; 63 %) orange-weißer Feststoff

Zersetzungspunkt: >125 ºC

CHN: $C_{39}H_{72}N_2O_4$ (633,02 g/mol)

ber.:	C: 74,00	H: 11,46	N: 4,43
gef.:	C: 74,33	H: 11,43	N: 4,97[134]

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,86 (t, 9H, -CH_2-C**H_3**); 1,25 (br, 36H, -C**H_2**-); 1,44 (br, 6H, -OCH_2-CH_2-C**H_2**-); 1,78 (m, 6H, -OCH_2-C**H_2**-); 2,92 (m, 2H, -C**H_2**-NH_2); 3,47 (m, 2H, -NH-C**H_2**-); 3,98 (q, 6H, -OC**H_2**-); 6,96 (s, 2H, Aryl-**H**).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 11,0-31,9 (Alkyl-**C**); 41,3 (-**C**H_2-NH_2); 45,8 (-NH-**C**H_2-); 69,2 (-O-**C**$H_{2\ meta}$); 73,5 (O-**C**$H_{2\ para}$); 105,7 (Aryl-**C**H_{ortho}); 128,8 (Aryl-**C**); 141,1 (Aryl-**C**$_{para}$); 153,0 (Aryl-**C**$_{meta}$); 168,5 (Carbonyl-**C**).

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 3275 br (N-H); 2923 vs (C-H); 1634 m (C=O); 1581 s (N-H); 1117 m (C-O); 722 w.

MS-FAB: m/ z: 633 (MH^+, 21 %); 573 (M^+-NH-CH_2-CH_2-NH_2, 47 %).

6.4.1.2 Darstellung von N, N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-3,4,5-tridecyloxy-benzamid **(7)**

Reinigung: Säulenchromatographisch, Hexan : MeOH, 1 : 6

Ausbeute: 4,2 g (5,33 mmol; 63 %) orange-braune Flüssigkeit

Zersetzungspunkt: >300 ºC

CHN: $C_{49}H_{93}N_3O_4$ (788,31 g/mol)

ber.:	C: 74,66	H: 11,89	N: 5,33
gef.:	C: 74,31	H: 11,75	N: 6,42[134]

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,80 (t, 9H, CH_2-C**H$_3$**); 0,99 (m, 12H, -NCH_2-C**H$_3$**); 1,19 (br, 36H, -C**H$_2$**-); 1,37 (br, 6H, -OCH_2-CH_2-C**H$_2$**-); 1,71 (m, 6H, -OCH_2-C**H$_2$**-); 2,28 (br, 8H, -N**CH$_2$**-CH_3); 3,29 (br, 4H, -NCH_2-C**H$_2$**N-); 3,46 (br, 4H, -NC**H$_2$**-CH_2N-); 3,98 (m, 6H, -OC**H$_2$**-); 6,96 (s, 2H, Aryl-**H**).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 7,5-31,9 (Alkyl-**C**, N-CH_2-**C**H_3); 47,1 (-N-(**C**H_2-CH_3)$_2$); 52,5 (-N-**C**H_2-**C**H_2-N-); 69,2 (-O-**C**$H_{2\ meta}$); 73,5 (O-**C**$H_{2\ para}$); 105,7 (Aryl-

CH $_{ortho}$); 128,8 (Aryl-**C**); 141,1 (Aryl-**C** $_{para}$); 153,0 (Aryl-**C** $_{meta}$); 168,5 (Carbonyl-**C**).

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2925 vs (C-H); 1637 m (C=O); 1465 m; 1114 s (C-O).

MS-FAB: m/ z: 788 (MH^+, 100 %); 573 (M^+-$N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}NEt_2)_2$, 21 %).

6.4.1.3 Darstellung von 3,4,5-Tridecyloxy-N-(2-pyridin-2-ylethyl)benzamid **(9)**

Reinigung: Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 4,4 g (6,33 mmol; 75 %) gelb-weißer Feststoff

Schmelzbereich: 42 - 45 ºC

CHN: $C_{44}H_{74}N_2O_4$ (695,09 g/mol)

ber.:	C: 76,03	H: 10,73	N: 4,03
gef.:	C: 75,97	H: 10,39	N: 4,07

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,86 (t, 9H, CH_2-C**H$_3$**); 1,25 (br, 36H, -C**H$_2$**-); 1,44 (br, 6H, -OCH_2-CH_2-C**H$_2$**-); 1,78 (m, 6H, -OCH_2-C**H$_2$**-); 3,07 (t, 2H, -**C**H$_2$-py); 3,80 (q, 2H, -NC**H$_2$**-); 3,98 (m, 6H, -OC**H$_2$**-); 6,96 (s, 2H, Aryl-**H**); 7,20 (m, 2H, py-**H** $_{meta}$); 7,46 (br, 1H, N-**H**); 7,61 (t, 1H, py-**H** $_{para}$); 8,50 (d, 1H, py-**H** $_{ortho}$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 11,0-31,9 (Alkyl-**C**); 36,5 (-NH-**C**H_2-); 39,2 (-NH-CH_2-**C**H_2-); 69,2 (-O-**C**H_2 $_{meta}$); 73,5 (O-**C**H_2 $_{para}$); 105,7 (Aryl-**C**H $_{ortho}$); 121,6 (py-**C**H $_{meta}$); 123,6 (py-**C** $_{meta}$); 129,8 (Aryl-**C**); 136,8 (py-**C**H $_{para}$); 141,1 (Aryl-**C** $_{para}$); 149,0 (py-**C**H $_{ortho}$); 153,0 (Aryl-**C** $_{meta}$); 160,1 (py-**C** $_{ortho}$); 168,5 (Carbonyl-**C**).

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 3266 m (N-H); 2923 vs (C-H); 1633 m (C=O); 1340 m; 1115 s (C-O); 1068 m; 928 w.

MS-FAB: m/ z: 695 (M^+, 100 %); 573 (M^+-NH-CH_2-CH_2-py, 30 %).

6.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift: 3,4,5-Tridecyloxybenzamine

In einem 100 ml Rundkolben werden 4,00 mmol des entsprechenden 3,4,5-Tridecyloxybenzamids in 50 ml Diethylether suspendiert. Unter Argonatmosphäre werden 182 mg bzw. 364 mg für Verbindung **(6)** (4,8 mmol/ 9,6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid, gelöst in ca. 20 ml Diethylether, tropfenweise zugeben, so dass die Reaktionsmischung gerade siedet. Nach vierstündigem Refluxieren, lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Überschüssiges $LiAlH_4$ wird durch Zusatz von 25 ml H_20 und 15 % -iger NaOH-Lösung neutralisiert. Das gebildete Aluminiumhydroxid wird abgefiltert und mit Et_2O gewaschen. Nachdem die vereinten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet wurden, wird das Lösungsmittel destillativ entfernt.

6.4.2.1 Darstellung von N, N-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzyl)ethan-1,2-diamin **(6)**

Reinigung: Umkristallisation in Et_2O-Lösung bei 0 ºC

Ausbeute: 4,5 g (3,82 mmol; 96 %) weißer Feststoff

Schmelzbereich: 60 - 64 ºC

CHN: $C_{76}H_{140}N_2O_6$ (1177,97 g/mol)

ber.:	C: 77,49	H: 11,98	N: 2,38
gef.:	C: 75,79	H: 11,44	N: 2,16

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,86 (t, 18H, -CH_2-C**H_3**); 1,25 (br, 72H, -C**H_2**-); 1,44 (br, 12H, -OCH_2-CH_2-C**H_2**-); 1,75 (m, 12H, -OCH_2-C**H_2**-); 2,75 (s, 4H, -NH-C**H_2**-C**H_2**-NH-); 3,66 (s, 4H, Aryl-C**H_2**-NH); 3,92 (m, 12H, -OC**H_2**-); 6,49 (s, 4H, Aryl-**H**); 7,00 (br, 2H, N**H**).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 11,0-31,9 (Alkyl-**C**); 48,8 (-NH-**C**H_2-**C**H_2-NH-); 54,2 (Aryl-**C**H_2-); 69,1 (-O-**C**$H_{2\ meta}$); 73,4 (O-**C**$H_{2\ para}$); 106,6 (Aryl-**C**$H_{\ ortho}$); 135,5 (Aryl-**C**); 137,2 (Aryl-**C**$_{\ para}$); 153,1 (Aryl-**C**$_{\ meta}$).

IR: ṽ/ cm^{-1}: 3435 s (N-H); 2925 vs (C-H); 1590 m (N-H); 1340 m; 1119 s (C-O); 1011 m; 804 m; 723 m.

MS-MALDI: m/ z: 1179 (MH^+, 100 %).

