

Neuartige anionische und selbst-assemblierbare Tenside mit dendritischem Molekülaufbau

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

genehmigte

DISSERTATION

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

vorgelegt

von Dipl.-Chem. **Claudia Constance Akpo**
geboren am 08.12.1973 in Leipzig

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

Tag der Verleihung: 14.10.2005

„Träume dir dein Leben schön und mach aus diesen Träumen eine Realität.“

Marie Curie

Meinen Eltern

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlagen und Methoden	4
2.1	Dendrimere	4
2.1.1	Synthesestrategien	5
2.1.2	Potenzielle Anwendungsgebiete	9
2.2	Tenside	11
2.3	Tensideigenschaften	13
2.3.1	Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)	14
2.3.2	Bestimmung der Oberflächenspannung	15
2.3.3	Abgeleitete tensidchemische Parameter	16
2.4	Langmuir-Blodgett-Filme	16
2.4.1	Präparation der LB-Filme	17
2.5	Filmanalytik	22
2.5.1	Randwinkelmessungen – Drop Shape Analysis (DSA)	23
2.5.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy)	24
2.6	Grundlagen des Flotationsprozesses	27
3	Synthesestrategie	28
3.1	Prinzipieller Aufbau der dendritischen Amphiphile	28
3.2	Knüpfung von Amidbindungen	31
3.3	Synthese der dendritischen Grunbausteine	33
3.4	Synthese der hydrophoben Dendren	34
3.5	Darstellung der monodendritischen Amphiphile	36
3.5.1	Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit	36
3.5.2	Zielverbindungen mit flexibler Spacereinheit	38
3.6	Synthese der bidendritischen Amphiphile erster Generation	40
3.6.1	Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit	40
3.6.2	Zielverbindungen mit flexibler Spacereinheit	42
3.7	Synthese der bidendritischen Amphiphile zweiter Generation	44
3.7.1	Darstellung des geschützten hydrophilen Dendrons	44
3.7.2	Verknüpfung zum bidendritischen Amphiphile zweiter Generation	47

4	Untersuchungen und Ergebnisse	48
4.1	Kritische Mizellbildungskonzentration	48
4.2	LB-Filmbildungsexperimente	49
4.2.1	Monofilme der dendritischen Amphiphile auf der Subphase Wasser	49
4.2.2	Monofilme der Amphiphile auf einer 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung	55
4.2.3	Hystereseeexperimente	57
4.2.4	Übertragung der Monofilme auf feste Substrate	58
4.3	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	60
4.4	Flotationsexperimente und Kontaktwinkelmessungen	63
5	Zusammenfassung	71
6	Ausblick	77
7	Experimenteller Teil	78
7.1	Allgemeine Angaben	78
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	80
7.3	Synthese der monodendritisch verzweigten Amphiphile	83
7.3.1	Vorstufen – Synthese der Dendren	83
7.3.2	Synthese der Zielverbindungen mit dendritischer Verzweigung im lipophilen Molekülbereich	92
7.4	Synthese der bidendritischen Amphiphile in der 1. Generation	107
7.4.1	Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit	107
7.4.2	Zielverbindung mit flexibler Spacereinheit	115
7.5	Synthese der bidendritischen Amphiphile in der 2. Generation	118
7.5.1	Vorstufen – Synthese der Dendren	118
7.5.2	Vorstufen – Synthese der Ankergruppen	120
7.5.3	Zielverbindung mit starrer Spacereinheit	122
8	Publikationen	126
	Lebenslauf	
	Danksagung	

1 Einleitung und Zielsetzung

Basierend auf den Funktionsprinzipien der Natur ermöglicht die Supramolekulare Chemie durch die Kombination von Selbstorganisationsprozessen und molekularer Erkennung den gezielten Aufbau komplexer Systeme aus molekularen Bausteinen. Seit den Anfängen¹ erlebt die Entwicklung dieses viel versprechenden Forschungsgebietes einen rasanten Aufschwung². Zunehmend rücken sich selbst-organisierende supramolekulare Strukturen infolge ihres Potenzials als innovative Materialien für zukünftige Technologien in den Mittelpunkt der Forschung³.

Insbesondere die faszinierend verzweigten Kreationen der Natur regten aufgrund ihrer einzigartigen Architektur und Effizienz die Nachahmung derartiger Netzwerke auf molekularer Ebene an und führten zur Entwicklung der Dendrimere. Diese dreidimensional hochgeordneten, multifunktionellen Makromoleküle, deren Aufbau unter Repetition analoger Syntheseyklen in diskreten Generationen erfolgt, weisen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Struktur eine Vielzahl bemerkenswerter Eigenschaften auf. Die hohe Dichte an funktionellen Gruppen an der Peripherie, die Ausdehnung dieser Verbindungen bis in den Nanometerbereich, die Existenz einer „nutzbaren“ Oberfläche und die variable Gastfixierung sowie der Wirkstofftransport eröffnen vielfältige Einsatzmöglichkeiten und begründen das wachsende interdisziplinäre Interesse⁴.

Erstaunlicherweise fanden Dendrimere bisher (d.h. zu Beginn dieser Arbeit) kaum Beachtung auf dem Gebiet der Tensidchemie. Aus diesem Grund richtete sich der Fokus im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 285 „Partikelwechselwirkungen bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik“ innerhalb des Teilprojektes C3 „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Partikeltechnologie“ partiell auf dendritisch verzweigte Amphiphile und regte zu entsprechenden Untersuchungen an⁵.

¹ a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053.

² a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**; b) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York **1993**.

³ H. Eickenbusch, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, D. Wechlser, *Technologiefrüherkennung: Kontrollierte Selbstorganisation für zukünftige technische Anwendungen*, VDI-Technologiezentrum im Auftrag des BMBF (Eds.), Band 55, **2004**.

⁴ F. Vögtle, C. A. Schalley (Eds.), in *Top. Curr. Chem.* 228, *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**.

⁵ P. U. Müller, C. C. Akpo, E. Weber, *Abschlussbericht zum Sonderforschungsbereich 285*; Eds.: K. Husemann, K. Graichen, Shaker Verlag, Aachen, **2004**, S. 273.

Generell beschäftigte sich das genannte Forschungsprojekt mit naturwissenschaftlichen Grundlagenstudien und verfolgte das Ziel, fundamentale Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung chemischer Hilfsstoffe bei der mineralischen Flotation zu erfassen. Besonderes Interesse galt dabei der Steuerung und effizienteren Gestaltung des Erkennungsprozesses. Dieser Aspekt stimulierte zu dem Entwurf, funktionsorientierte Sammlerstrukturen durch spezifische Spacereinheiten geometrisch kontrolliert zu verknüpfen, um somit eine gezielte Anordnung von Sammlermolekülen in Adsorptionsschichten zu realisieren, wodurch sich die Effizienz und Selektivität des Mineralaustrages im Flotationsprozess in viel versprechender Weise günstig beeinflussen lässt⁶.

Das neu entwickelte Konzept der supramolekularen Strukturbildung durch Einsatz präorganisierter Aggregate inspirierte dazu, dendritisch verzweigte Amphiphile als spezielle Sammlermoleküle zur selektiven Hydrophobierung von Mineraloberflächen zu entwerfen. Dieser Strukturtyp mit seinem baumartig verästelten Aufbau und der dadurch resultierenden hohen Bündelung von sammler-typischen polaren Kopfgruppen und lipophilen Alkylketten, ist durch die klare räumliche Trennung des hydrophilen und hydrophoben Segmentes an der Peripherie des Moleküls charakterisiert (Abb. 1.1). Darüber hinaus ermöglicht die Strategie einer kaskadenartigen Synthese die Anzahl der Verzweigungsstellen in den einzelnen dendritischen Molekülsegmenten und somit die Dichte der gebündelten Sammlereinheiten zu steuern. Auf diesem Weg lässt sich dann gezielt Einfluss auf die Hydrophilie-Hydrophobie-Balance des Moleküls nehmen, um so auftretende Bündelungseffekte systematisch zu erforschen.

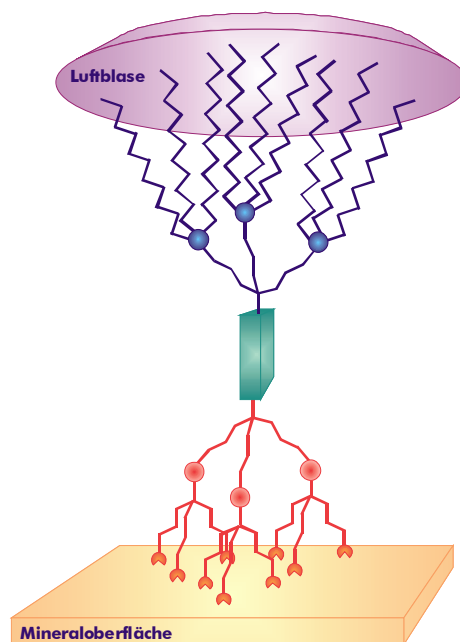


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Haftung eines bidendritischen Amphiphils an einer mineralischen Oberfläche im Flotationsprozess

⁶ a) P. U. Müller, C. C. Akpo, K. W. Stöckelhuber, E. Weber, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 114-115, 291; b) P. U. Müller, *Dissertation* **2002**, TU Bergakademie Freiberg.

Unter grundlagenorientierten und praxisrelevanten Gesichtspunkten widmete sich die vorliegende Arbeit der Entwicklung neuartiger, dendritisch verzweigter Amphiphile mit potenziellen Sammler- und Filmbildungseigenschaften auf der Basis supramolekularer Konstruktionsprinzipien. Neben der synthetischen Realisierung sowie umfassender analytischer Charakterisierung der dargestellten Substanzen standen ebenso Studien zu den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Mittelpunkt des Interesses. Aus diesen Aspekten ergeben sich folgende konzeptionelle Schwerpunkte:

- synthetische Realisierung der anvisierten dendritisch verzweigten Amphiphile mit variierender Hydrophilie-Hydrophobie-Balance,
- analytische Charakterisierung der präparierten Verbindungen,
- Bestimmung der Oberflächenaktivität zur Ermittlung tensidchemisch relevanter Parameter,
- Untersuchungen der Filmbildungseigenschaften der Amphiphile hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Monoschichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche,
- Übertragung der monomolekularen Filme auf feste Trägermaterialien unter Anwendung der Langmuir-Blodgett-(LB)-Technik,
- Charakterisierung der Oberflächentopographie der erzeugten Modelladsorptionsschichten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM),
- Test der neuartigen Amphiphile auf ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien im Mikroflotationsversuch in einer nicht modifizierten Hallimond-Röhre,
- Untersuchungen der hydrophobierenden Wirkung der neuen Sammler mittels Randwinkelbestimmung im Dreiphasenkontakt Wasser/Luft/Monofilm unter Anwendung der DSA-Methode,
- komplexe Zusammenhänge zwischen molekularer Topologie der dendritisch verzweigten Amphiphile, dem Bündelungsgrad, ihrer Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Filme sowie der erzielten Wirkung im Flotationsprozess analysieren und erfassen,
- Resümee.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Dendrimere

Perfekt verzweigte Makromoleküle weisen eine faszinierend ästhetische Molekülarchitektur auf, die an Baumkronen erinnert. In Analogie zu ihrem Aufbau entstand für diese neue Verbindungsklasse die Bezeichnung Dendrimere (griechisch: dendron = Baum, meros = Teil). Seit den ersten grundlegenden Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet nahm die Entwicklung einen rasanten Aufschwung und führte zu vielfältigen Strukturvariationen. Das zunehmende Interesse an diesen einzigartigen Makromolekülen spiegelt sich in zahlreichen Übersichtsartikeln¹ wider.

Prinzipiell lässt sich die dendritische Struktur in drei Segmente einteilen, den multifunktionalen Kern, die inneren Verzweigungseinheiten und die peripheren Endgruppen (Abb. 2.1). Darüber hinaus stellt jedes direkt an den Kern gebundene Molekülfragment einen dendritischen Ast (Dendron) dar, dessen Anzahl an Verzweigungsstellen der jeweiligen Generation entspricht.

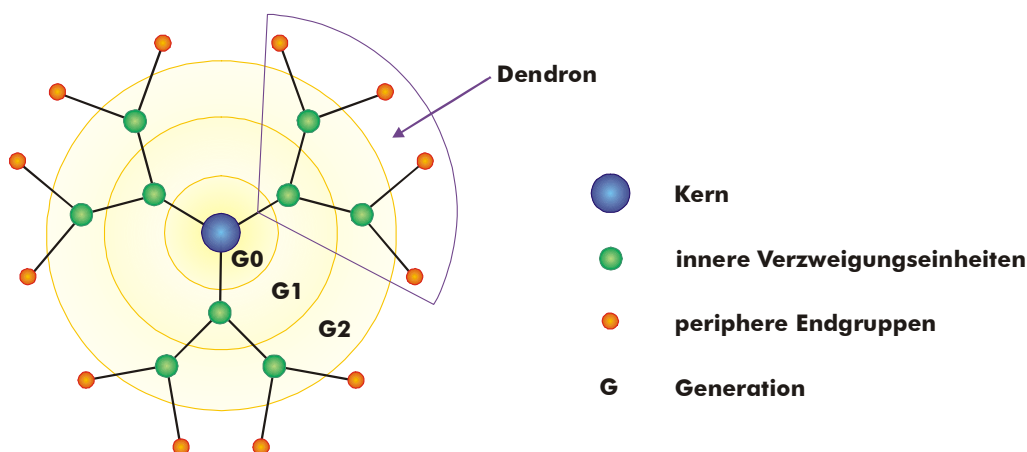


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines sphärischen Dendrimers der zweiten Generation

¹ a) D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2719; b) M. J. Cloninger, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, 6, 742; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; d) J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other Dendritic polymers*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, **2001**; e) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819; f) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76; g) M. W. P. L. Baars, E. W. Meijer, *Top. Curr. Chem.* **2000**, 210, 131; h) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665; i) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, 7, 1689; j) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 934; k) H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chemie unserer Zeit* **1996**, 30, 75.