6.4.2.2 Darstellung von N, N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-3,4,5-tridecyloxy-benzamin **(8)**

Reinigung: Umkristallisation in Et_2O-Lösung bei 0 ºC

Ausbeute: 2,9 g (3,75 mmol; 94 %)

Zersetzungspunkt: >320 ºC

CHN: $C_{49}H_{95}N_3O_3$ (774,32 g/mol)

ber.:	C: 76,01	H: 12,37	N: 5,43
gef.:	C: 76,09	H: 12,34	N: 5,75[134]

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,85 (t, 9H, -CH_2-C**H_3**); 0,95 (t, 12H, -N-CH_2-C**H_3**); 1,24 (br, 36H, -C**H_2**-); 1,43 (br, 6H, -OCH_2-CH_2-C**H_2**-); 1,75 (m, 6H, -OCH_2-C**H_2**-); 2,46 (m, 12H, -N-CH_2-C**H_2**-N-, -N-C**H_2**-CH_3); 2,51 (m, 4H, -N-C**H_2**-

CH_2-N-); 3,50 (s, 2H, Aryl-C**H_2**-); 3,91 (m, 6H, -O-C**H_2**); 6,50 (s, 2H, Aryl-**H**).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 11,0-31,9 (Alkyl-**C,** -N-CH_2-**C**H_3); 47,5 (-N-**C**H_2-CH_3); 51,1 (-N-CH_2-**C**H_2-N-); 52,7 (-N-**C**H_2-CH_2-N-); 60,0 (Aryl-**C**H_2-); 69,0 (-O-**C**H_2 $_{meta}$); 73,3 (O-**C**H_2 $_{para}$); 107,1 (Aryl-**C**H $_{ortho}$); 135,1 (Aryl-**C**); 137,0 (Aryl-**C** $_{para}$); 152,9 (Aryl-**C** $_{meta}$).

IR: ṽ/ cm^{-1}: 2924 vs (C-H); 2854 vs (N-CH_2); 1589 m; 1435 m; 1114 s (C-O); 991 m; 817 w; 724 w.

MS-MALDI: m/ z: 773 (M^+, 100 %).

6.4.2.3 Darstellung von 2-Pyridin-2-ylethyl-(3,4,5-tridecyloxybenzyl)amin **(10)**

Reinigung: Umkristallisation in Et_2O-Lösung bei 0 ºC

Ausbeute: 2,7 g (3,96 mmol; 99 %) weiß-brauner Feststoff

Zersetzungspunkt: >250 ºC

CHN: $C_{44}H_{76}N_2O_3$ (681,11 g/mol)

ber.:	C: 77,59	H: 11,25	N: 4,11
gef.:	C: 77,17	H: 11,18	N: 4,28

NMR: **^{1}H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 0,86 (t, 9H, CH_2-C**H_3**); 1,25 (br, 36H, -C**H_2**-); 1,44 (br, 6H, -OCH_2-CH_2-C**H_2**-); 1,76 (m, 6H, -OCH_2-C**H_2**-); 2,30 (m, 4H, -N-C**H_2**-**C**H_2**-py); 3,71 (s, 2H, Aryl-C**H_2**-); 3,92 (q, 6H, -OC**H_2**-); 6,47 (s, 2H, Aryl-**H**); 7,15 (m, 2H, py-**H** $_{meta}$); 7,56 (t, 1H, py-**H** $_{para}$); 8,50 (d, 1H, py-**H** $_{ortho}$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ/ ppm):
δ = 11,0-31,9 (Alkyl-**C**); 38,4 (-**C**H_2-py); 48,8 (-NH-**C**H_2-); 54,1 (Aryl-**C**H_2-); 69,1 (-O-**C**$H_{2\ meta}$); 73,4 (O-**C**$H_{2\ para}$); 106,5 (Aryl-**C**H_{ortho}); 121,2 (py-**C**H_{meta}); 123,3 (py-**C**$_{meta}$); 135,5 (py-**C**H_{para}); 136,3 (Aryl-**C**-CH_2-); 137,1 (Aryl-**C**$_{para}$); 149,3 (py-**C**H_{ortho}); 153,1 (Aryl-**C**$_{meta}$); 160,4 (py-**C**$_{ortho}$).

IR: ṽ/ cm^{-1}: 3461 br (N-H); 2925 vs (C-H); 1590 m (N-H); 1435 m; 1114 s (C-O); 996 br; 722 m; 531 m.

MS-MALDI: m/ z: 680 (M^+, 100 %).

6.5 Komplexsynthesen

6.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift: Umsetzungen mit M(II)Cl_2

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1,32 mmol des entsprechenden Liganden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Eine äquimolare Mischung des Metallchlorids in 10 ml Methanol wird langsam zugetropft. Nach 12 h Rühren wird in etwa die Hälfte des Lösungsmittels destillativ entfernt, der anfallende Niederschlag abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.5.1.1 Darstellung von [{N, N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-3,4,5-tridecyloxy-benzamin} kupferdichlorid] **(11)**

Ausbeute: 784,1 mg (0,86 mmol; 65 %) grüner, wachsartiger Feststoff

Zersetzungspunkt: >300 ºC

CHN: $C_{49}H_{98}Cl_2CuN_3O_3$ (911,80 g/mol)

ber.: C: 64,55 H: 10,83 N: 4,61

gef.: C: 64,29 H: 10,60 N: 4,32

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2925 vs; 1588 m; 1115 s (C-O); 724 w; 624 w (Cu-N); 332 w (Cu-Cl).

MS-FAB: m/ z: 774 (MH^+-$CuCl_2$, 66 %).

6.5.1.2 Darstellung von [{N, N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-3,4,5-tridecyloxy-benzamid} kupferdichlorid] **(12)**

Ausbeute: 851,7 mg (0,92 mmol; 70 %) brauner, wachsartiger Feststoff

Zersetzungspunkt: >300 ºC

CHN: $C_{49}H_{96}Cl_2CuN_3O_4$ (925,78 g/mol)

ber.: C: 63,57 H: 10,45 N: 4,54

gef.: C: 63,44 H: 9,97 N: 4,13[134]

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2924 vs; 1582 m; 1114 s (C-O); 765 w; 722 w; 625 m (Cu-N), 380 w (Cu-Cl).

MS-FAB: m/ z: 778 (MH^+-$CuCl_2$, 37 %).

6.5.1.3 Darstellung von [{N, N-Bis[2-(diethylamino)ethyl]-3,4,5-tridecyloxy-benzamin} kobaltdichlorid] **(13)**

Ausbeute: 925,3 mg (1,02 mmol; 77 %) blauer, wachsartiger Feststoff

Zersetzungspunkt: >290 ºC

CHN: $C_{49}H_{98}Cl_2CoN_3O_3$ (907,18 g/mol)

ber.: C: 64,88 H: 10,89 N: 4,63

gef.: C: 62,90 H: 10,47 N: 4,41

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 3556 m; 2945 vs; 1588 m; 1113 s (C-O); 821 w; 722 w; 649 w (Co-N); 308 m (Co-Cl).

MS-FAB: m/ z: 774 (MH^+-$CoCl_2$, 100 %).

6.5.2 Allgemeine Synthesevorschrift: Umsetzungen mit M(II)-acetaten bzw. -oxiden

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 1,0 g (1,69 mmol) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure und die äquimolare Menge der korrespondierenden Metallverbindung unter Argonatmosphäre 2 h bei 180 ºC erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die zurückbleibende Lösung bis auf ca. 2 ml eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml Methanol erhält man die entsprechende Metallverbindung mit MeOH komplexiert. Durch Erhitzen der Verbindung auf 50 ºC im Ölpumpenvakuum über 3 – 4 h kann das koordinierte Methanol wieder entfernt werden.

6.5.2.1 Darstellung von [Magnesium-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoat)] **(15)**

Ausbeute: 1,7 g (1,45 mmol; 86 %) weißer Feststoff

Zersetzungspunkt: >350 ºC

CHN: $C_{74}H_{130}MgO_{10}$ (1204,17 g/mol)

ber.: C: 73,81 H: 10,88

gef.: C: 73,99 H: 10,94

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2923 vs; 1585 s (O-C-O); 1432 s; 1341 m; 1117 s (C-O); 871 w; 722 w; 681 w; 539 br; 326 w; 279 w.

MS-FAB: m/ z: 591 (Ligand H^+)

6.5.2.2 Darstellung von [Calcium-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoat)] **(16)**

Ausbeute: 1,9 g (1,52 mmol; 90 %) weißer Feststoff

Zersetzungspunkt: >350 ºC

CHN: $C_{74}H_{130}CaO_{10}$ (1219,94 g/mol)

ber.: C: 72,86 H: 10,74

gef.: C: 72,55 H: 10,68

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2924 vs; 1568 br (O-C-O); 1427 s; 1329 m; 1116 s (C-O); 786 m; 721 w; 678 w; 578 w; 258 w.

MS-FAB: m/ z: 591 (Ligand H^+)

6.5.2.3 Darstellung von [Nickel(II)-Bis(3,4,5-tridecyloxybenzoat)] **(17)**

Ausbeute: 1,8 g (1,44 mmol; 85 %) grüner, wachsartiger Feststoff

Zersetzungspunkt: >350 ºC

CHN: $C_{74}H_{130}NiO_{10}$ (1238,57 g/mol)

ber.: C: 71,76 H: 10,58

gef.: C: 72,18 H: 10,72

IR: $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}: 2928 vs; 1582 s (O-C-O); 1430 s; 1377 m; 1116 s (C-O); 770 m; 722 m; 681 w; 542 w; 399 br (Ni-O); 258 w.

MS-FAB: m/ z: 591 (Ligand H^+)

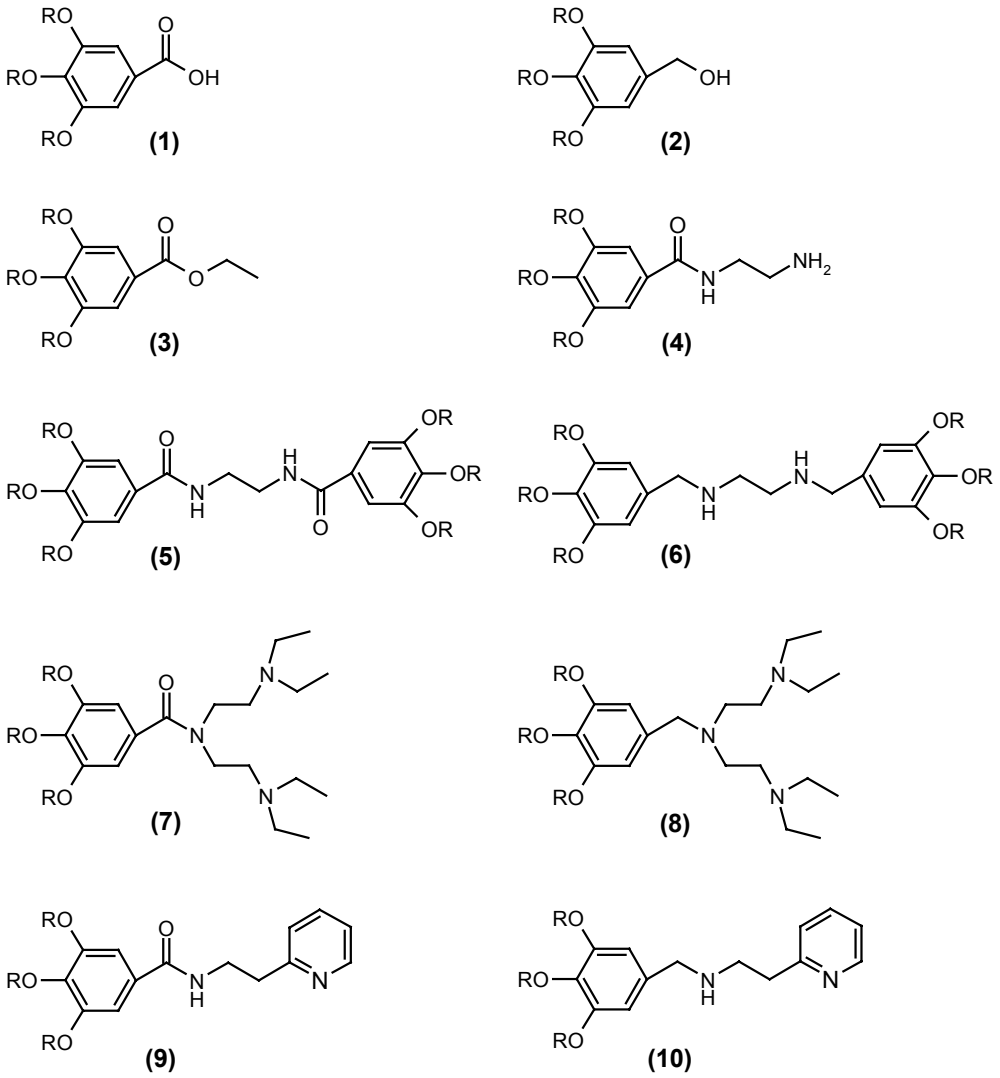
7

Zusammenfassung

Das Hauptziel meiner Arbeit bestand in der Untersuchung von supramolekularen Aggregaten verschiedenster Mesogene mit unterschiedlichen analytischen Methoden im Hinblick auf eine mögliche eindimensionale Wachstumskontrolle der Metallomesogene. Die Charakterisierung der selbstorganisierenden Systeme in Lösung, sowie ihre Visualisierung auf Oberflächen, hatte zum Ziel ein besseres Verständnis über das Aggregationsverhalten zu erlangen. Die grundlegende Frage dabei war, inwieweit sich Metallzentren spontan anordnen können und inwieweit es möglich ist, die Bildung dieser Aggregate zu kontrollieren. Hierfür wurden eine Reihe von Gallussäurederivaten synthetisiert (siehe Abb. 68, Abb. 69), wobei sich die Variation der Substanzen auf den Bereich der Kopfgruppe konzentrierte. Unterschiedliche Methoden wie Lichtstreuung, TEM, EDX und AFM wurden zur Analyse herangezogen. Unter Anlehnung an das von *Percec et al*. beschriebene Strukturmodell für amphiphile Bisamide (siehe Kap. 2.1.3, Abb. 11), wurden die erhaltenen Daten interpretiert, wobei auf auftretende Besonderheiten der einzelnen Analysemethoden eingegangen und diese im Zusammenhang erläutert wurden.

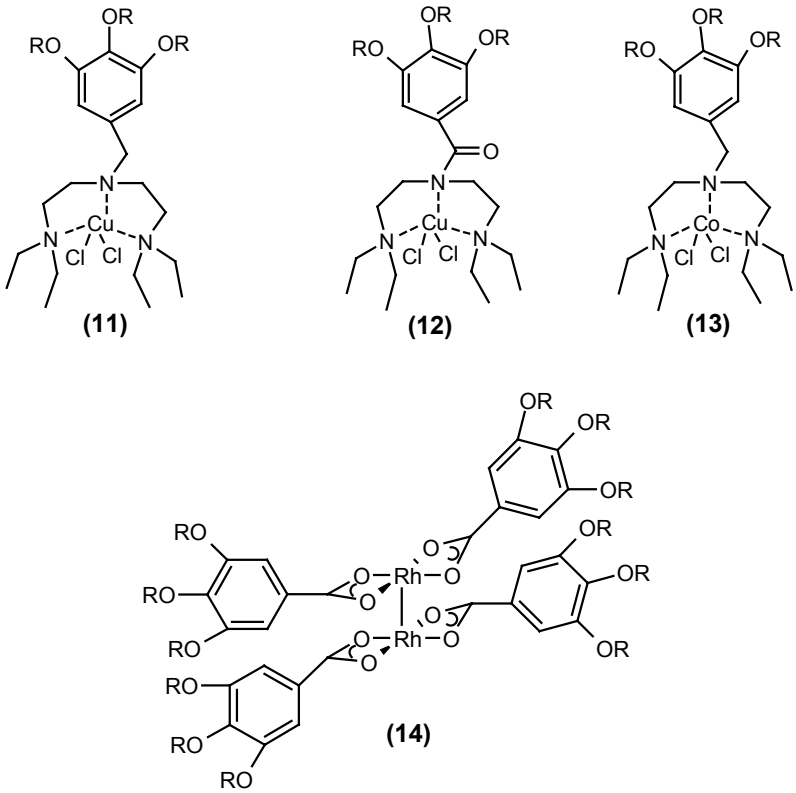
Mittels Lichtstreuung konnte nachgewiesen werden, dass das vorgestellte Strukturmodell von *Percec*[46] auch für Gallussäurederivate in Lösung gültig ist. Aufgezeigt wurde dies im Speziellen für die Amide **(4)** und **(5)**. Für die nicht-reduzierten Liganden, die nicht in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden, sollten hingegen keine Aggregate nachweisbar sein. Mit Ausnahme der Verbindung **(7)** konnte dies bestätigt werden. TEM und EDX-Experimente weisen in diesem Fall eindeutig Spuren von Calcium nach, d.h. die Triebkraft der Organisation ist hier in der Komplexbildung zu sehen. Dieses Phänomen wird auch der Selbstorganisation der reduzierten Aminverbindungen **(6)** und **(8)** zugrunde gelegt. Es lässt sich somit festhalten, dass Substanzen ohne die Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden, sowie definierte Metallkomplexe in der Regel keine Tendenz zur Selbstorganisation in Lösung aufweisen.

Sind jedoch Spuren von Metallverbindungen vorhanden, so kann eine spontane Aggregation im Sinne einer Komplexierung stattfinden. Die Länge der Aggregate, die mittels statischer Lichtstreuung nachgewiesen werden konnten, liegt im Bereich von 100 bis 600 nm.