2.1.1 Synthesestrategien

Im Jahre 1978 stellte F. Vögtle et al.² erstmalig ein Verfahren vor, das infolge sich wiederholender Reaktionsschritte zu hochverzweigten Polyaminen führte und prägte den Begriff Kaskadensynthese. Generell lassen sich Dendrimere über repetitive Synthesesequenzen in diskreten Generationen aufbauen. Dazu existieren zwei grundlegende Strategien: einerseits die divergente und andererseits die konvergente Syntheseroute.

Divergente Synthesestrategie

Die divergente Synthesestrategie basiert auf dem Aufbau des Dendrimers von Innen nach Außen. Ausgehend von einem multifunktionalen Kern erfolgt durch die Anknüpfung von Verzweigungseinheiten mit jedem Synthesesyklus die stufenweise Erweiterung des Dendrimers um eine neue Generation (Abb. 2.2), bis sterische Effekte eine weitere vollständige Reaktion der Endgruppen verhindern. Ein entscheidender Nachteil dieser Syntheseroute liegt in der Voraussetzung eines quantitativen Umsatzes während jedes Reaktionsschrittes, der oft nur durch einen hohen Überschuss an Reagenz zu erzwingen ist. Unvollständig reagierende Endgruppen führen zu Defekten und fehlerhaften Molekülen, die sich aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit nur schwer chromatographisch abtrennen lassen. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Darstellung von Dendrimern hoher Generationen.

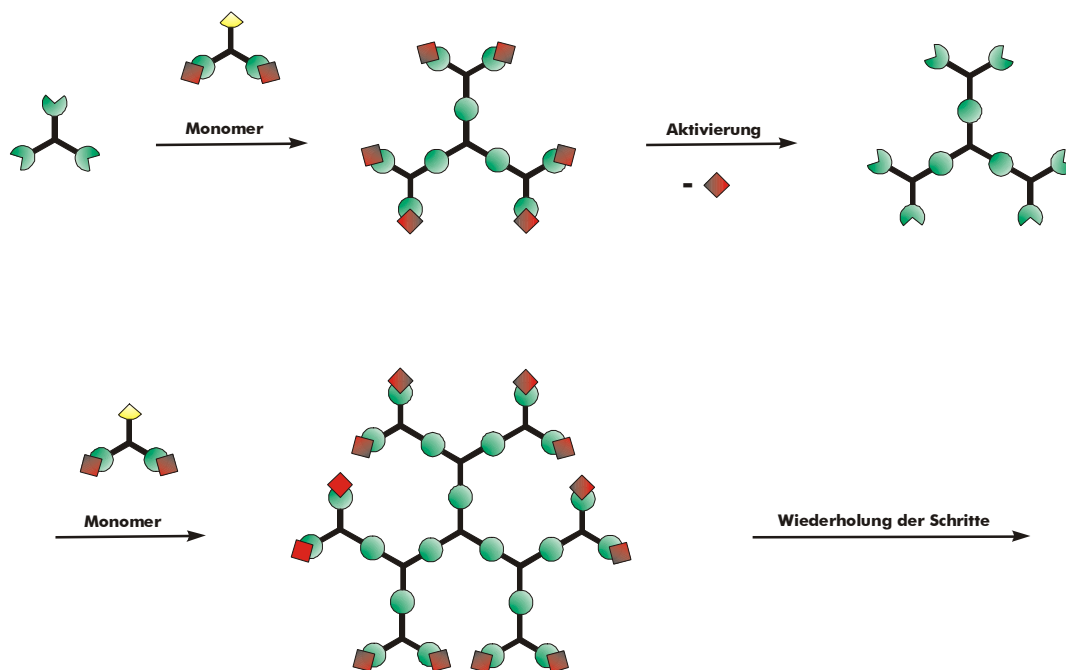


Abb. 2.2: Allgemeines Schema^{1e} der divergenten Synthesestrategie

² E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 2, 155.

Typische Vertreter sind die Poly(amidoamin) (PAMAM)-Dendrimere von D. A. Tomalia et al.³, die von E. W. Meijer et al.⁴ synthetisierten Poly(propylenimin)-Dendrimere sowie die von G. R. Newkome et al.⁵ unter der Bezeichnung Arborole bekannten Kaskadenpolymere (Abb. 2.3).

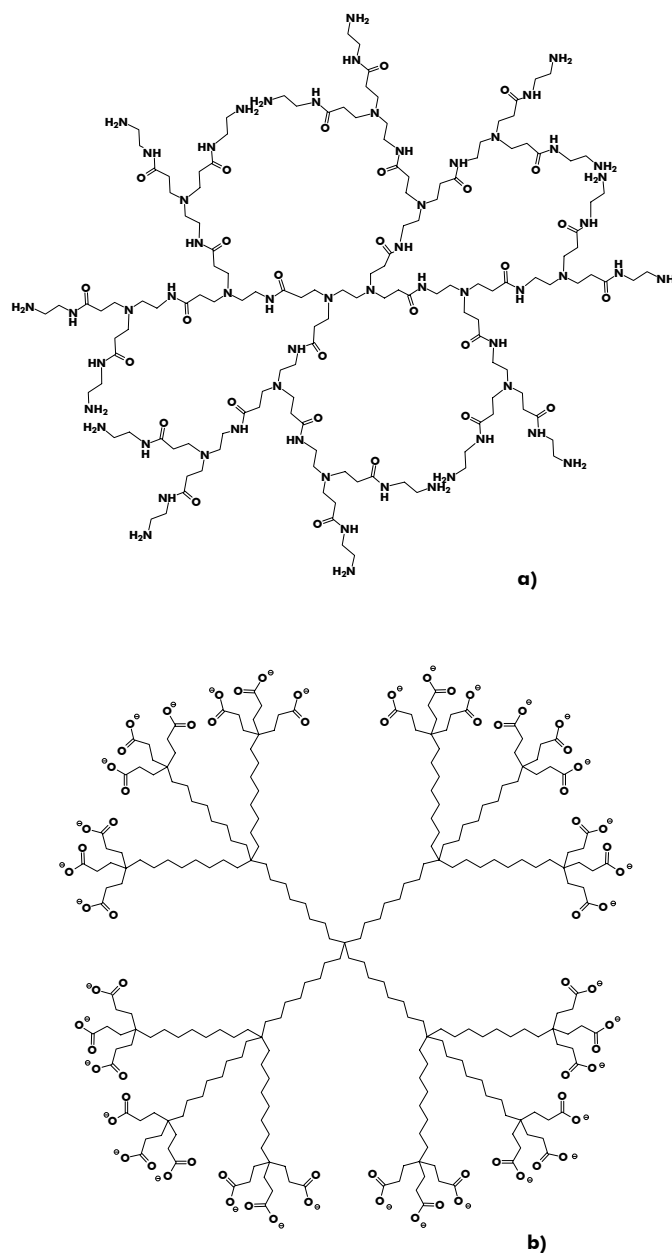


Abb. 2.3: Ausgewählte Vertreter der divergenten Synthesestrategie: a) D. A. Tomalias' PAMAM-Dendrimer, b) G. R. Newkome's unimolekulare Micelle [Gegenion $N(CH_3)_4^+$]

³ a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117; b) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; c) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, 19, 2466.

⁴ E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1370.

⁵ a) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003; b) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 849; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1205; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1207.

Konvergente Synthesestrategie

Als alternative Synthesemethode entwickelten J. M. J. Fréchet und C. J. Hawker⁶ sowie J. S. Moore⁷ und T. M. Miller⁸ die konvergente Strategie, die im Gegensatz zur divergenten Route von der späteren Peripherie des Moleküls ausgeht und das dendritische Gerüst schrittweise von Außen nach Innen aufbaut. Zunächst erfolgt die Darstellung der dendritischen Segmente (Dendren), deren Anbindung an einen multifunktionalen Kern erst im finalen Reaktionsschritt stattfindet (Abb. 2.4). Insbesondere bei höheren Generationen der einzelnen Dendren gestaltet sich das Verknüpfen mit dem Kernmolekül aufgrund gegenseitiger sterischer Hinderung problematisch. Der Vorteil dieser Synthesevariante liegt in den relativ einfach zu bewältigenden Reinigungsoperationen.

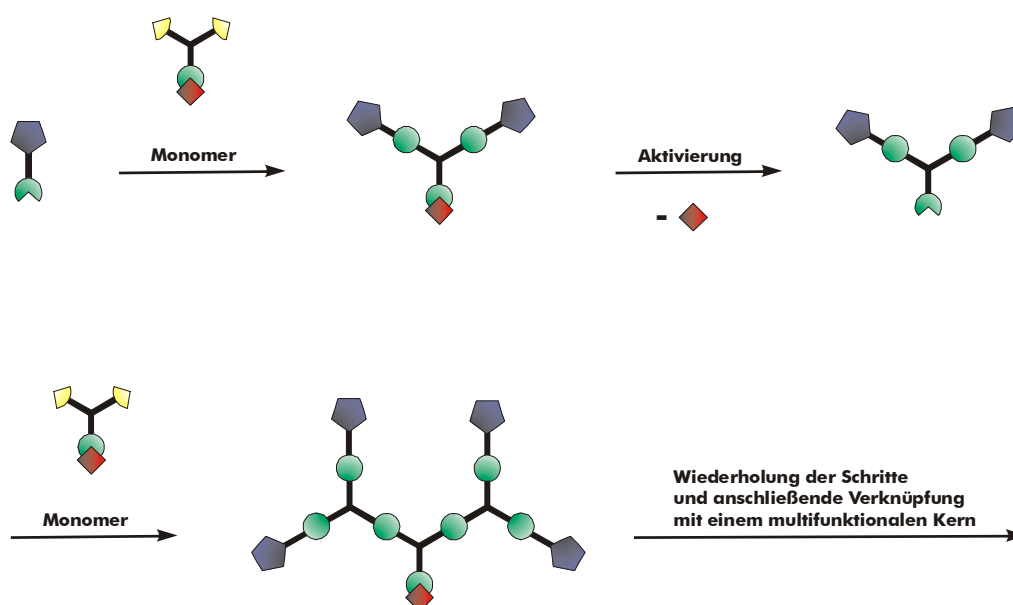


Abb. 2.4: Schematische Darstellung^{1a} der konvergenten Synthesestrategie

Im Zuge der effizienteren Darstellung von perfekt verzweigten Dendrimeren entwickelten sich weitere Synthesekonzepte, von denen repräsentativ die durch Fréchet⁹ eingeführte konvergente Zwei-Stufen Methode (double-stage convergent method) an dieser Stelle Erwähnung findet. Dieses Syntheseprinzip basiert auf der Anknüpfung monofunktionaler, konvergent aufgebauter Dendren an die peripheren Endgruppen eines divergent dargestellten, multifunktionalen kleinen Dendrimers (hypercore). Gegenüber der konvergenten Methode besteht der Vorteil dieser Synthesestrategie in der Verringerung der sterischen Effekte während der Fixierung der einzelnen Segmente.

⁶ a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638; c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1990**, 23, 4726.

⁷ a) J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, 24, 5893; b) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 261; c) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4537.

⁸ a) T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346; b) T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, 25, 3143.

⁹ K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252.

Abb. 2.5 präsentiert ausgewählte Vertreter, deren Synthese auf der konvergenten Strategie beruht.

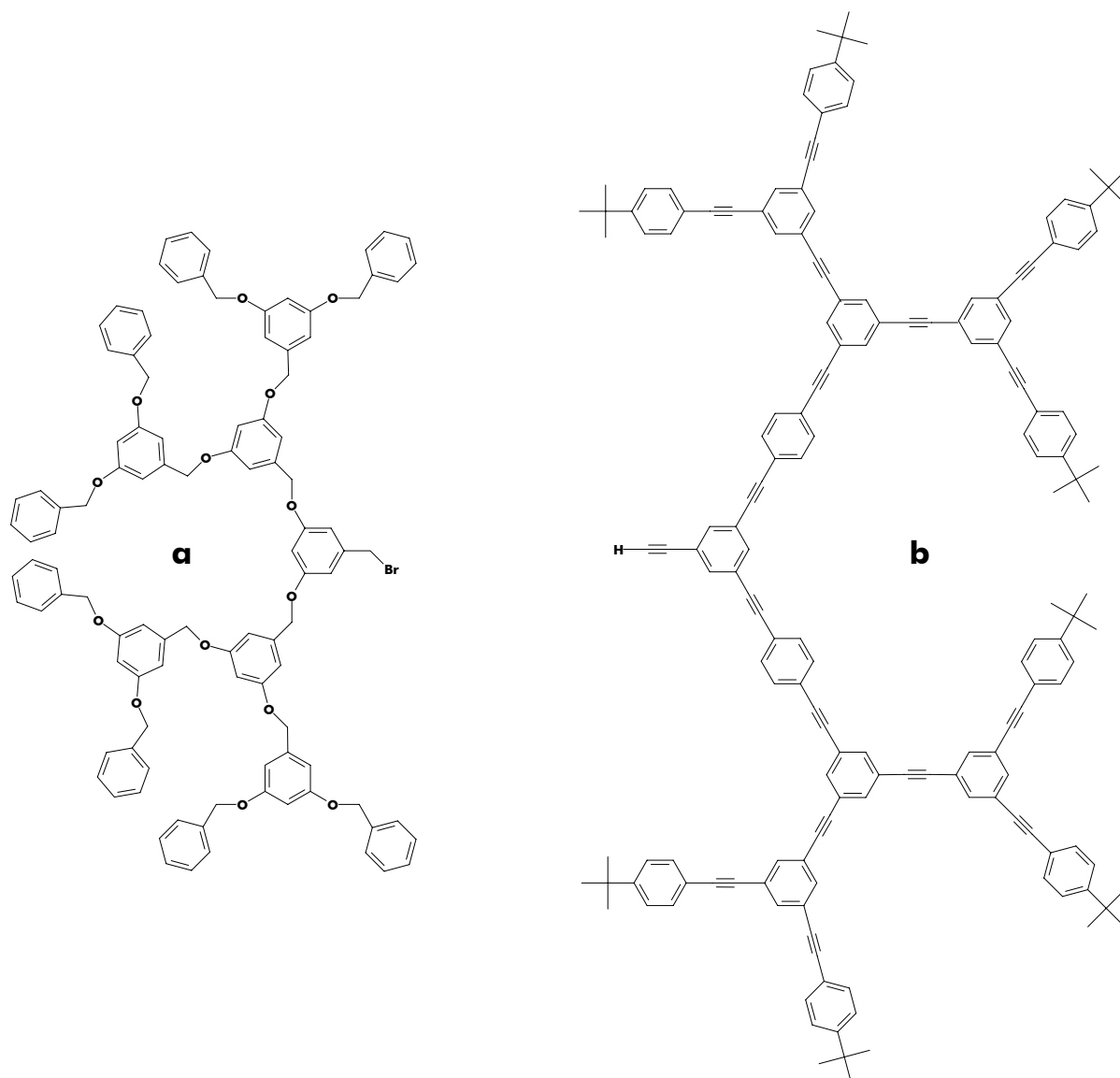


Abb. 2.5: ausgewählte Vertreter synthetisiert nach der konvergenten Synthesestrategie:

a) J. M. J. Fréchet's Poly(arylether)-Dendron, b) J. S. Moore's Phenylacetylen-Dendron

Dendrimere verfügen im Vergleich zu den hypervverzweigten Kaskadenpolymeren und linearen Polymeren über eine Fülle interessanter Eigenschaften und weisen die im Folgenden aufgeführten Besonderheiten auf.

- Monodispersität
- definierte Molekülgröße – sowie definierte Anzahl an peripheren Endgruppen
- Bündelung funktioneller Endgruppen an der gut zugänglichen Peripherie
- Kavitäten im Inneren – steigende Raumfüllung vom Kern zur Peripherie

2.1.2 Potenzielle Anwendungsgebiete

Dendrimere gewinnen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Struktur und den daraus resultierenden faszinierenden Eigenschaften zunehmend an Bedeutung. Während anfänglich vor allem die Entwicklung effizienterer Syntheserouten sowie die eindeutige physikalische und chemische Charakterisierung der dendritischen Makromoleküle im Mittelpunkt stand, fokussiert sich das Interesse in letzter Zeit verstärkt auf anwendungsbezogene Aspekte¹⁰. Durch gezielte Modifikation des dendritischen Grundgerüsts sowie spezifische Funktionalisierung der Peripherie ergeben sich vielfältige Strukturvariationen, die neue potenzielle Anwendungsgebiete eröffnen.

Im Zuge der rasanten Entwicklung finden maßgeschneiderte, perfekt verzweigte Makromoleküle Beachtung in der Katalyse¹¹, als photoaktive¹² und redoxaktive Systeme¹³, in der Supramolekularen Chemie¹⁴ (insbesondere in der Wirt-Gast-Chemie^{19, 15}) sowie als Flüssigkristalle¹⁶ und auf dem Sektor der Biochemie^{1b}. Zu einem der attraktivsten Forschungsgebiete gehört derzeit die Medizin¹⁷, welche vielversprechende Einsatzmöglichkeiten für Dendrimere in Diagnostik und Therapie bietet. Sie finden insbesondere als Magnetresonanz-Kontrastmittel¹⁸ zur Visualisierung von Blutgefäßen, Organen oder Gewebe, als potenzielle Krebstherapeutika in der Bor-Neutroneneinfangtherapie¹⁹, als Transfektionsreagenzien²⁰ sowie als synthetische Impfstoffe und beim Arzneimitteltransport²¹ zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung Anwendung.

-
- ¹⁰ a) F. Vögtle (Ed.), *Top. Curr. Chem. Vol. 197, Dendrimers*, **1998**; F. Vögtle (Ed.), *Vol. 210, Dendrimers II: Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry*, **2000**, F. Vögtle (Ed.), *Vol. 212, Dendrimers III: Design, Dimension, Function*, **2001**, F. Vögtle, C. A. Schalley (Eds.), *Vol. 217, Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis*, **2001**, F. Vögtle, C. A. Schalley (Eds.), *Vol. 228, Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**; b) G. M. Dykes, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **2001**, 76, 903.
- ¹¹ a) M. E. Piotti, F. Rivera Jr., R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9471; b) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1878.
- ¹² a) D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, 388, 454; b) A. Andronov, J. M. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 18, 1701.
- ¹³ a) P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1773; b) C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4023.
- ¹⁴ a) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681; b) J. M. J. Fréchet, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 4782; c) P. J. Grittin, L. J. Twyman, *Supramol. Chem.* **2003**, 15, 5.
- ¹⁵ a) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, 265, 1226; b) D. M. Watkins, Y. Sayed-Sweet, J. W. Klimash, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *Langmuir* **1997**, 13, 3136.
- ¹⁶ a) D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1709; b) V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11061; c) M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjes, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2456.
- ¹⁷ a) M. Liu, J. M. J. Fréchet, *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, 2, 393; b) H. Stephan, H. Spies, B. Johannsen, K. Gloe, U. Hahn, F. Vögtle, *Wissenschaftlich-Technische Berichte, Mensch und Umwelt* **2001/2002**, FZR-327, 29; c) A. T. Florence, N. Hussain, *Adv. Drug. Delivery. Rev.* **2001**, 50, 69.
- ¹⁸ B. Misselwitz, H. Schmitt-Willich, W. Ebert, T. Frenzel, H.-J. Weinmann, *Magn. Reson. Mater. Phys. Biol. Med.* **2001**, 12, 128.
- ¹⁹ B. Qualmann, M. M. Kessels, H.-J. Musiol, W. D. Sierralta, P. W. Jungblut, L. Moroder, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 970.
- ²⁰ A. U. Bielinska, C. Chen, J. Johnson, J. R. Baker Jr., *Bioconj. Chem.* **1999**, 10, 843.

Die Erzeugung ultradünner Schichten aus Dendrimern stellt einen weiteren faszinierenden Aspekt dieses Forschungsgebietes dar und trifft vor allem im Bereich der Materialwissenschaften auf reges interdisziplinäres Interesse²². Offensichtlich eignen sich mit Dendrimern modifizierte Goldoberflächen als Sensoren für flüchtige organische Komponenten²³.

Die amphiphilen Dendrimere gewinnen zunehmend an Bedeutung und sind in zahlreichen der hier aufgeführten Forschungssektoren zu entdecken. Aus diesem Grund erfolgte keine separate Darstellung. Die Abb. 2.6 präsentiert die vielfältigen Einsatzgebiete für Dendrimere und weist auf das immense Anwendungspotenzial dieser außergewöhnlichen Makromoleküle hin, welches aufgrund der Komplexität in diesem Abschnitt nur eine Andeutung fand.

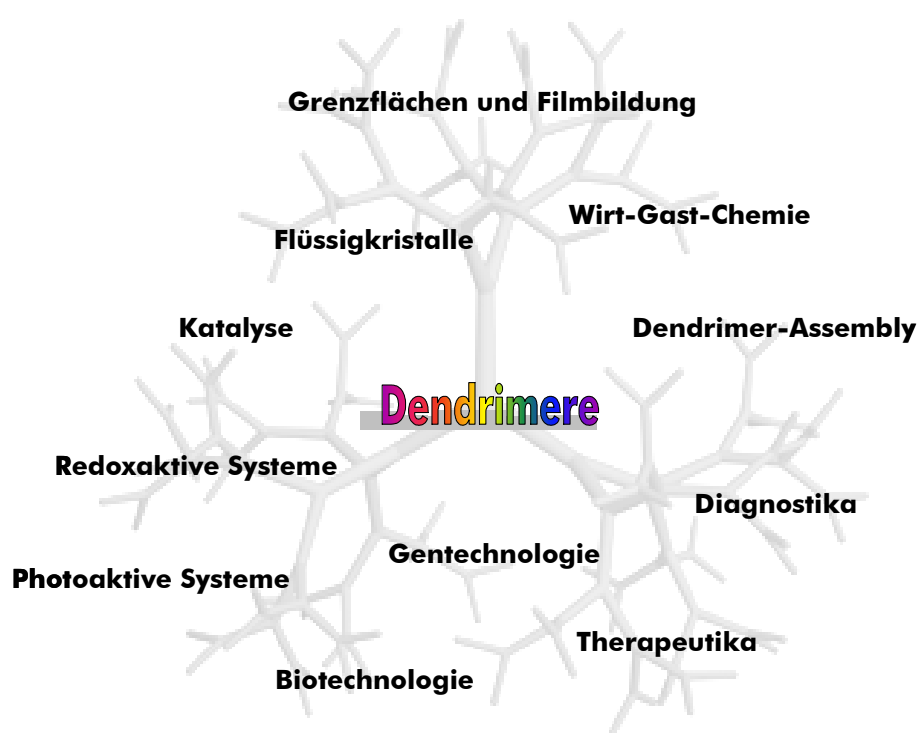


Abb. 2.6: Ausgewählte Anwendungsgebiete für dendritische Makromoleküle

²¹ a) M. Liu, J. M. J. Fréchet, *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, 2, 39; b) J. Dennig, E. Duncan, *Reviews in Molecular Biotechnology* **2002**, 90, 339.

²² a) M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3988; b) V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 253; c) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 375; d) G. Sui, M. Micic, Q. Huo, R. M. Leblanc, *Langmuir* **2000**, 16, 7847; e) L. Zhang, L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, *Current Topics in Colloid Interface Science* **2001**, 4, 195; f) D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2001**, 14, 1229; g) K. L. Genson, D. Vaknin, O. Villacencio, D. V. McGrath, V. V. Tsukruk, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11277; h) D. K. Yoon, H.-T. Jung, *Langmuir* **2003**, 19, 1154.

²³ a) M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3988; b) M. Zhao, H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2708; c) H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peetz, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4492.

2.2 Tenside^{24, 25}

Tenside sind aufgrund ihres amphiphilen Charakters grenzflächenaktiv. Prinzipiell bestehen sie aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Segment. Den hydrophoben Molekülteil bilden in der Regel lineare oder verzweigte Alkylketten. Gelegentlich liegt der Kohlenwasserstoffrest aber auch zyklisch vor oder wurde durch Substitution (z. B. Perfluorierung) modifiziert. Die Klassifizierung der Tenside basiert üblicherweise auf der strukturellen Beschaffenheit der hydrophilen Kopfgruppe. Grundsätzlich erfolgt die Unterteilung in Anionentenside, Kationentenside, amphotere und nichtionische Tenside. Abb. 2.7 illustriert den amphiphilen Molekülaufbau anhand eines Anionentensids.

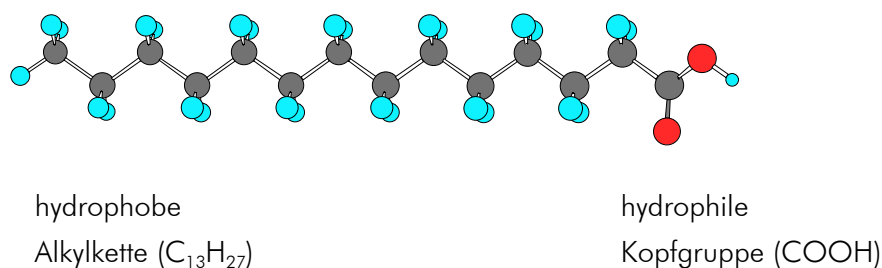


Abb. 2.7: Allgemeiner amphiphiler Molekülaufbau eines anionischen Tensids

Anionische Tenside stellen derzeit die bedeutendste Gruppe der grenzflächenaktiven Verbindungen dar. Sie weisen als negativ geladene, funktionelle Kopfgruppen vorzugsweise Carboxylate, Sulfate sowie Sulfonate auf. Die wichtigsten Vertreter sind neben den aus natürlichen Rohstoffen hergestellten Seifen, die auf petrochemischer Basis fabrizierten linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Alkansulfonate (SAS) sowie die alternativen, vollständig und schnell biologisch abbaubaren Fettalkoholsulfate (FAS) oder Fettalkoholethersulfate (FAES). Aufgrund des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses enthalten zahlreiche Wasch- und Reinigungsmittel anionische Tenside, deren größter Nachteil in ihrer Empfindlichkeit gegenüber hartem Wasser liegt.