R = $C_{10}H_{21}$

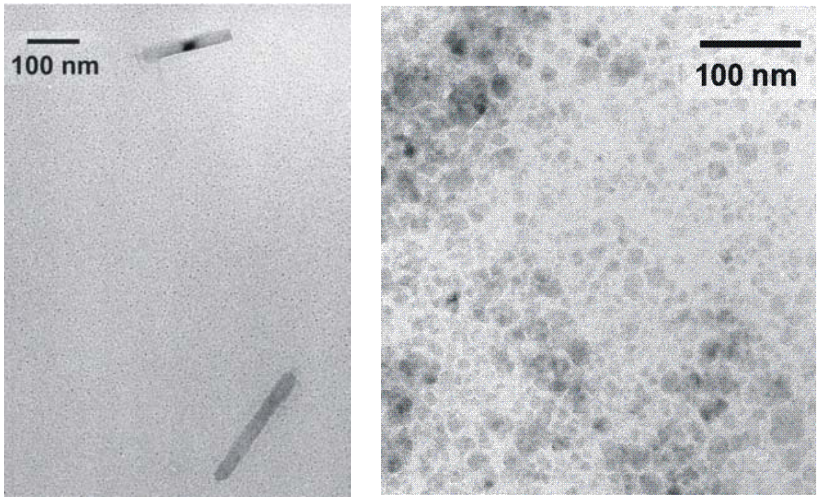
Abb. 68 Überblick über die synthetisierten Liganden



R = $C_{10}H_{21}$

Abb. 69 Hergestellte Komplexverbindungen

Die Liganden **(7)** und **(9)**, sowie die Komplexe **(12)** und **(13)** wurden exemplarisch mittels Elektronenmikroskopie analysiert. Die Strahlenbeständigkeit der Substanzen war hierbei ein limitierender Faktor. In den illustrierten Beispielen besitzen die selbstorganisierten Strukturen eine Länge von 100 – 400 nm, vergleichbar den Ergebnissen aus der statischen Lichtstreuung, und eine Breite von 10 – 60 nm. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Elektronenmikroskopie mit großer Wahrscheinlichkeit keine einzelnen, sondern hexagonal angeordnete Aggregate (siehe Kap. 5.1.3, Abb. 41) abgebildet werden. Die Wachstumskontrolle der organisierten Strukturen mittels Variation des Metallzentrums zu erzielen, führte im Falle von Verbindung **(7)** bislang zu keinem positivem Ergebnis. Dennoch scheint das Abstimmen von Ligandenstruktur und Wahl des Metallatoms ein wichtiger Schritt in Richtung Wachstumskontrolle zu sein. So konnten beispielsweise von dem untersuchten Kupferkomplex **(12)** stäbchenförmige Aggregate visualisiert werden (siehe Abb. 70). Es scheint, dass der elektronenziehende Effekt der Amidgruppe zur zweidimensionalen Organisation führt um durch Aggregation mit Nachbarmolekülen dieses Elektronendefizit zu kompensieren. Ein Indiz dafür ist auch, dass der elektronisch abgesättigte Kobaltkomplex **(13)** dreidimensional auf der Probenoberfläche auskristallisiert.



(12) **(13)**

Abb. 70 TEM-Aufnahme von Kupferkomplex **(12)** und Kobaltkomplex **(13)**

Eine weitere Möglichkeit der Visualisierung ist mittels atomarer Kraftmikroskopie gegeben. Sowohl die Liganden **(5)**, **(7)** und **(9)** als auch der Komplex **(12)** konnten erfolgreich analysiert werden. Die Amide **(7)** und **(9)** aggregieren zu länglichen Strukturen im Bereich von 80 bis 200 nm, den Ergebnissen aus Lichtstreuung und TEM also in vergleichbaren Größenord-

nungen. Das Bisamid **(5)** weist je nach Probenvorbereitung eine unterschiedliche Art der Aggregation auf (siehe Kap. 5.2.4, Abb. 57, Abb. 60). Auf einem Si-Waver bildet sich eine netzartige Struktur aus, auf einer Goldoberfläche findet man hingegen eine verdrillte Nadelstruktur. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Beschaffenheit der Probenoberfläche. Minimale Unterschiede in der Polarität scheinen auszureichen um die verschiedenen Strukturen zu beobachten. Diese Tatsache weist darauf hin, dass man mittels AFM neben der Visualisierung der Aggregate auch die Möglichkeit hat, deren Bildung, z.B. durch Verwendung unterschiedlicher Oberflächen, zu steuern.

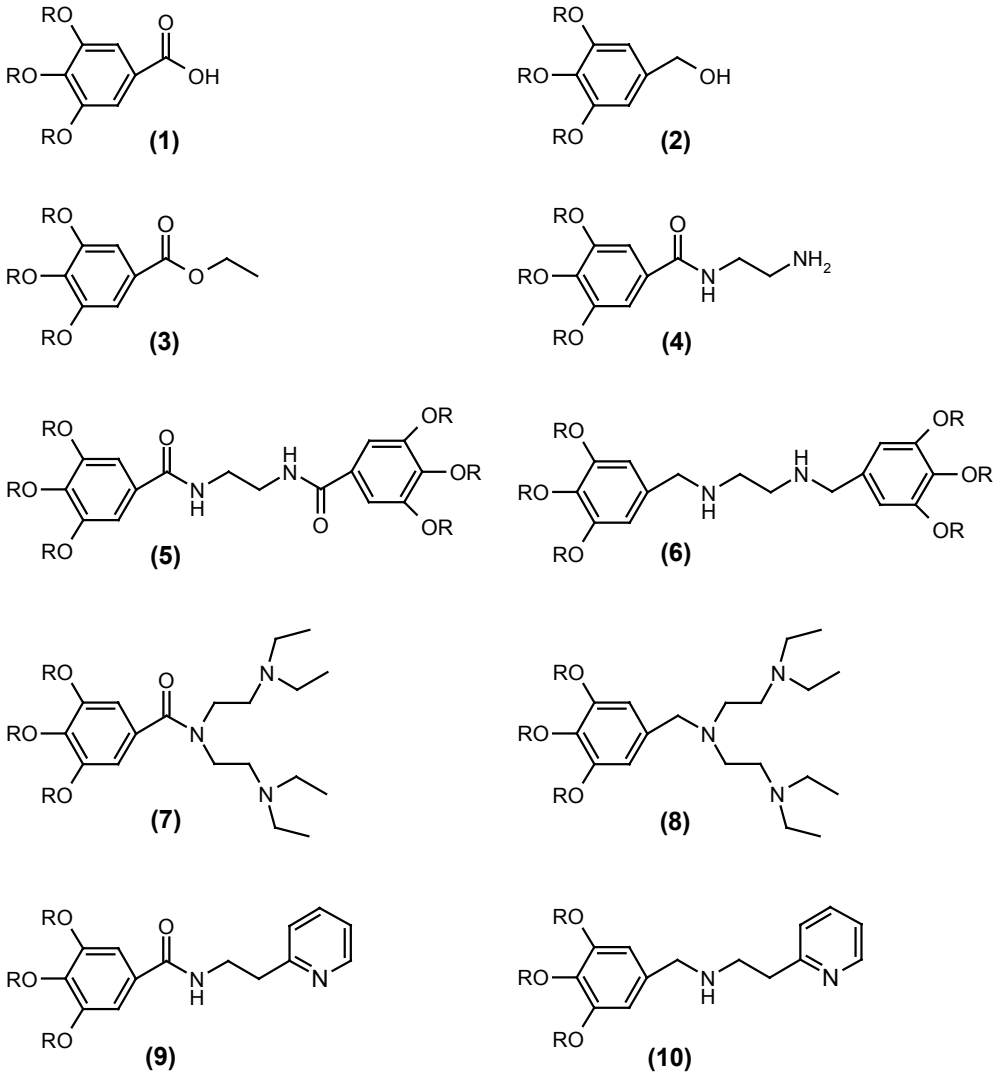
Letztendlich sollte darauf hingearbeitet werden die äußeren Einflüsse weiter zu optimieren, um eine Wachstumskontrolle der organisierten Strukturen zu ermöglichen. Ebenso ist in der Synthese ein perfektes „tuning“ sowohl des Ligandengerüsts als auch des Metallzentrums vonnöten um dieses Ziel zu erreichen.