Die **nichtionischen Tenside** sind die zweitwichtigste Gruppe. Sie gewinnen aufgrund ihrer Toleranz in Bezug auf die Wasserhärte, ihrer vielfach besseren Löslichkeit und den damit verbundenen Vorteilen in der Waschleistung selbst bei niedrigen Temperaturen zunehmend an Bedeutung. Des Weiteren zeichnen sie sich durch eine gute biologische Abbaubarkeit aus. Im Gegensatz zu den ionischen Tensiden besteht das hydrophile Molekülsegment vielfach aus ungeladenen Polyether- oder Polyhydroxyfunktionen, deren elektronegative Sauerstoffatome zur Polarisierung beitragen. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem die Fettalkoholpolyglykolether und die Zuckertenside. Während der Verbrauch der erheblich umweltbelastenden Alkylphenolethoxylate (APEO) sinkt, rücken die vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe erzeugten, hautfreundlicheren Alkylpolyglycoside (APG) verstärkt in den Mittelpunkt des Interesses.

²⁴ K. Koswig, H. Stache, *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1993**.

²⁵ KATALYSE e.V., Institut für angewandte Umweltforschung, *Das Umweltlexikon*, Kiepenhauer & Witsch, Köln, **1993**.

Kationische Tenside weisen einen positiv geladenen hydrophilen Kopfbereich auf, der insbesondere funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis enthält und überwiegend als quaternäre Ammoniumgruppe vorliegt. Aufgrund ihrer unvorteilhaften Wirkung während des Reinigungsprozesses finden sie kaum Anwendung als waschaktive Substanzen, sondern kommen bevorzugt als Weichspüler zum Einsatz. Ferner wirken sie konservierend, antiseptisch und zeichnen sich durch ein relativ gutes Haftvermögen aus. Repräsentativ für diese Tensidklasse sind die biozid wirkenden Benzalkoniumchloride.

Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert infolge ihres zwitterionischen Charakters als Anion- oder Kationtenside vor. Aufgrund der hohen Herstellungskosten spielen sie nur eine untergeordnete Rolle und finden angesichts ihrer ausgeprägten Wasch- und Schaumeigenschaften sowie guten dermatologischen Verträglichkeit hauptsächlich in Körperpflegemitteln und industriellen Spezialreinigern Anwendung. Zu den derzeit wichtigsten Vertretern zählen die Phospholipide und Betaine.

Des Weiteren existieren Tenside, die mehrere hydrophile Kopfgruppen im Molekül vereinen, wobei diese entweder direkt benachbart oder durch einen Spacer voneinander getrennt vorliegen. Derzeit gewinnt eine neue Klasse außergewöhnlicher Tenside, die so genannten **Gemini-Tenside**²⁶, zunehmend an Bedeutung. Im Gegensatz zu den konventionellen Tensiden bestehen sie aus mindestens zwei amphiphilen Einheiten, die in der Nähe der hydrophilen Kopfgruppen über ein Spacersegment miteinander verknüpft sind. Sie zeichnen sich durch eine ungewöhnlich hohe Oberflächenaktivität und besonders niedrige kritische Mizellbildungskonzentrationen aus. Ähnliche Strukturen weisen die **Bolaform-Tenside**²⁷ auf. Bei diesem Tensidtyp sind die identisch hydrophilen Kopfgruppen über eine lange hydrophobe, zuweilen modifizierte Alkylkette miteinander verbunden.

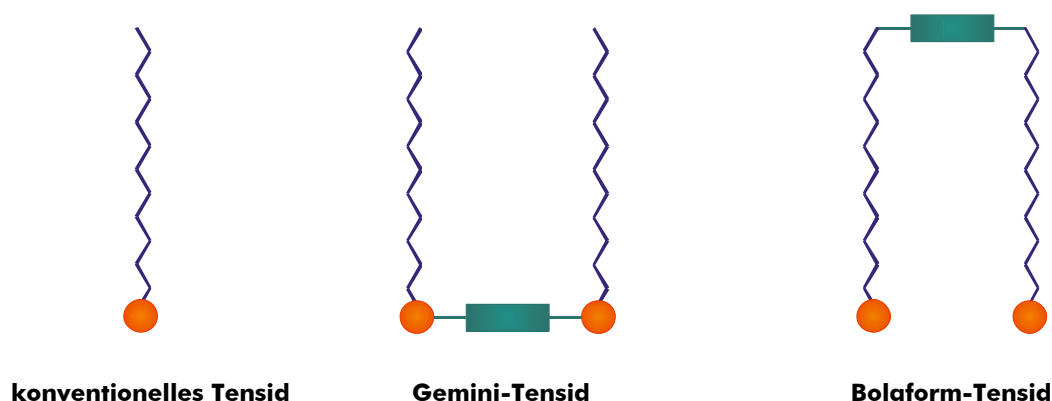


Abb. 2.8: Schematische Darstellung verschiedener Tensidstrukturen

²⁶ a) F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1451; b) M. J. Rosen, D. J. Tracy, *J. Surf. Det.* **1998**, 1, 547; c) F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1980; d) R. Zana, in *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*, R. Zana, J. Xia (Eds.), Marcel Dekker, New York, **2003**, S. 331; d) M. J. Rosen, *J. Surf. Det.* **2004**, 7, 348.

²⁷ a) G. H. Escamilla, G. R. Newkome, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2013; b) R. Zana, in *Spec. Surfactants*, D. I. Robb (Ed.), Blackie, London, **1997**, S. 81.

Tenside prägen in vielfältiger Art und Weise unseren Alltag. Aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften stellen sie die wichtigsten Komponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln dar. Des Weiteren finden sie als Netzmittel, Antistatika, Schaumbildner, Emulgatoren, Stabilisatoren, Textil- und Flotationshilfsmittel etc. in zahlreichen industriellen Sektoren Anwendung. Insbesondere in der Erzaufbereitung (Flotation) spielen sie eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus kommen sie in der Lack- und Farbenindustrie, bei der Papierherstellung und -verarbeitung, in Kunststoffen, Pflanzenschutzmitteln, bauchemischen Produkten, im Bereich der Metallbehandlung sowie in der pharmazeutischen, kosmetischen und Nahrungsmittelindustrie zum Einsatz.

2.3 Tensideigenschaften^{28,29}

Tenside besitzen aufgrund ihrer amphiphilen Struktur die Fähigkeit sich an Phasengrenzflächen anzulagern und monomolekulare Filme auszubilden. Dabei orientieren sich die Moleküle mit ihren hydrophilen Kopfgruppen zur polaren wässrigen Phase hin, während sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste zur unpolaren Phase ausrichten. Infolgedessen setzen Tenside die Grenzflächen-spannung herab und verändern darüber hinaus die Benetzungseigenschaften.

Im Bereich niedriger Tensidkonzentrationen liegen die amphiphilen Moleküle molekulardispers vor und adsorbieren unter Ausbildung einer Monoschicht an den vorhandenen Grenzflächen. Mit zunehmender Konzentration und nach vollständiger Bedeckung der Wasseroberfläche mit Tensidmolekülen assoziieren die Monomere zu Mizellen, um die Kontakte zwischen der wässrigen Phase und dem hydrophoben Segment zu minimieren. Die Tensidkonzentration, bei der diese spontane, reversible Selbstaggregation einsetzt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bezeichnet, oberhalb derer sich die Tensidmonomere mit den Mizellen in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Die Gestalt und Größe der gebildeten Mizellen hängt im Wesentlichen von der molekularen Tensidstruktur, der Konzentration des Tensids, der Temperatur, dem Elektrolytgehalt sowie von weiteren äußeren Parametern ab. Bei höheren Tensidkonzentrationen bilden sich aus den Kugel-, Stäbchen- oder Scheibenmizellen vielfältige übergeordnete Strukturen. Diese durch Selbstorganisation entstandenen lyotropen flüssigkristallinen Mesophasen³⁰ treten als kubische, hexagonale oder lamellare Phasen auf. Letztere sind aus Stapeln von Tensiddoppelschichten so genannten Bilayers aufgebaut und dienen unter anderem als Modellsysteme für biologische Membrane. Darüber hinaus führt die unter Rühren oder Ultraschall spontan erfolgende Aggregation bimolekularer Schichten zu konzentrischen Vesikeln³¹ (Liposomen), die aufgrund ihrer Fähigkeit biologisch aktive Substanzen zu verkapseln, zunehmend an Bedeutung gewinnen.

²⁸ H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.

²⁹ Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**.

³⁰ a) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117; b) C. C. Müller-Goymann, in *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, H. Stegemeyer (Ed.), Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1999**, S. 141.

³¹ R. Schubert, in *Pharmazeutische Technologie: Moderne Arzneiformen*, R. H. Müller, G. E. Hildebrandt (Eds.), 2. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1998**, S. 219.

2.3.1 Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)

In der Grenzflächen- und Kolloidchemie stellt die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) unter konstanten experimentellen Bedingungen einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung von Tensiden dar. Die zahlreichen Methoden zu ihrer Bestimmung basieren auf der Tatsache, dass im Bereich der cmc infolge der Aggregation monomerer Tensidmoleküle zu Mizellen eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften der Tensidlösungen deutliche Änderungen aufweisen. Abb. 2.9 illustriert die typischen Kurvenverläufe der Oberflächenspannung, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des osmotischen Drucks sowie des Trübungskoeffizienten.

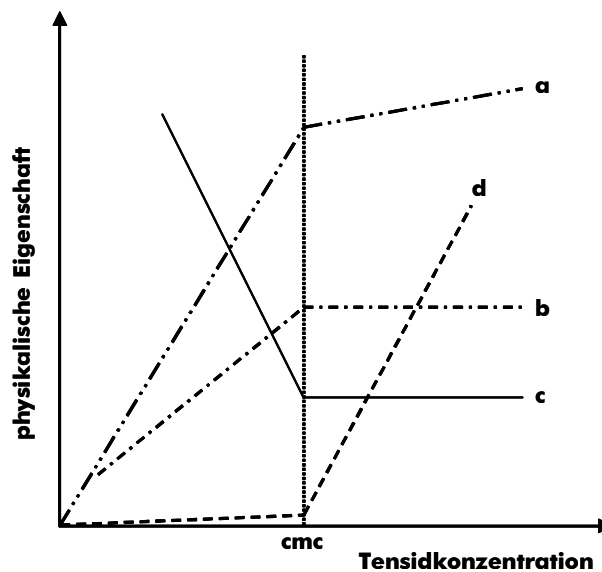


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Änderung ausgewählter physikalischer Eigenschaften von Tensidlösungen mit zunehmender Konzentration

- a) spezifische elektrische Leitfähigkeit – λ_e
- b) osmotischer Druck – π_c
- c) Oberflächenspannung – σ
- d) Trübungskoeffizient – τ_s

Die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration erfolgt bevorzugt durch Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration. Der spezifische Kurvenverlauf zeichnet sich zunächst durch ein steiles Absinken der Oberflächenspannung aus. Nach Absättigung der Wasseroberfläche mit Tensidmolekülen, übt eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Oberflächenspannung aus und es stellt sich ein nahezu konstanter Wert ein. Der zu registrierende Knickpunkt entspricht der cmc. Eine weitere, einfach durchzuführende Methode zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) stellt die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in ionischen Tensidsystemen dar. Bei diesem Standardverfahren spiegelt sich die verringerte Beweglichkeit der Ionen infolge des Übergangs in die mizellare Phase in einem deutlich schwächeren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit wider.

2.3.2 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Grenzflächenspannung zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten gegenüber einer Gasphase wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Sie spielt eine entscheidende Rolle bei Adhäsions- und Adsorptionsprozessen sowie Benetzungsvorgängen. Im Gegensatz zur Volumenphase, in der sich die zwischenmolekularen Kräfte gegenseitig kompensieren, weisen die Moleküle an der Oberfläche aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen mit den Teilchen der angrenzenden Gasphase einen energetisch höheren Zustand auf. Daraus resultiert eine ins Flüssigkeitsinnere gerichtete Kraft, deren Bestreben in der Minimierung der Oberfläche liegt und zu kugelförmigen Tropfen führt. Die Oberflächenspannung oder spezifische Oberflächenenergie entspricht der reversiblen Arbeit, die aufzuwenden ist, um die Oberfläche (bei T und $p = \text{konstant}$) um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung existieren vielfältige Messverfahren³², von denen am häufigsten die Ringmethode nach du Noüy, die Blasendruckmethode sowie die Wilhelmy-Platten-Methode³³ (Abb. 2.10) zur Anwendung kommen.

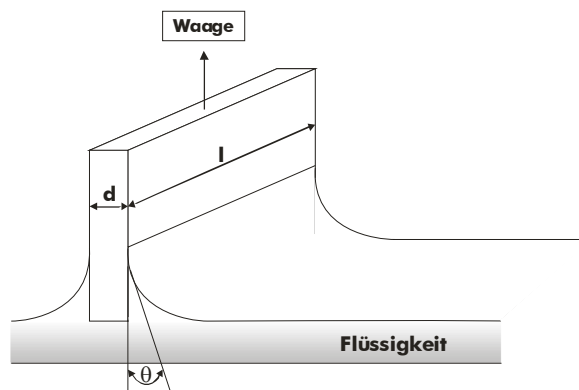


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Wilhelmy-Platten-Methode: Plättchen mit einem rechteckigen Querschnitt der Länge l und der Dicke d , θ Randwinkel

Die Wilhelmy-Platten-Methode beruht auf der Kraftmessung an einem dünnen Plättchen, aus Glas, Platin oder Filterpapier, das senkrecht in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht wird. Infolge der Benetzung der Platte steigt eine dünne Flüssigkeitslamelle nach oben und zieht das Plättchen der Länge l und der Dicke d durch ihr zusätzliches Gewicht in die Flüssigkeit. Mithilfe einer Langmuir-Waage erfolgt die Registrierung der Kraft F , die erforderlich ist, um die auf das Plättchen senkrecht nach unten wirkende Komponente der Oberflächenkraft zu kompensieren und das Plättchen in seiner ursprünglichen Position zu halten. Die Oberflächen-spannung σ (Gl.: 2-1) lässt sich daher aus folgender Formel ermitteln:

$$\sigma = \frac{F}{(2l \cdot d) \cos \theta} \quad \text{Gl.: 2-1}$$

³² DIN 53914 Prüfung von Tensiden: Bestimmung der Oberflächenspannung.

³³ L. Wilhelmy, *Ann. Phys. Chem.* **1863**, 29, 177.

2.3.3 Abgeleitete tensidchemische Parameter

Die Eigenschaften grenzflächenaktiver Substanzen lassen sich neben der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) ebenso mit weiteren tensidchemisch relevanten Parametern beschreiben. In der Literatur erfolgt vielfach die Angabe des c_{20} -Wertes. Diese signifikante Größe stellt die Tensidkonzentration dar, welche die Oberflächenspannung um 20 mN/m herabsetzt und charakterisiert die Tendenz eines amphiphilen Moleküls an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu adsorbieren. Der pc_{20} -Wert bezeichnet den negativ dekadischen Logarithmus dieser Konzentration. Darüber hinaus spiegelt die Beziehung cmc/c_{20} die Mizellbildung im Verhältnis zur Effizienz der Tensidadsorption wider. Der häufig verwendete Parameter σ_{cmc} entspricht der Oberflächenspannung bei der die Selbstaggregation zu Mizellen einsetzt.

Im Bereich geringer Tensidkonzentration besteht zwischen der Oberflächenspannung und der Adsorption der Tensidmoleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche ein Zusammenhang, der durch die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme (Gl.: 2-2) beschrieben wird, auf deren Basis sich die in einer monomolekularen Grenzschicht maximal mögliche Überschusskonzentration Γ_{max} ermitteln lässt. In der nachfolgend aufgeführten Gleichung stellt T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und der Term $(\delta\sigma/\delta\log c)_T$ den Anstieg der σ -logc-Isothermen unterhalb der cmc dar.

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

Die pro adsorbiertes Tensidmolekül zur Verfügung stehende Fläche A lässt sich aus folgender Beziehung (Gl.: 2-3) abschätzen. Dabei steht N für die Avogadro-Konstante.

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

2.4 Langmuir-Blodgett-Filme³⁴

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts beobachtete A. Pockels³⁵, dass amphiphile Moleküle die Tendenz aufweisen, an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu adsorbieren. Basierend auf diesen bedeutenden Forschungsergebnissen entdeckte I. Langmuir³⁶ während seiner Untersuchungen, dass diese Filme nur aus einer Monolage bestehen und entwickelte in den darauf folgenden Jahren die experimentellen Methoden zur Präparation und Charakterisierung monomolekularer Schichten

³⁴ a) A. Ulman, *An Introduction to Thin Organic Films – From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**; b) M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films: An introduction*, University Press, Cambridge, **1996**.

³⁵ A. Pockels, *Nature* **1891**, 43, 437.

³⁶ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.

sukzessiv weiter. Darüber hinaus gelang es I. Langmuir³⁷ und K. Blodgett³⁸ diese hochgeordneten, quasi-zweidimensionalen Schichtsysteme auf feste Substrate zu übertragen. Mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik, die insbesondere die Forschergruppe um H. Kuhn³⁹ entscheidend verbesserte, lassen sich aus monomolekularen Filmen definierte, supramolekulare Strukturen mit variablen physikalischen und chemischen Eigenschaften aufbauen. Dieser Aspekt begründet das wachsende Interesse an ultradünnen organischen Schichten und deren vielfältige Anwendungsgebiete, die im Folgenden nur andeutungsweise aufgeführt sind.

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit biologischen Membranen dienen bevorzugt LB-Filme verschiedener Phospholipide⁴⁰ und Glycolipide⁴¹ als Modellsysteme zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen der Architektur von Lipidmembranen und deren komplexen Funktionen sowie selektiven Transportmechanismen. Des Weiteren kommen LB-Filme auf den Sektoren der nichtlinearen Optik⁴², der Sensortechnik⁴³ und in der Mikroelektronik⁴⁴ zum Einsatz.

2.4.1 Präparation der LB-Filme

Der Prozess zur Präparation von LB-Filmen durchläuft im Wesentlichen folgende Teilabschnitte:

- Spreitung der gelösten Amphiphile
- Kompression des monomolekularen Films
- Transfer der Monoschicht auf feste Trägermaterialien

Sowohl für die Reproduzierbarkeit der Kompressionsisothermen als auch für die Qualität der übertragenen Monofilme sind eine konstante Temperatur und ein genau definierter pH-Wert, ultrapure Subphasen sowie eine hohe Reinheit der amphiphilen Verbindungen und Lösungsmittel essenziell. Darüber hinaus erfolgt die Präparation üblicherweise unter Reinraumbedingungen, um weitere Störfaktoren einzugrenzen und ein staubfreies Equipment zu gewährleisten.

³⁷ I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1920**, 15, 62.

³⁸ a) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007; b) K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964.

³⁹ a) H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 11, 345; b) H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1971**, 10, 620.

⁴⁰ B. Lindholm-Sethson, in *Focus on Biotechnology, Vol. 7, Physics and Chemistry Basis of Biotechnology*, M. de Cuyper, J. W. Bulte (Eds.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2001**, 131.

⁴¹ A. P. Girard-Egrot, J.-P. Chauvet, P. Boullanger, P. R. Coulet, *Coll. Surfaces B* **2002**, 23, 319.

⁴² a) I. Prieto, M. T. Martin, L. Camacho, in *Nanoscales Materials*, L. M. Liz-Marzán, V. P. Kamat (Eds.), Kluwer Academic Publishers, **2003**, 303; b) H. D. McCullough III, L. S. Regen, *Chem. Commun.* **2004**, 24, 2787.

⁴³ a) S. A. Stern, *J. Membr. Sci.* **1994**, 94, 1; b) M. L. Goldenberg, R. M. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1957; c) H. Motschmann, H. Möhwald, in *Handbook of Applied Surfaces and Colloid Chemistry*, K. Holmberg (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 79; d) N. Watanabe, H. Ohnuki, T. Saiki, H. Endo, M. Izumi, T. Imakubo, *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 404.

⁴⁴ a) M. C. Petty, M. R. Bryce and D. Bloor (Eds.), *An Introduction to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, **1995**; a) R. L. McCreery, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4477.

Spreitung

Die Ausbreitung einer flüssigen Volumenphase auf einer Festkörper- oder Flüssigkeitsoberfläche wird als Spreitung bezeichnet und führt zu einer monomolekularen Schicht. Als treibende Kraft wirkt der Spreitungsdruck π_s (Gl.: 2-4) der aufgetragenen Flüssigkeit. Dieser setzt sich aus der Differenz der Oberflächenspannung σ_1 der filmtragenden Subphase und der Summe der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit σ_2 und der Grenzflächenspannung der neu entstandenen Grenzfläche γ_{12} zusammen.

$$\pi_s = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \quad \text{Gl.: 2-4}$$

Zunächst liegt das zu spreitende, weitestgehend wasserunlösliche Amphiphil gelöst in einem leicht flüchtigen, nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel vor. Üblicherweise finden Chloroform, Essigsäureethylester oder Toluol Anwendung. Infolge des tropfenweisen Aufbringens eines definierten Volumens der gelösten Filmsubstanz auf die Subphase bildet sich an der Wasser/Luft-Grenzfläche nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine monomolekulare Schicht aus.

Kompression

Mithilfe der Filmwaagentechnik⁴⁵ lässt sich durch zweidimensionale Kompression die verfügbare Fläche pro Molekül auf der Subphase kontinuierlich verändern und das Kompressionsverhalten der Monoschicht charakterisieren. Der resultierende Oberflächendruck π (Gl.: 2-5) berechnet sich aus der Differenz der Oberflächenspannung der reinen Subphase σ_0 und der mit einem monomolekularen Film bedeckten Wasseroberfläche σ_M .

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_M \quad \text{Gl.: 2-5}$$

Prinzipiell stehen für die Messung des Oberflächendrucks π zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Während bei der Barrierenmethode nach Langmuir (Abb. 2.11) die Registrierung direkt über die Auslenkung eines Kraftaufnehmers erfolgt, beruht die indirekte Variante auf der Messung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Platten-Methode (Abb. 2.12).

Der Kurvenverlauf des kontinuierlich gemessenen Oberflächendrucks in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration bei konstanter Temperatur gibt Aufschluss über das Verhalten der filmbildenden Substanz an der Wasser/Luft-Grenzfläche während der Kompression. In der entsprechenden Oberflächendruck-Flächen-Isotherme wird die Abszisse üblicherweise in der pro Molekül zur Verfügung stehenden Fläche angegeben, die sich aus der Anzahl der gespreiteten Moleküle und der Gesamtfläche des monomolekularen Films berechnet.

⁴⁵ G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, **1966**.

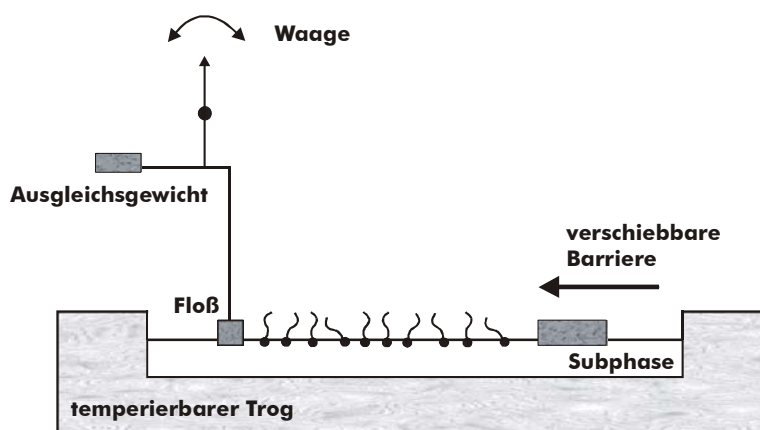


Abb. 2.11: Direkte Messmethode – Schematische Darstellung einer Filmwaage nach Langmuir

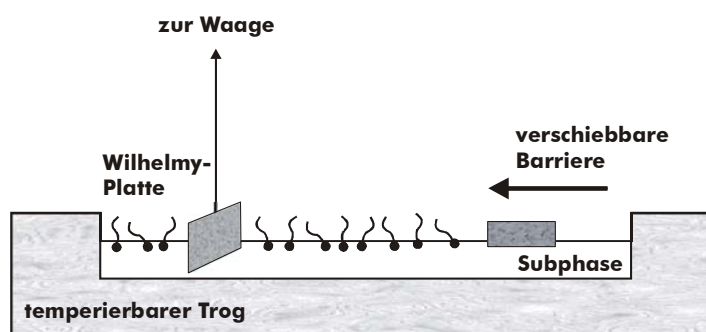


Abb. 2.12: Indirekte Messmethode – Schematische Darstellung einer Filmwaage mit Wilhelmy-Plättchen

π/A -Isothermen^{46, 47}

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung des Verhaltens amphiphiler Substanzen an der Wasser/Luft-Grenzfläche stellen die Oberflächendruck-Flächen- (π/A) -Isothermen dar. Ihr typischer Kurvenverlauf gibt Aufschluss über die während der kontinuierlichen Kompression auftretenden Phasenzustände der monomolekularen Filme, deren grundsätzliche Klassifizierung Abb. 2.13 schematisch verdeutlicht.