8

Summary

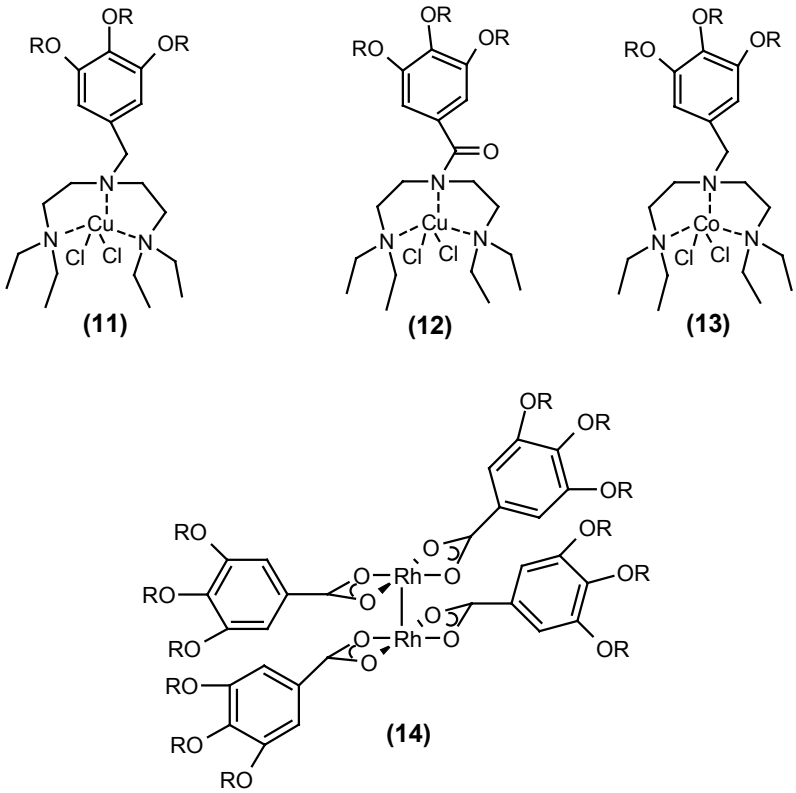
The main task of my PhD thesis consisted in an investigation of supramolecular aggregates based on a variety of mesogenes with different analytical methods and with regard to the possibility of one-dimensional growth control. The characterisation of self-assembling systems in solution and their visualization on surfaces took place in order to achieve a better understanding of the aggregation behaviour. A fundamental question was to what extent metal ions can self-organize spontaneously and to what extent it is possible to control the building of these aggregates. To answer this question a row of substances was synthesized (Fig. 1, Fig. 2) with variations taking place only on the head group of the compounds. Different methods like light-scattering, TEM, EDX and AFM are used for analysis. The resulting data was interpreted according to the structural model of *Percec et al*. for amphiphilic bisamides[46], taking into account special features of different analytical methods.

It was possible to prove via light-scattering that the structural model of *Percec* is also valid for gallic acid derivatives in solution, shown in principle for amides **(4)** and **(5)**. It should be impossible to visualize the aggregation behaviour for non-reduced ligands which are not able to form hydrogen bridges. This was proven for all substances with exception of compound **(7)**. TEM- and EDX-experiments show traces of calcium inside the self-assembling systems, allowing for the deduction that complexation can be seen as driving force of the organization. This phenomenon is also based on the self-organizing structures of reduced amines **(6)** and **(8)**. Both compounds lacking the ability to form hydrogen bridges and defined metal complexes show in principle no tendency to form aggregates in solution. Any traces of metal complexes, however, lead to a spontaneous self-organization in a way similar to a complexation process. The length of aggregates measured by light-scattering lies between 100 and 600 nm.



R = $C_{10}H_{21}$

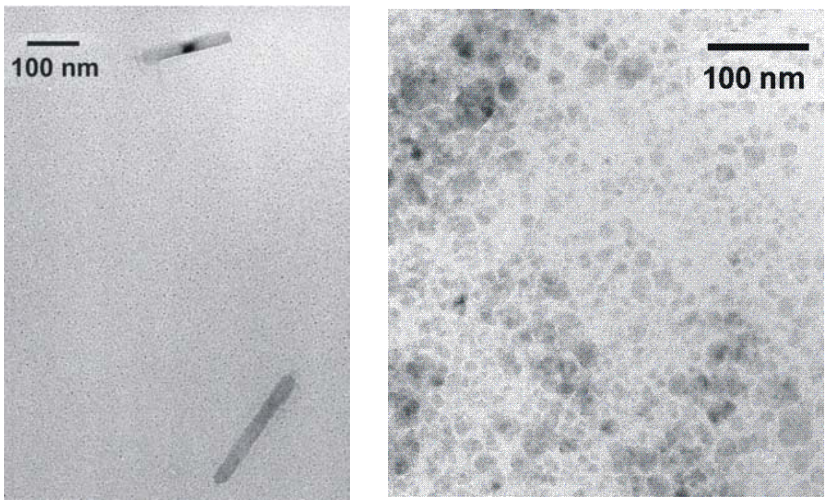
Fig. 1 General view of synthesized ligands



R = $C_{10}H_{21}$

Fig. 2 Synthesized complexes

Ligands **(7)** and **(9)** as well as complexes **(12)** and **(13)** were analysed by electron microscopy. A limitation factor in these tests was the radiation resistance of the substances. Self-organized structures shown in the illustrated examples have a length comparable to light-scattering results between 100 and 400 nm and a breadth between 10 and 60 nm. It was demonstrated that electron microscopy very probably visualizes not single but hexagonal organized aggregates. The attempt to control the growth of the organized structures with variation of the metal ions did not lead to a positive result in case of compound **(7)** until now. Nevertheless it seems to be the right step in direction of growth control to harmonize ligand structure and metal centre in a perfect way. The analysed copper(II) complex **(12)** as one example showed tubular structures (Fig. 3). It seems that the electron-withdrawing amide group leads to two-dimensional organization, and that self-assembling with neighbouring molecules is a try to compensate this electronic effect. One further indication is the three-dimensional crystalline growth of electronically saturated cobalt(II) complex **(13)** on the sample surface.



(12) **(13)**

Fig. 3 TEM picture of complex **(12)** and **(13)**

One additional method of visualization is given by atomic force microscopy. Ligand **(5)**, **(7)** and **(9)** as well as complex **(12)** were analysed successfully. Amides **(7)** and **(9)** build structures with a length of 80 till 200 nm comparable to light-scattering and TEM results. Depending on sample preparation compound **(5)** shows two different types of aggregates. A net structure is found on a Si-waver and a needle like structure on a gold surface. This is based on the surface differences. Minimal polarity dissimilarities lead to different structures.

In fact, it seems possible to not only visualise aggregates via AFM but also guide the building of self-assembling systems for example by using different sample surfaces.

External influences should be optimised further to enable the growth control of organized aggregates. To achieve this goal it is also necessary to synthetically tune the ligand structure and the metal centre in a perfect way.

Anhang

Tab. 13 Eckpfeiler der Entwicklung der supramolekularen Chemie[2]

1810:	Sir H. Davy: Entdeckung des Chlorhydrats
1823:	M. Faraday: Chemische Formel des Chlorhydrats
1841:	C. Schafhäutl: Studien über Graphiteinlagerungsverbindungen
1849:	F. Wöhler: β-Hydrochinone H_2S Klathratverbindungen
1891:	Villiers, Hebd: Cyclodextrineinschlussverbindungen
1893:	A. Werner: Koordinationschemie
1894:	E. Fischer: Schlüssel-Schloss Prinzip
1906:	P. Ehrlich: Einführung des Rezeptorkonzepts
1937:	K. L. Wolf: Einführung des Begriffs „Übermolekül“
1939:	L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*
1940:	M. F. Bengen: Harnstoffeinschlussverbindungen
1948:	H. M. Powell: Einführung des Begriffs „Klathrate“
1949:	Brown, Farthing: Synthese von [2.2] Paracyclophan
1953:	Watson und Crick: Struktur der DNA
1956:	D. C. Hodgin: Röntgenstruktur von Vitamin B_{12}
1959:	D. Cram: Synthese von Cyclophan Charge-Transfer-Komplexen
1961:	N. F. Curtis: erster Schiffbase Makrozyklus von Aceton und Ethylendiamin
1964:	Busch, Jäger: weitere Schiffbase Makrozyklen
1967:	C. Pedersen: Kronenether
1968:	Park, Simmonds: *Katapinand* Anionenwirte
1969:	J. M. Lehn: Synthese des ersten Kryptanden
1969:	J. Atwood: Flüssige Klathrate von Alkylammoniumsalzen
1973:	D. Cram: Sphärische Wirte
1978:	J. M. Lehn: Definition der supramolekularen Chemie
1979:	Gokel, Okahara: Entwicklung der Lariatether als eine Unterklasse von Wirten
1981:	Vögtle; Weber: Podandwirte und die Entwicklung der Nomenklatur
1987:	D. J. Cram, J. M. Lehn, C. J. Pedersen: Nobelpreis (supramolekulare Chemie)
1996:	Atwood, Davies, MacNicol, Vögtle: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*
1996:	Kroto, Smalley, Curl: Nobelpreis für Entwicklungen auf dem Gebiet der Fullerene

Vollständige Daten der Röntgenstrukturenanalysen (siehe 3.2.2)

Kobaltkomplex a (siehe s. 28)