Nach dem Spreiten steht den amphiphilen Molekülen genügend Platz zur Verfügung, um sich relativ ungehindert auf der Wasseroberfläche zu bewegen. Der Film befindet sich in einem gasanalogen Zustand (a), in dem praktisch keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen existieren und weist eine hohe Kompressibilität auf. Mit zunehmender Flächenverringern treten

⁴⁶ A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

⁴⁷ G. Roberts, *Langmuir Blodgett Films*, Plenum Press, New York, **1990**.

die Moleküle ab der jeweils charakteristischen lift-off-Fläche miteinander in Wechselwirkung und beginnen sich gegenseitig in ihrer Orientierung zu beeinflussen. In diesem flüssig-expandierten Bereich (b) steigt der Oberflächendruck zunächst deutlich an, bis sich die Phase infolge der weiteren kontinuierlichen Kompression unter konstantem Oberflächendruck in die flüssig-kondensierte Phase (d) umwandelt. Während des Phasenüberganges (c) findet eine räumliche Ausrichtung der Alkylketten statt, die nun stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind. Bei erneuter Minimierung der Trogfläche wird die monomolekulare Schicht weiter komprimiert und geht schlagartig in einen festanalogen Zustand über. In diesem liegen die Moleküle dicht gepackt vor und weisen einen hohen Ordnungsgrad auf. Eine weitere Komprimierung führt schließlich zum Kollaps des Monofilms und zur Bildung von ungeordneten Polyschichten. Die Moleküle beginnen unter dem ansteigenden Druck in die dritte Dimension auszuweichen, da der zur Verfügung stehende Platz nicht mehr ausreicht. Am Kollapspunkt beansprucht das Molekül die kleinstmögliche Fläche unter Beibehaltung seiner Orientierung zur Wasseroberfläche. Aus dem charakteristischen Kollapspunkt mit dem korrelierenden Kollapsdruck Π_K und der Kollapsfläche A_K lassen sich somit Rückschlüsse auf die molekulare Anordnung der Moleküle im höchsten Kompressionszustand schließen. Aufgrund der Tatsache, dass der Kollapspunkt häufig nicht genau zu ermitteln ist, erfolgt üblicherweise die Bestimmung des mittleren Flächenbedarf A_0 der Moleküle durch Extrapolation des linearen Anstieges der π/A -Isotherme auf den Oberflächendruck $\Pi_0 = 0$.

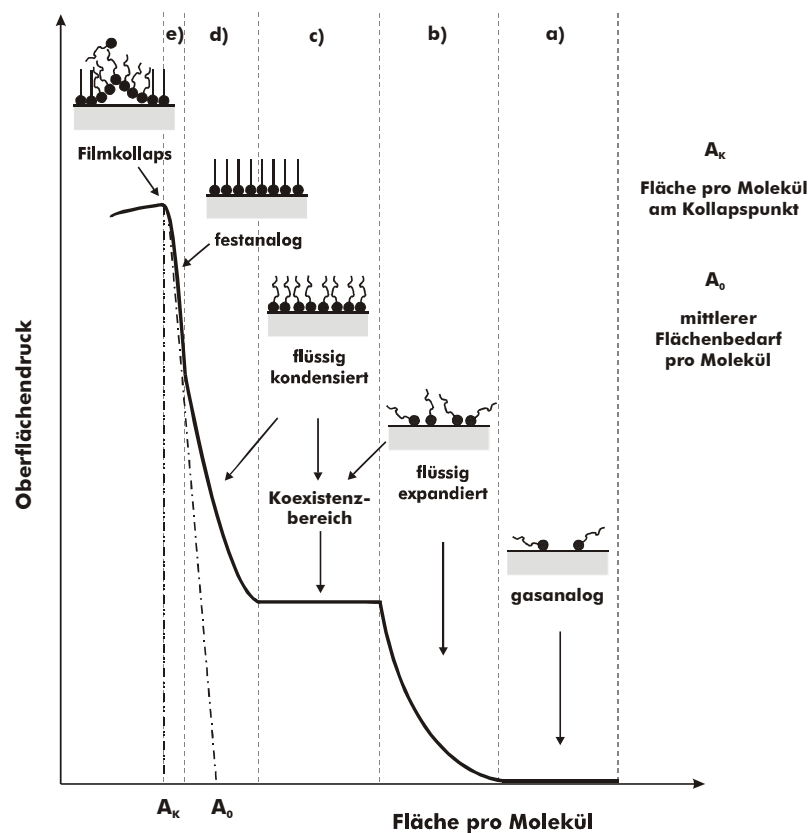


Abb. 2.13: π/A -Isotherme eines monomolekularen Films mit den Zuständen a) gasanalog, b) flüssig-expandiert, c) Koexistenzbereich von flüssig-expandiert und flüssig-kondensiert d) flüssig-kondensiert, e) festanalog und dem Kollapspunkt

Transfer der Monoschichten auf feste Trägermaterialien

Die Präparation der Mono- oder Multischichten auf feste Trägermaterialien erfolgt durch vertikales Ein- und Austauchen des Substrates in die mit einem monomolekularen Film bedeckte Subphase unter konstantem Oberflächendruck. Während des Transfers einer Monoschicht haften in Abhängigkeit von der Natur der Substratoberfläche entweder die hydrophilen oder die hydrophoben Molekülsegmente. Abb. 2.14 illustriert das Prinzip der unterschiedlichen Beschichtungsprozesse.

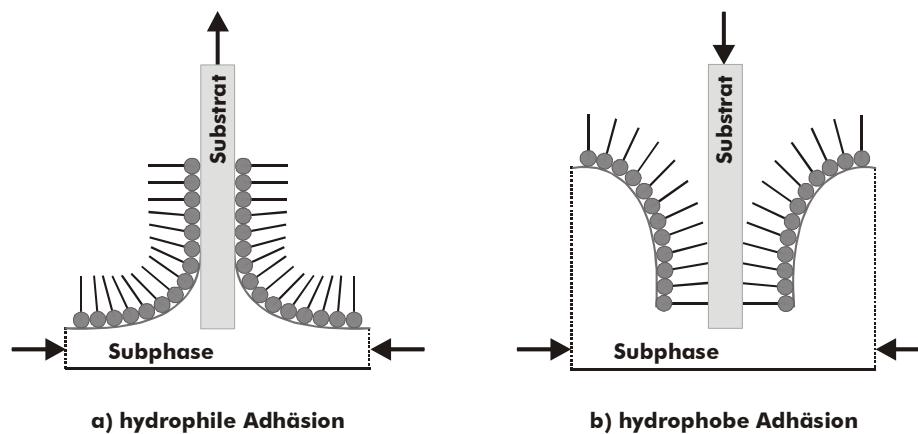


Abb. 2.14: Prinzip der Übertragung einer monomolekularen Schicht:
 a) auf eine hydrophile Substratoberfläche während des vertikalen Austauchens des Trägers
 b) auf eine hydrophobe Substratoberfläche während des vertikalen Eintauchens des Trägers

Infolgedessen ergeben sich verschieden strukturierte Multischichttypen (Abb. 2.15):

- **X – Typ** Eine Übertragung der Monoschicht findet nur beim vertikalen Eintauchen des hydrophoben Trägers statt. Folglich orientieren sich die hydrophoben Segmente der amphiphilen Moleküle zur Substratoberfläche.
- **Y – Typ** Die Übertragung erfolgt beim Ein- und Austauchen. Dies führt zu einer alternierenden Anordnung der Monofilme, die in Abhängigkeit von der Substrateigenschaft eine unterschiedliche Struktur aufweist.
- **Z – Typ** Die Monoschicht wird nur beim Austauchen auf den hydrophilen Träger übertragen. Infolgedessen zeigen die hydrophilen Moleküleinheiten zur Substratoberfläche.

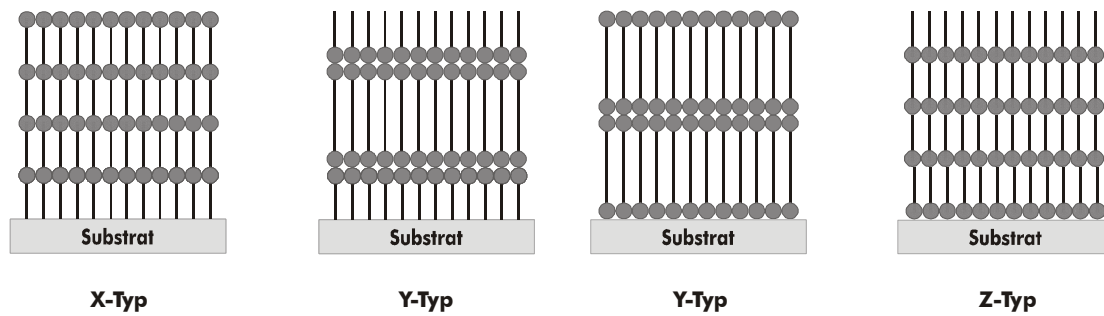


Abb. 2.15: verschiedene Langmuir-Blodgett-Multischicht-Typen X, Y und Z nach 4 Übertragungsvorgängen

Das Übertragungsverhältnis TR liefert erste Informationen über die Qualität der übertragenen Filme und ist definiert als Quotient aus der während des Beschichtungsvorgangs verringerten Fläche des Monofilms auf der Subphase und der beschichteten Substratoberfläche. Im Idealfall beträgt das Übertragungsverhältnis 1. Allerdings lassen sich in der Praxis häufig abweichende Werte registrieren, da für einen idealen Transferprozess verschiedene Parameter relevant sind, wie z.B:

- Substrateigenschaften – hydrophil oder hydrophob,
- Subphasenbedingungen – Temperatur, pH-Wert, Konzentration und Art der Gegenionen,
- Übertragungsdruck,
- Geschwindigkeit während des Ein- und Austauschs.

2.5 Filmanalytik

Zur Charakterisierung von Monoschichten und molekularen Schichtsystemen existieren vielfältige Analysentechniken, die im Folgenden nur vereinzelt aufgeführt sind.

Mithilfe der optischen Mikroskopie lässt sich das Aggregationsverhalten der Monofilme an der Wasser/Luft-Grenzfläche studieren. Dabei werden die während der Kompression auftretenden morphologischen Phasen des monomolekularen Films mit einem Brewsterwinkelmikroskop⁴⁸ (BAM) beobachtet und synchron aufgezeichnet. Eine gebräuchliche Methode zur Untersuchung von Multischichtstrukturen stellt die Röntgenreflexionsmessung dar, die Informationen über die lamellare Struktur der Filme liefert. Weiterhin finden die IR- und UV/VIS-Spektroskopie Anwendung. Zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses rücken Rastersondenverfahren⁴⁹ (STM, AFM, SNOM), die Aussagen über die Oberflächentopographie der präparierten Schichten ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Messungen des Randwinkels und Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM).

⁴⁸ a) D. Hönig, D. Möbius, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4590; b) D. Hönig, D. Möbius, *Thin Solid Films* **1992**, 159, 1.

⁴⁹ a) S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface analysis with STM and AFM*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; b) G. G. Warr, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 88.

2.5.1 Randwinkelmessungen – Drop Shape Analysis (DSA)

Benetzungsphänomene spielen in zahlreichen technologischen Bereichen eine entscheidende Rolle und sind bis heute Gegenstand intensiver Forschungen.

Die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche durch die aufliegende Flüssigkeit (z.B. Wasser) lässt sich mithilfe des Randwinkels θ beschreiben, der im Dreiphasenkontakt von fester, flüssiger und gasförmiger Phase auftritt (Abb. 2.16).

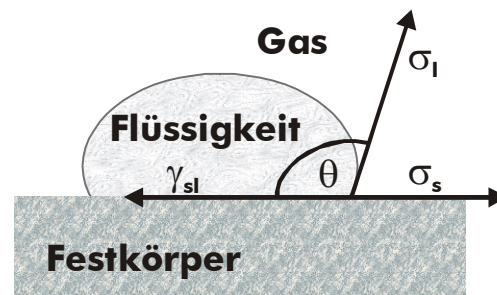


Abb. 2.16: Verhältnisse im Dreiphasenkontakt von Festkörper, Flüssigkeit und Gasphase, σ_s Oberflächenspannung des Festkörpers, σ_l Oberflächenspannung der Flüssigkeit, γ_{sl} Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit, θ Randwinkel

Der Zusammenhang zwischen den Grenzflächenspannungen Festkörper/Wasser, Festkörper/Luft, Wasser/Luft und dem Randwinkel wird durch die Young'sche Gleichung (Gl.: 2-6) beschrieben.

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

Während bei einem Kontaktwinkel von 0° der Wassertropfen zu einem monomolekularen Film auf dem Substrat zerläuft und es vollständig benetzt, berührt er bei einem Kontaktwinkel von 180° die Oberfläche nur in einem Punkt, was zu keiner Benetzung des Substrates führt. In der Natur treten diese beide Extremfälle allerdings nicht auf. Generell gilt, je größer der Randwinkel ($\theta > 90^\circ$), desto hydrophober ist die Oberfläche. Infolgedessen findet nur eine geringe Benetzung statt. Im Gegensatz dazu weist ein kleiner Randwinkel ($\theta < 90^\circ$) auf eine hydrophile Substratoberfläche mit guter Benetzbarkeit hin.

Zur Bestimmung des Randwinkels existieren verschiedene Messverfahren, die auf der Methode des liegenden Tropfens beruhen. Die bekannte DSA-Methode basiert auf diesem Prinzip. Dabei erfolgt die Messung des Randwinkels an einem dynamischen Tropfen, während sein Volumen entweder vergrößert (Fortschreitwinkel) oder verkleinert (Rückzugswinkel) wird. Während der Messung des Fortschreitwinkels verbleibt die Nadelspitze in dem auf der Festkörperoberfläche gebildeten Tropfen und vergrößert diesen durch langsames Zudosieren der Flüssigkeit (Abb. 2.17).

Dabei wandert die Grenzfläche langsam nach außen. Im Anfangsbereich besteht infolge des Nadelkontaktes noch keine Unabhängigkeit des Randwinkels vom Tropfenvolumen. Sobald der Tropfen nach dem Unterbrechen der Flüssigkeitszufuhr zur Ruhe gekommen ist, erfolgt die Bestimmung des Randwinkels. Fortschrittswinkel simulieren durch die immer wieder neue Bildung der Oberfläche den Kontaktwinkel, der sich direkt nach dem Entstehen des Kontaktes von Flüssigkeit und Oberfläche einstellt. Diese Messung ist daher die am besten reproduzierbare Art den Kontaktwinkel zu ermitteln. Die Bestimmung des Rückzugswinkels erfolgt bei der Verkleinerung des Tropfens und erfasst den Kontaktwinkel während der Entnetzung der Festkörperoberfläche.

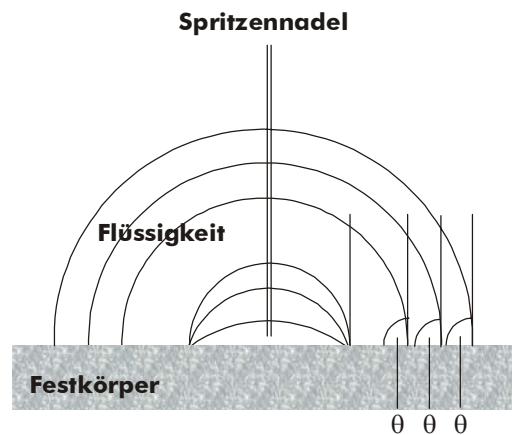


Abb. 2.17: Prinzip zur Messung von Fortschrittswinkel

2.5.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy)^{49, 50}

Anfang der 80er Jahre entwickelten G. Binnig und G. Rohrer am IBM Forschungslabor in Zürich das Rastertunnelmikroskop⁵¹ (STM, Scanning Tunneling Microscope), mit dem es erstmals gelang, atomare Strukturen sowie ihre elektronischen Eigenschaften auf Oberflächen lokal zu untersuchen und direkt abzubilden. Bei diesem Verfahren wird eine Sonde über das zu untersuchende Material gerastert und die im Nahfeld der Probe auftretenden Wechselwirkungen, bedingt durch die verschiedensten physikalischen Probeneigenschaften, zur Erzeugung eines Abbildes der Oberfläche genutzt. Basierend auf dieser Methode erfolgte vier Jahre später die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops⁵² (AFM, Atomic Force Microscope) durch G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (STM), die sich ausschließlich auf leitfähige Oberflächen beschränkt, ermöglicht das AFM Oberflächenstrukturen und -eigenschaften von nichtleitenden Materialien wie Glas, Kunststoff oder biologischen Substanzen zu untersuchen. Infolgedessen ist es für Anwendungen auf den Sektoren der Biologie, Biochemie und Medizin geradezu prädestiniert.

⁵⁰ D. Sarid, V. Elings, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 2, 431.

⁵¹ a) G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **1982**, 55, 726; b) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178; c) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57.

⁵² G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.

Das Funktionsprinzip des AFM (Abb. 2.18) beruht auf atomaren Wechselwirkungen zwischen der Probe und der relativ scharfen, pyramidalen Messspitze. Diese aus Siliziumnitrid aufgebaute Spitze befindet sich an einem federnden Hebelarm, dem so genannten Cantilever und rastert die Probenoberfläche mithilfe einer piezoelektrischen Einheit zeilenweise ab. Je nachdem wie stark die Probe gegen die Spitze drückt, ändert sich die Auslenkung des Cantilevers. Durch Fokussierung eines Laserstrahls auf die Rückseite des Cantilevers sowie Registrierung seiner Reflexion mithilfe eines ortssensitiven Photodetektors wird die Bewegung der Spitze erfasst und rechnergestützt in eine dreidimensionale Abbildung der Oberflächentopographie, die vereinzelt selbst reale atomare Auflösung erreicht, umgewandelt.

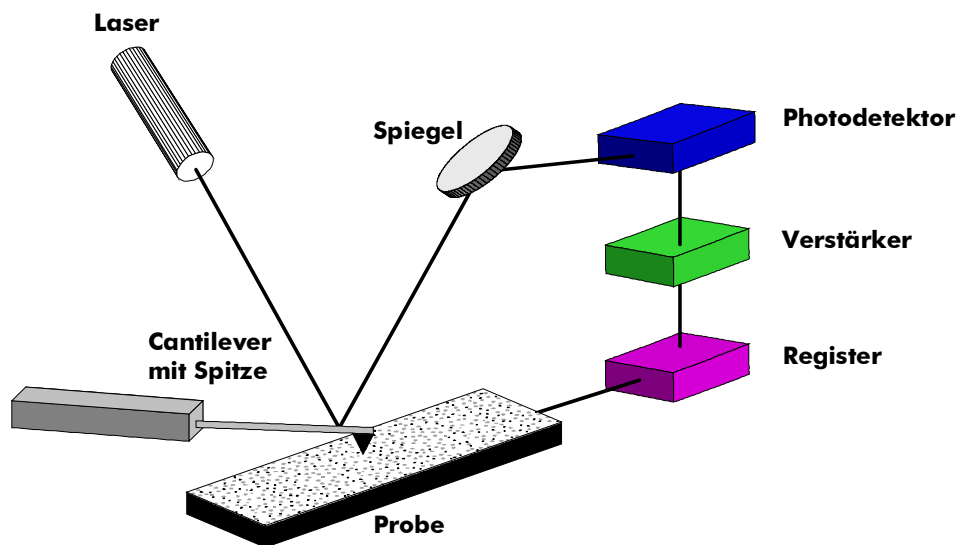


Abb. 2.18: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops⁵³

Prinzipiell existieren in der Rasterkraftmikroskopie (AFM) die beiden Messmethoden contact mode und non-contact mode, deren grundsätzliche Unterscheidung in den auftretenden Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Messspitze liegt. Während sich im contact mode die Spitze im direkten Kontakt zur Probe befindet und demzufolge repulsive Kräfte herrschen, wird beim non-contact mode die Messspitze lediglich stark angenähert und im attraktiven Bereich der Kraft-Abstands-Kurve zweier Atome (Lennard-Jones-Potenzial) gemessen.

- **contact-mode**
Vorteile: - Messung mit hoher Geschwindigkeit möglich
- hohe vertikale Auflösung – gute Höhenprofile
Nachteile: - Zerstörung der Oberfläche und Messspitze
- **non-contact-mode**
Vorteile: - geeignet für weiche und empfindliche Oberflächen
Nachteile: - schwache Kräfte – geringere Auflösung
- anfälliger für Störungen (Feuchtigkeit, Gase)

⁵³ P. U. Müller, *Dissertation* **2002**, TU Bergakademie Freiberg.

Für die strukturelle Charakterisierung sensibler organischer Schichten erlangt zunehmend der intermittierende Modus, der so genannte tapping mode an Bedeutung. Durch die hochfrequente Modulation der Spitze wird eine Zerstörung der Oberfläche verhindert und dennoch eine hohe Auflösung selbst bei weichen und empfindlichen Proben erzielt. Darüber hinaus lässt sich neben der Amplitudenänderung auch eine Phasenverschiebung registrieren, die zusätzlich zu den topographischen Informationen Aussagen über die Elastizität der Oberflächen erlaubt.

2.6 Grundlagen des Flotationsprozesses^{54, 55}

Die Flotation, ebenfalls unter den Bezeichnungen Schaum- oder Schwimmaufbereitung bekannt, beruht auf Benetzungsphänomenen und spielt als Trennungs- und Anreicherungsverfahren besonders in der Erzaufbereitung⁵⁶ eine bedeutende Rolle. Aufgrund der Tatsache, dass viele mineralische Lagerstätten nahezu erschöpft sind, besteht eine wichtige Aufgabe in der Separation wertvoller Mineralien voneinander bzw. von der begleitenden Gangart. Im Zuge technologischer Fortschritte und wachsenden Umweltbewusstseins erlebt die Flotation gegenwärtig einen großen Aufschwung und findet unter anderem im Bereich der Abwasserreinigung⁵⁷ sowie im Deinking-Prozess⁵⁸ bei der Altpapieraufbereitung Anwendung.

Das Prinzip der Flotation beruht im Wesentlichen auf der unterschiedlichen Grenzflächenspannung von Feststoffen gegenüber Flüssigkeiten und Gasen. Die Trennung der Mineralien erfolgt also auf Basis der Benetzungsunterschiede der im Wasser suspendierten Teilchen. Während die stärker benetzten Partikel absinken, lagern sich die hydrophobierten Teilchen an die durchgeleiteten Luftblasen an. Infolge der Ausbildung des Dreiphasenkontaktes wird das Wertstoffpartikel an der Blasenoberfläche fixiert und wandert bei ausreichender Stabilität des Blase-Teilchen-Aggregates an die Oberfläche. Ein genügend stabiler Dreiphasenschaum gewährleistet bis zur Abtrennung des Partikelteilchens dessen Haftung im Schaumbett.

Entscheidend für eine erfolgreiche Trennung sind die unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften der Materialien. Im Flotationsprozess modifizieren spezielle grenzflächenaktive Substanzen, so genannte Sammler, durch selektive Hydrophobierung der Mineraloberflächen deren Benetzungseigenschaften und ermöglichen infolgedessen die gezielte Separation mineralischer Rohstoffe.

⁵⁴ H. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe – Band II Sortierprozesse*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, **1996**.

⁵⁵ W. R. A. Vauck, H. A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

⁵⁶ H. S. Hanna, P. Somasundaran, in *Flotation: A. M. Gaudin Memorial Volume*, Vol. 1, M. C. Fuerstenau (Ed.), American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, **1976**.

⁵⁷ T. Schofield, *Water Science and Technology* **2001**, 43, 9.

⁵⁸ P. Somasundaran, L. Zhang, S. Krishnakumar, R. Slepety, *Progress in Paper Recycling* **1999**, 8, 22.

Neben diesen so genannten Sammlerkomponenten beeinflussen eine Vielzahl weiterer Hilfsstoffe⁵⁹ die Selektivität und Effizienz des Trennungsprozesses.

- **Sammler:** adsorbieren an der Mineraloberfläche und hydrophobieren diese durch Ausbildung einer monomolekularen Schicht, infolgedessen stabile Blase-Teilchen-Aggregate resultieren

Bsp.: langkettige Alkylcarboxylate, -xanthogenate, -phosphate, Amine

- **Aktivatoren:** bewirken bei Sammlern eine Verstärkung der Selektivität zu spezifischen Mineralien

Bsp.: organische Chelatbildner (Citronensäure, EDTA, Weinsäure)

- **Drücker:** schwächen die Wirkung des Sammlers, in dem sie die Adsorption eines Sammlers oder das Andocken der Luftblase an der Mineraloberfläche verhindern

Bsp.: Na_2S , NaF , Wasserglas

- **Schäumer:** sind grenzflächenaktive Substanzen, die zur Bildung und Stabilisierung der Schäume beitragen und oft gleichzeitig als Sammler wirken

Bsp.: Terpenalkohole, Phenole, Polyglycolether, Alkylbenzolsulfonate

⁵⁹ a) M. C. Fuerstenau, K. N. Han, *Activators: in Reagents in Mineral Technology - Surfactant Science Series Vol. 27*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **1988**; b) R. H. Urbina, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2003**, 24, 139.

3 Synthesestrategie

Basierend auf supramolekularen Konstruktionsprinzipien entstand das Konzept, funktionsorientierte Sammlerstrukturen durch spezifische Spacereinheiten geometrisch kontrolliert zu verknüpfen und regte dazu an, dendritisch verzweigte Amphiphile als selektive Sammlermoleküle zu entwerfen. Dieser Strukturtyp mit seinem baumartig verästelten Aufbau und der daraus resultierenden hohen Bündelung von sammlertypischen Einheiten zeichnet sich durch eine klare räumliche Trennung der hydrophilen und hydrophoben Segmente an der Peripherie des Moleküls aus. Prinzipiell lassen sich Dendrimere über repetitive Synthesesequenzen in diskreten Generationen darstellen. Gegenwärtig existieren zum Aufbau dendritischer Strukturen zwei grundlegende Strategien. Einerseits die divergente Methode, die am Kern beginnt und sich nach Außen hin entwickelt (Abb. 2.3) und andererseits die konvergente Route, bei der zunächst die Synthese der dendritischen Segmente erfolgt und erst im finalen Reaktionsschritt die Verknüpfung mit einem multifunktionalen Kern stattfindet (Abb. 2.4). Diese kaskadenartig aufgebauten Synthesen eröffnen die Möglichkeit, die Anzahl der Verzweigungsstellen in den einzelnen Molekülbereichen zu steuern und infolgedessen gezielt Einfluss auf die Hydrophilie-Hydrophobie-Balance des Moleküls zu nehmen.