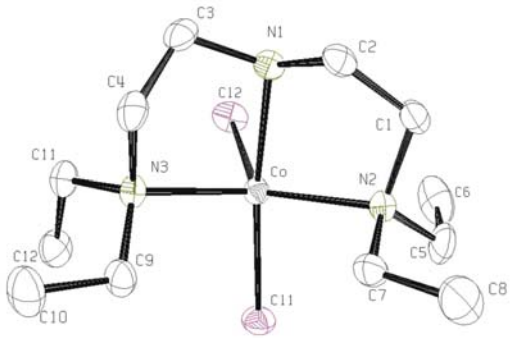


Abb. 71 Kristallstruktur von **a**

Summenformel	$C_{12}H_{29}Cl_2CoN_3$	
Molekulargewicht	345,21	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P(-1)	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 7,0148 (15) Å	α = 67,66 (3)˚
	b = 9,959 (2) Å	β = 79,36 (3)˚
	c = 13,018 (3) Å	γ = 80,79 (3)˚
Volumen	822,7 (3) $Å^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,394 mg/ m^3	
Absorptionskoeffizient	1,357 mm^{-1}	
F(000)	366	
Theta Bereich	2,22 bis 25,97º	
Miller'sche Indizes	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 15$	
Anzahl aller Reflexe	8728	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2981 [R(int) = 0,0644]	
Goodness-of-fit on F^2	0,998	
Entgültige R Indizes [I>2sigma(I)]	R_1 = 0,0267, wR_2 = 0,0513	
R Indizes (alle Daten)	R_1 = 0,0397, wR_2 = 0,0530	
Extinktionskoeffizient	0,0010 (8)	

Tab. 14 Kristalldaten und „Refinement Details"

	x	y	z	U_{eq}
Co	4768 (1)	7862 (1)	7883 (1)	18 (1)
Cl1	7296 (1)	8920 (1)	6524 (1)	30 (1)
Cl2	6277 (1)	7011 (1)	9521 (1)	29 (1)
N1	2336 (3)	6759 (2)	9001 (1)	21 (1)
N2	4125 (3)	6566 (2)	6962 (1)	22 (1)
N3	2790 (3)	9800 (2)	7964 (1)	21 (1)
C1	2769 (3)	5480 (2)	7726 (2)	25 (1)
C2	1277 (3)	6138 (2)	8436 (2)	24 (1)
C3	1134 (3)	7779 (2)	9485 (2)	27 (1)
C4	878 (3)	9256 (2)	8552 (2)	27 (1)
C5	5925 (4)	5809 (3)	6549 (2)	38 (1)
C6	7252 (4)	5005 (3)	7432 (2)	49 (1)
C7	3160 (4)	7642 (2)	5993 (2)	30 (1)
C8	2602 (5)	7046 (3)	5182 (2)	59 (1)
C9	2592 (4)	10864 (2)	6803 (2)	28 (1)
C10	1256 (4)	12258 (2)	6734 (2)	42 (1)
C11	3513 (3)	10483 (2)	8648 (2)	27 (1)
C12	5406 (4)	11168 (2)	8144 (2)	34 (1)

Tab. 15 Lageparameter (x 10^4) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} ($Å^2$ x 10^3)

Co-N1	2,168 (2)	N1-Co-N2	78,97 (7)
Co-N2	2,2067 (17)	N1-Co-N3	81,19 (7)
Co-Cl1	2,3260 (10)	N2-Co-N3	120,44 (6)
Co-Cl2	2,3567 (8)	N1-Co-Cl1	172,67 (5)
Co-N3	2,2148 (17)	N2-Co-Cl1	93,77 (5)
N1-C3	1,468 (3)	N3-Co-Cl1	101,95 (5)
N1-C2	1,473 (3)	N1-Co-Cl2	84,10 (5)
N2-C1	1,492 (3)	N2-Co-Cl2	127,56 (5)
N2-C5	1,485 (3)	N3-Co-Cl2	105,10 (5)
N2-C7	1,501 (2)	Cl1-Co-Cl2	101,30 (3)
N3-C4	1,489 (3)	C3-N1-C2	114,79 (17)
N3-C9	1,497 (2)	C3-N1-Co	108,02 (13)
N3-C11	1,499 (2)	C2-Ni-Co	111,55 (12)
C1-C2	1,504 (3)	C1-N2-C5	110,08 (16)
C3-C4	1,520 (3)	C1-N2-C7	110,82 (17)
C5-C6	1,511 (3)	C5-N2-C7	110,26 (16)
C7-C8	1,524 (3)	C1-N2-Co	108,37 (12)
C9-C10	1,528 (3)	C5-N2-Co	111,74 (14)
C11-C12	1,512 (3)	C7-N2-Co	105,47 (11)
		C4-N3-C9	110,63 (16)
		C4-N3-C11	108,08 (16)
		C9-N3-C11	111,44 (15)
		C4-N3-Co	106,20 (12)
		C9-N3-Co	109,73 (12)
		C11-N3-Co	110,63 (12)
		N2-C1-C2	110,91 (17)
		N1-C2-C1	107,49 (18)
		N1-C3-C4	108,39 (16)
		N3-C4-C3	111,56 (17)
		N2-C5-C6	113,56 (18)
		N2-C7-C8	116,91 (18)
		N3-C9-C10	115,29 (18)
		N3-C11-C12	115,39 (18)

Tab. 16 Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [º]

Kupferkomplex b (siehe Abb. 24)

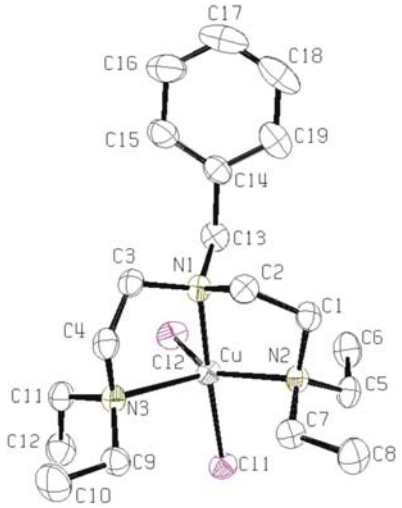


Abb. 72 Kristallstruktur von **b**

Summenformel	$C_{19}H_{35}Cl_2CuN_3$	
Molekulargewicht	439,94	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_1$	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 13,3963 (15) Å	α = 90˚
	b = 13,3963 (15) Å	β = 90˚
	c = 20,726 (2) Å	γ = 120˚
Volumen	3221,1 (6) $Å^3$	
Z	6	
Berechnete Dichte	1,361 mg/ m^3	
Absorptionskoeffizient	1,273 mm^{-1}	
F(000)	1398	
Kristallgröße	0,25 x 0,14 x 0,12 mm	
Theta Bereich	2,01 bis 25,96º	
Miller'sche Indizes	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$	
Anzahl aller Reflexe	25500	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4119 [R(int) = 0,0909]	
Goodness-of-fit on F^2	0,875	
Entgültige R Indizes [I>2sigma(I)]	R_1 = 0,0261, wR_2 = 0,0436	
R Indizes (alle Daten)	R_1 = 0,0379, wR_2 = 0,0455	
Absoluter Strukturparameter	- 0,018 (9)	

Tab. 17 Kristalldaten und „Refinement Details"

	x	y	z	U_{eq}
Cu	7251 (1)	3564 (1)	-1 (1)	26 (1)
Cl1	6144 (1)	2003 (1)	626 (1)	35 (1)
Cl2	8470 (1)	4575 (1)	874 (1)	38 (1)
N1	8126 (2)	4882 (2)	-669 (1)	28 (1)
N2	5748 (2)	3403 (2)	-478 (1)	27 (1)
N3	8275 (2)	2779 (2)	-521 (1)	29 (1)
C1	6144 (2)	4393 (2)	-931 (1)	32 (1)
C2	7306 (2)	4699 (2)	-1201 (1)	32 (1)
C3	9123 (2)	4791 (2)	-905 (1)	32 (1)
C4	8789 (2)	3570 (2)	-1079 (1)	35(1)
C5	4903 (2)	3395 (2)	-4 (1)	35 (1)
C6	5428 (3)	4376 (3)	478 (2)	46 (1)
C7	5227 (2)	2278 (2)	-836 (1)	35 (1)
C8	4070 (2)	1871 (3)	-1157 (2)	46 (1)
C9	7521 (2)	1577 (2)	-741 (1)	36 (1)
C10	8096 (3)	1023 (3)	-1111 (2)	58 (1)
C11	9223 (2)	2882 (2)	-97 (1)	35 (1)
C12	8826 (3)	2043 (3)	455 (2)	48 (1)
C13	8540 (2)	6037 (2)	-352 (1)	35 (1)
C14	9094 (2)	7104 (2)	-771 (1)	35 (1)
C15	10254 (3)	7638 (2)	-939 (2)	49 (1)
C16	10788 (3)	8700 (3)	-1247 (2)	60 (1)
C17	10191 (4)	9241 (3)	-1390 (2)	68 (1)
C18	9032 (4)	8723 (3)	-1235 (2)	62 (1)
C19	8486 (3)	7657 (3)	-934 (2)	47 (1)

Tab. 18 Lageparameter (x 10^4) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} ($Å^2$ x 10^3)

Cu-N1	2,083(2)	N1-Cu-N2	83,16 (8)
Cu-N2	2,1553 (19)	N1-Cu-Cl1	172,85 (6)
Cu-Cl1	2,2718 (7)	N2-Cu-Cl1	91,34 (6)
Cu-Cl2	2,3611 (8)	N1-Cu-Cl2	95,15 (6)
Cu-N3	2,365 (2)	N2-Cu-Cl2	138,88 (6)
N1-C2	1,487 (3)	Cl1-Cu-Cl2	92,00 (3)
N1-C3	1,484 (3)	N1-Cu-N3	82,43 (7)
N1-C13	1,507 (3)	N2-Cu-N3	117,80 (7)
N2-C1	1,489 (3)	Cl1-Cu-N3	96,21 (5)
N2-C5	1,494 (3)	Cl2-Cu-N3	102,53 (5)
N2-C7	1,502 (3)	C2-N1-C3	111,2 (2)
N3-C4	1,484 (3)	C2-N1-C13	110,84 (18)
N3-C9	1,485 (3)	C3-N1-C13	110,06 (19)
N3-C11	1,494 (3)	C2-N1-Cu	107,29 (14)
C1-C2	1,506 (3)	C3-N1-Cu	107,29 (14)
C3-C4	1,508 (4)	C13-N1-Cu	110,03 (16)
C5-C6	1,515 (4)	C1-N2-C5	110,62 (19)
C7-C8	1,516 (4)	C1-N2-C7	111,3 (2)
C9-C10	1,513 (4)	C5-N2-C7	110,27 (19)
C11-C12	1,503 (4)	C1-N2-Cu	107,55 (14)
C13-C14	1,513 (4)	C5-N2-Cu	111,42 (15)
C14-C19	1,389 (4)	C7-N2-Cu	105,59 (14)
C14-C15	1,391 (4)	C4-N3-C9	110,5 (2)
C15-C16	1,387 (4)	C4-N3-C11	108,80 (19)
C16-C17	1,354 (5)	C9-N3-C11	111,79 (19)
C17-C18	1,385 (5)	C4-N3-Cu	101,74 (14)
C18-C19	1,385 (5)	C9-N3-Cu	113,26 (14)
		C11-N3-Cu	110,26 (15)
		N2-C1-C2	109,6 (2)
		N1-C2-C1	110,3 (2)
		N1-C3-C4	112,1 (2)
		N3-C4-C3	111,6 (2)
		N2-C5-C6	113,9 (2)
		N2-C7-C8	117,1 (2)
		N3-C9-C10	116,9 (2)
		N3-C11-C12	114,4 (2)
		N1-C13-C14	118,3 (2)
		C19-C14-C15	117,8 (3)
		C19-C14-C13	120,2 (3)
		C15-C14-C13	121,6 (2)
		C16-C15-C14	120,9 (3)
		C17-C16-C15	120,7 (3)
		C16-C17-C18	119,7 (3)
		C17-C18-C19	120,2 (3)
		C14-C19-C18	120,8 (3)

Tab. 19 Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [º]

Literaturverzeichnis

[1] J. M. Lehn, *Angew. Chem*. **1988**, *100*, 91.

[2] J. W. Steed, J. L. Attwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley England, **2000**.

[3] J. M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849.

[4] D. N. Reinhoudt, *Supramolecular Materials and Technologies*, Wiley England, **1999**.

[5] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem*. **1988**, *100*, 117.

[6] In thermothropen Flüssigkristallen ist der Übergang von kristalliner zu flüssigkristalliner Phase von der Temperatur beeinflusst, bei lyotropen Flüssigkristallen in erster Linie vom Lösungsmittel und erst dann von der Temperatur[76].

[7] J. M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762.

[8] D. J. Cram, *Angew. Chem*. *Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.

[9] E. L. Shakhnovich, V. Abkevich, O. Ptitsyn, *Nature* **1996**, *379*, 96.

[10] A. Klug, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1983**, 22, 565.

[11] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley New York, **1995**.

[12] R. Diaz-Avalos, D. L. D. Caspar, *Biophys. J.* **1998**, *74*, 595.

[13] A. L. Lehninger, *Biochemistry*, Worth Publishers New York, **1970**.

[14] Dr. M. Chen, *University of Alberta*, Electron Microscope Facility, Homepage.

[15] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem*. *Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213.

[16] B. Eisenberg, *Acc. Chem. Res*. **1998**, *31*, 117.

[17] D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem*. **2001**, *113*, 1016.

[18] J. D. Hartgerink, T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1367.

[19] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.

[20] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966.

[21] F. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444.

[22] R. M. Dessau, J. L. Schlenker, J. B. Higgins, *Zeolites* **1990**, *10*, 522.

[23] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.

[24] Y.-S. Lee, J.-Z. Yang, T. M. Sisson, D. A. Frankel, J. T. Gleeson, M. Aksay, S. L. Keller, S. M. Gruner, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 5573.

[25] J. Malthête, A. M. Levelut, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1992**, 1434.

[26] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 2655.

[27] K.-W. Chi, C. Addicott, A. M. Arif, N. Das, P. J. Stang, *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 9798.

[28] G. W. Gray, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Plenum **1974**, Vol. 2.

[29] J. H. Furhop, W. Helfrich, *Chem. Rev*. **1993**, *93*, 1565.

[30] F. M. Menger, *Angew. Chem*. **1991**, *103*, 1104.

[31] J. M. Lehn, J. Malthête, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1985**, 1794.

[32] J. Malthête, D. Poupinet, R. Vilanove, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1989**, 1019.

[33] S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, G. B. M. Vaughan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1992**, 98.

[34] J. Malthête, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett*. **1985**, *46*, 875.

[35] V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, *J. M. S. Pure Appl. Chem*. **1994**, *A31 (8)*, 1031.

[36] V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans*. *2* **1993**, 2381.

[37] V. Percec, J. Heck, G. Johansson, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. *1* **1993**, 1411.

[38] V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. *1* **1993**, 2799.

[39] J. Malthête, P. Davidson, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1994**, *131*, 812.

[40] S. Weinmann, *Ph.D. Thesis*, Universität Ulm, **2000**.

[41] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1996**, 237.

[42] K. Praefcke, A. M. Levelut, B. Kohne, A. Eckert, *Liq. Cryst*. **1989**, *6*, 263.

[43] K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne, W. Stephan, *Carbohydr. Chem*. **1991**, *10*, 539.

[44] G. Ungar, D. Abramic, V. Percec, J. A. Heck, *Liq. Cryst*. **1996**, *21*, 73.

[45] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press New York, **1992**.

[46] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. *1* **1994**, 447.

[47] C. R. Safinya, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett*. **1984**, *53*, 1172.

[48] G. Ungar, D. Abramic, V. Percec, J. A. Heck, *Liq. Cryst*. **1996**, *21*, 73.

[49] V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J*. **1999**, *5*, 1070.

[50] H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1973**, *21*, 1.

[51] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem*. **1888**, *9*, 421.

[52] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited Chichester, **1974**.

[53] D. Vorländer, *Ber. Dtsch., Chem. Ges*. **1910**, *43*, 3120.

[54] D. Vorländer, *Z. Phys., Chem. Stoechiom. Verwandschaftsl*. **1923**, *105*, 211.

[55] W. R. Young, I. Haller, D. C. Green, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1971**, *13*, 305.

[56] A. M. Giroud, U. T. Müller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1977**, *41*, 11.

[57] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1989**, 1641.

[58] Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J. J. André, *J. Phys. Chem*. **1989**, *93*, 8105.

[59] G. Cipparrone, C. Versace, D. Duca, D. Pucci, M. Ghedini, C. Umeton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1992**, *212*, 217.

[60] J. Barbera, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst*. **1987**, *2*, 833.

[61] P. Espinet, J. Perez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barbera, A. M. Levelut, *Organometallics* **1990**, *9*, 2028.

[62] K. Ohta, N. Akimoto, O. Tekienaka, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem*. **1994**, *4*, 61.

[63] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, VCH Weinheim, New York, **1984**.

[64] J. L. Serrano, Metallomesogenes, VCH Weinheim, **1996**.

[65] C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc*. **1982**, *104*, 5245.

[66] B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1987**, 1134.

[67] S. Forget, M. Veber, H. Strzelecka, *Mol. Cryst., Liq. Cryst*. **1995**, *258*, 263.

[68] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater*. **1992**, *4*, 30.

[69] K. Ohta, M. Moriya, M. Ikejima, H. Hasebe, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3559.

[70] J. Barbera, A. Elduque, R. Gimenez, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2832.

[71] D. V. Baxter, R. H. Clayton, M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, E. F. Putilina, S. L. Tagg, J. L. Wesemann, J. W. Zwangiger, F. D. Darrington, *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 4551.

[72] J. Barbera, M. A. Esteruelas, A. M. Levelut, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Inorg. Chem*. **1992**, *31*, 732.

[73] A. M. Giroud-Godquin, G. Siqaud, M. F. Achard, F. Hardouin, *J. Phys. Lett*. **1984**, *45*, L-387.

[74] J. Barbera, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M Zurbano, *Adv. Mater*. **1991**, *3*, 602.

[75] S. T. Trzaska, T. M. Swager, *Chem. Mater*. **1994**, *6*, 2252.

[76] J.-P. Sauvage, *Perspective in Supramolecular Chemistry, Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley Chichester, **1999**.

[77] A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 8879.

[78] A. Krwczynski, D. Pciecha, J. Szydlowska, P. Przedmojski, E. Gorecka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1996**, 2371.

[79] D. Singer, A. Liebmann, K. Praefcke, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst*. **1993**, *14*, 785.

[80] G. Park, J. Shao, F. H. Lu, R. D. Rogers, N. D. Chasteen, M. W. Brechbiel, R. P. Planalp, *Inorg. Chem*. **2001**, *40*, 4167.

[81] Z. Dori, R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem*. **1967**, *6*, 483.

[82] Die vollständigen Daten zur Kristallstruktur befinden sich im Anhang.

[83] C. K. Lai, Y.-S. Pang, C.-H. Tsai, *J. Mater. Chem*. **1998**, *8*, 2605.

[84] G. B. Deacon, R. J. Philips, *Coord. Chem. Rev*. **1980**, *33*, 227.

[85] G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, V. I. Ponomarev, L. O. Atovmyan, Y. M. Shul'ga, A. G. Starikov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci*. **1988**, *37*, 1346.

[86] S. F. Schulz, *Dissertation*, Universität Konstanz, **1989**.

[87] W. Hess, R. Klein, *Adv. Phys*. **1983**, *32*, 173.

[88] J. K. G. Dong, *J. Chem. Phys*. **1986**, *85*, 5983.

[89] H. G. Elias, *Makromoleküle: Struktur-Eigenschaften-Synthesen-Stoffe*, Hüthig und Wepf Heidelberg, **1975**.

[90] H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, VCH Weinheim, **1991**.

[91] Der Wert dn/ dc wurde von der Firma PSS in Mainz bei 633 nm bestimmt.

[92] A. Theisen, C. Johann, M. P. Deacon, S. E. Harding, *Refractive Increment Data-Book*, Nottingham Univ. Press Nottingham, **2000**.

[93] T. Philipps, *Dissertation*, Universität Duisburg, **1991**.

[94] J. Thyndall, *Phil. Mag*. **1869**, *37*, 384.

[95] L. Rayleigh, *Phil. Mag*. **1871**, *41*, 107, 274, 447.

[96] A. Einstein, *Ann. Phys*. **1910**, *33*, 1275.

[97] M. v. Smoluchowski, *Ann. Phys*. **1908**, *25*, 205.

[98] P. Debye, *Appl. Phys*. **1944**, *15*, 338.

[99] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys*. **1948**, *16*, 1093.

[100] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **1990**.

[101] Zur Verfügung gestellt von der Firma PSS, Mainz.

[102] Aus : Instruction Manual for BI-ZPW, Brookhaven Instruments Corporation, New York; **2000**, und den darin zitierten Literaturstellen.

[103] C. Rohmann, Th. Eckert, G. Heil, *Arch. Pharm*. **1959**, *292*, 255.

[104] N. Derbel, K. Raïs, N. Tounsi, T. Othman, M. Gharbia, A. Gharbi, H. T. Nguyen, J. Malthête, *Polym. Int*. **2001**, *50*, 778.

[105] L. de Broglie, *Phil. Mag*. **1924**, *47*, 446.

[106] H. Busch, *Arch. Elektrotech*. **1927**, *18*, 583.

[107] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys*. **1932**, *78*, 318.

[108] Nobelvortrag vom 8. Dezember 1986, u.a. veröffentlicht in *Phys. Bl*. **1987**, *43*, 271.

[109] P. Yager, P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1984**, *106*, 378.

[110] P. Yager, P. E. Schoen, C. Davies, R. Price, A. Singh, *Biophys. J*. **1985**, *48*, 899.

[111] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, Fachbuchverlag Leipzig, **1994**.

[112] Entnommen aus der Hompage der „Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie“ der Universität Ulm.

[113] Gemessen wurde die Breite des Moleküls von C10 bis C6, siehe Abb. 72.

[114] Der Einfachheit halber wurde in der graphischen Darstellung nur der reine Ligand **(7)** betrachtet, ohne Berücksichtigung der Komplexierung zu Calciumionen.

[115] R. J. M. Klein Gebbink, A. J. Sandee, F. G. A. Peters, S. J. van der Gaast, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **2001**, 3056.

[116] C. S. Imhof, *Diplomarbeit*, Universität Ulm, **1998**.

[117] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett*., **1986**, *56*, 930.

[118] G. Binning, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **1982**, *55*, 726.

[119] S. A. Wassermann, N. R. Cozzarelli, *Science* **1986**, *232*, 951.

[120] M. A. Krasnow, A. Stasiak, S. J. Spengler, F. Dean, T. Koller, N. R. Cozzarelli, *Nature* **1983**, *304*, 559.

[121] A. W. Ackermann, L. Berthiaume, *Atlas of Virus Diagrams*; CRC New York, **1995**.

[122] S. Alexander, L. Hellemanns, O. Marti, J. Schneir, V. Ellings, P. K. Hansma, M. Longmire, J. Gurtley, *J. Appl. Phys*. **1989**, *65*, 164.

[123] H. A. Mizes, K.-G. Loh, R. J. D. Miller, S. K. Ahuja, E. F. Grabowski, *Appl. Phys. Lett*. **1991**, *59*, 2901.

[124] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, O. Marti, *Meas. Sci. Technol*. **1997**, *8*, 1333.

[125] V. Percec, M. N. Holerca, S. N. Magonov, D. J. P. Yeardley, G. Ungar, H. Duan, S. D. Hudson, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 706.

[126] Diese Messung wurde durchgeführt von S. Seiko, University North Carolina, Department of Chemistry, USA.

[127] Y. Saikaigudin, T. Shikata, H. Urakami, A. Tamura, H. Hirata, *J. Elektron Micros*. **1987**, *36*, 168.

[128] T. Tachibana, T. Yoshizumi, K. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1979**, *52*, 34.

[129] Y. J. Zhang, M. Jin, R. Lu, Y. Song, L. Jiang, Y. Zhao, T. J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1960.

[130] S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, A. Mourran, R. Azumi, U. Beginn, G. Zipp, C.-H. Ahn, M. N. Holerca, V. Percec, M. Möller, *Langmuir* **2000**, *16*, 6862.

[131] Hyperchem Simulation, MM^+

[132] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *3*, 529.

[133] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.

[134] Die relativ hohen Abweichungen im Stickstoffwert resultieren wahrscheinlich aus Verunreinigungen, die trotz mehrfacher Reinigung nicht entfernt werden konnten. Das dies zu einer Beeinflussung im Aggregationsverhalten der jeweiligen Substanz führt, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die das Entstehen dieser Arbeit erst möglich gemacht haben:

- bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Rieger für die interessante Aufgabenstellung und den großen Freiraum für eigene Ideen
- bei Frau Dr. Hild für die Möglichkeit der Durchführung der AFM-Messungen und die stete Diskussionsbereitschaft
- bei Prof. Dr. Banhart für die Messung der TEM- und EDX-Proben
- bei den Mitgliedern der Abteilung für ihre Hilfsbereitschaft und manch schöne Stunden ohne Arbeit
- bei all Denjenigen, die Service Messungen für mich durchgeführt haben
- Martin gilt mein Dank für seine moralische Unterstützung und seine unerschöpfliche Geduld

Lebenslauf

Kerstin Kreischer
Diplom-Chemikerin
Geburtsdatum: 3. Oktober 1975
Geburtsort: Saarlouis
Nationalität: deutsch

AUSBILDUNG

06/95	Abitur am Robert Schuman Gymnasium, Saarlouis
10/98-04/99	Sokrates Stipendium: Studienaufenthalt an der Heriot-Watt University Edinburgh, Schottland
10/95-08/00	Studium der Chemie (Diplom) an der Philipps-Universität Marburg
ab 10/00	Promotion an der Universität Ulm / Abteilung Anorganische Chemie II

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

04/98-07/98	Studentische Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
08/99-09/99	Praktikum bei F.Hoffmann-LaRoche, Basel, Schweiz
10/99-02/00	Studentische Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
10/00-12/03	Wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Universität Ulm
08/02	Forschungsaufenthalt an der Universität Helsinki und Universität Jyväskylä, Finnland

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir persönlich und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt.

Ulm, den 25.02.2004

Kerstin Kreischer