3.1 Prinzipieller Aufbau der dendritischen Amphiphile

Zur Realisierung der multifunktionalisierten, dendritisch verzweigten Amphiphile erwies sich eine Variante der konvergenten Syntheseroute als vorteilhaft. Auf diesem Weg erfolgt zunächst, ausgehend von einem dendritischen Grundbaustein, die separate Darstellung der hydrophilen und hydrophoben Molekülsegmente. Im Anschluss daran führt die Verknüpfung der hydrophoben Dendren mit einem bifunktionalisierten Spacersegment zu den monodendritischen Amphiphilen, die eine Verzweigung im hydrophoben Molekülbereich aufweisen. Aus der darauf folgenden Umsetzung mit einem hydrophilen Dendron resultieren die bidendritisch verzweigten Verbindungen. Einen detaillierten Überblick über die Synthesesequenz präsentiert die Abb. 3.1. Die Verknüpfung der einzelnen Segmente erfolgt dabei ausschließlich unter Ausbildung von Amidbindungen. Durch Variationen der Bausteine ergibt sich eine nahezu unbegrenzte Vielfalt an dendritisch verzweigten Molekülarchitekturen, die in dieser Arbeit auf folgende Strukturelemente ausgerichtet sind:

- hydrophobe Dendren der 1. Generation mit differierender Alkylkettenlänge,
- hydrophile Dendren der 1. und 2. Generation,
- variable Spacereinheit: starrer, planarer Benzenring sowie flexible Alkylkette.

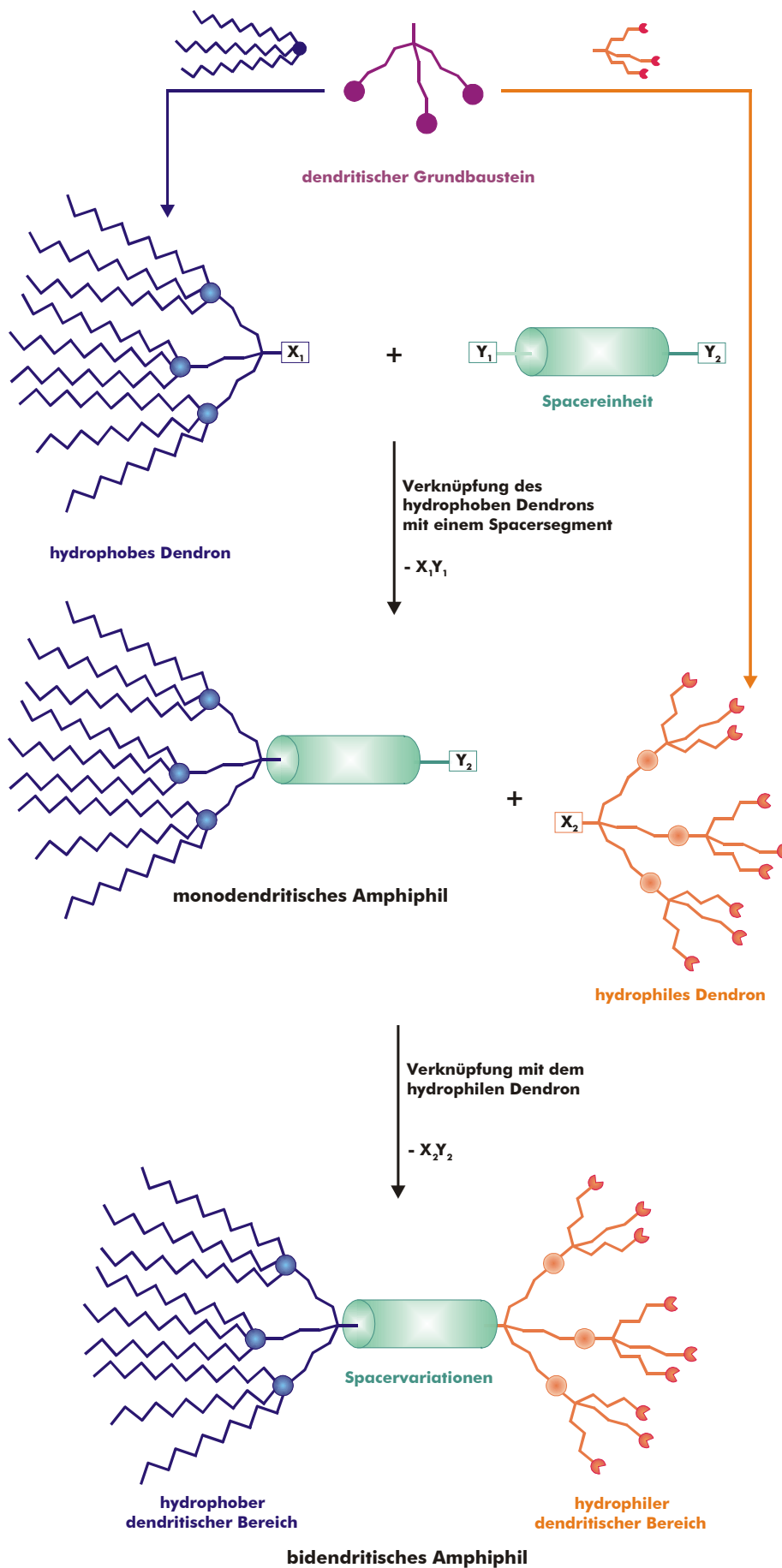


Abb. 3.1: Synthesestrategie zum Aufbau eines bidendritischen Amphiphils

Aus diesen Überlegungen heraus resultieren die in Abb. 3.2. aufgezeigten Zielverbindungen.

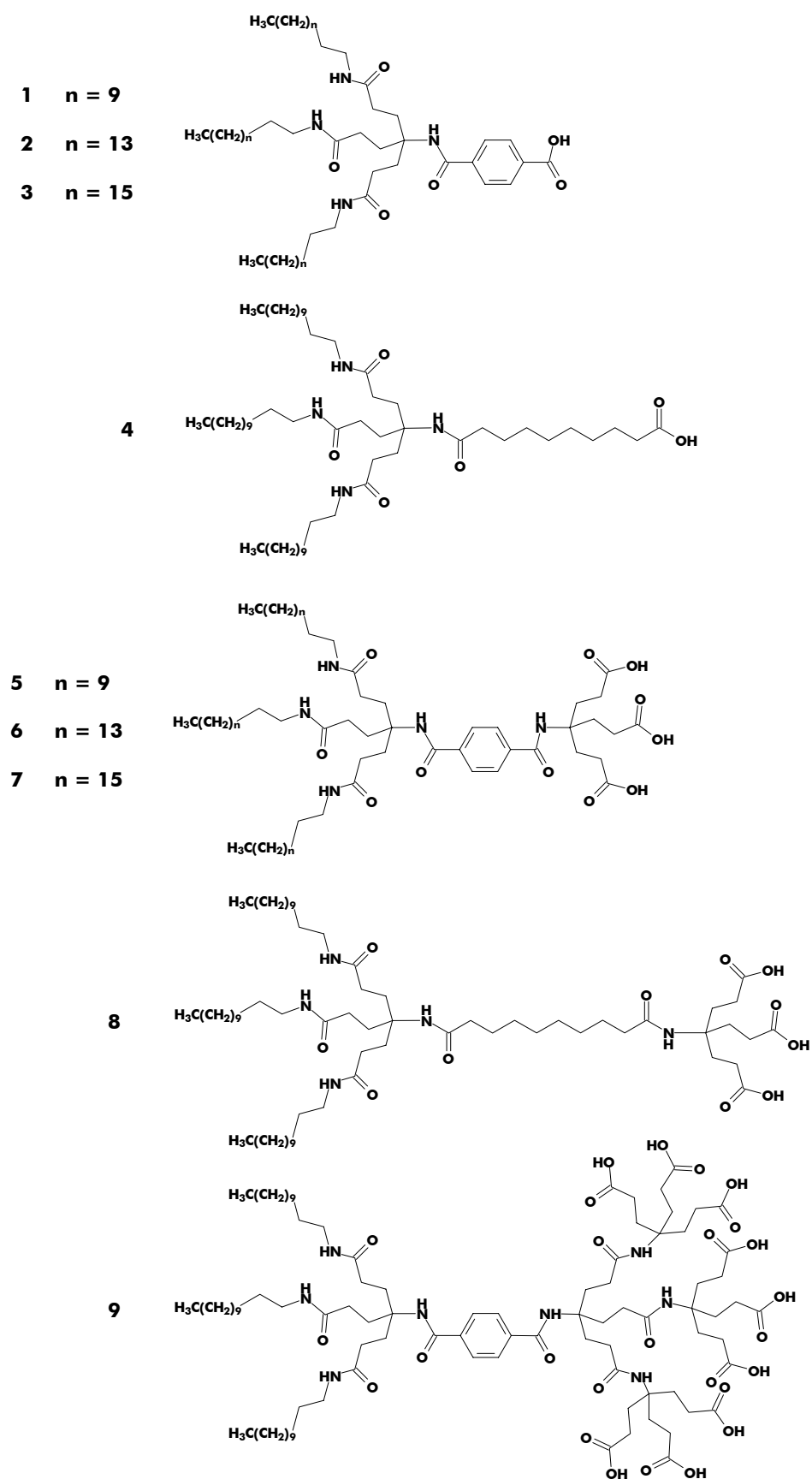


Abb. 3.2: Schema der anvisierten mono- und bidendritisch aufgebauten Amphiphile mit variierender Hydrophilie-Hydrophobie-Balance

Die im Rahmen dieser Arbeit anvisierten, dendritisch aufgebauten Amphiphile weisen relevante Unterschiede in der Hydrophilie-Hydrophobie-Balance auf und variieren in der Flexibilität des Spacersegmentes sowie der peripheren Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich. Diese gezielte Strukturmanipulation ermöglicht eine Aufklärung der Beziehungen zwischen molekularer Topologie, dem dendritischen Bündelungsgrad und den daraus resultierenden Eigenschaften der Verbindungen. Aufgrund ihres amphiphilen Charakters verfügen die Substanzen über ober- bzw. grenzflächenaktive Eigenschaften. Insbesondere die entgegengerichtete Anordnung der polaren Kopfgruppen und hydrophoben Alkylketten schafft ideale Voraussetzungen zur Realisierung guter Filmbildungseigenschaften. Als geeignete polare Haftgruppe bietet sich die Carboxylfunktion an, die laut Literaturrecherche eine spezifische Wirksamkeit gegenüber Fluorit im Flotationsprozess ausübt.

3.2 Knüpfung von Amidbindungen

Zum Aufbau der hydrophoben und hydrophilen Dendren sowie zur Verknüpfung der einzelnen Segmente miteinander fanden die aus der Peptidchemie bekannten Strategien zur Knüpfung von Amidbindungen Anwendung¹. Die Methoden zur Kondensation von Monomeren mit Carboxyl- und Aminofunktionen entwickelten sich in den letzten Jahren intensiv weiter und erzielen gegenwärtig in Kombination mit milden Reaktionsbedingungen relativ hohe Ausbeuten². Aufgrund dieser Aspekte und der Tatsache, dass die Amidbindung sich durch eine chemische und thermische Stabilität auszeichnet, rückte diese Verknüpfungsvariante zum Aufbau dendritisch verzweigter Amphiphile im Rahmen der vorliegenden Arbeit in den Mittelpunkt der präparativen Synthese.

Zur Knüpfung von Amidbindungen existieren verschiedene Synthesestrategien, deren Unterschiede vor allem in den eingesetzten Kupplungsreagenzien liegen. Diese Komponenten aktivieren die Carboxylfunktion, in dem sie als reaktive Intermediate entweder gemischte Anhydride oder Aktivester bilden und dadurch die Umsetzung mit einer Aminoverbindung zum Carbonsäureamid ermöglichen. Die bekanntesten Kupplungsreagenzien stellen die Carbodiimide³ dar. Insbesondere das häufig verwendete N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) kommt dabei in Gegenwart von Hydroxylaminderivaten, wie z.B. 1-Hydroxybenzotriazol (1-HOBT)⁴ oder 7-Aza-1-hydroxybenzotriazol (HOAt)⁵, zum Einsatz. Während der Reaktion bildet sich allerdings als problematisches Nebenprodukt der schwerlösliche N,N'-Dicyclohexylharnstoff. Aufgrund dessen kommt in der Praxis

¹ a) M. Bodansky, *Principles of Peptide Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1984**; b) G. Jung, A. G. Beck-Sicking, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 375.

² a) S. J. E. Mulders, A. J. Brouwer, P. G. J. van der Meer, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 631; b) D. Appelhans, H. Komber, D. Voigt, L. Häussler, B. I. Voit, *Macromolecules* **2000**, 33, 9494.

³ a) F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 107; b) D. F. DeTar, R. Silverstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1020.

⁴ W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 788.

⁵ L. A. Carpino, A. El-Faham, C. A. Minor, F. Albericio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2, 201.

zunehmend das N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) zum Einsatz, da aus dieser Kupplungskomponente ein wasserlöslicher Harnstoff entsteht, der sich wesentlich leichter abtrennen lässt. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Darstellung von Amidbindungen mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von 1-HOBt verläuft nach der Bildung eines intermediären O-Acylisoharnstoffderivates über die Zwischenstufe eines reaktiven Aktivester, welcher im Anschluss mit der Aminokomponente zum Carbonsäureamid weiterreagiert (Abb. 3.3). Im Gegensatz dazu setzt sich das instabile O-Acylisoharnstoffderivat ohne die Gegenwart eines sekundären Acylierungsreagenzes direkt mit der Aminoverbindung um. Allerdings führt diese Variante verstärkt zu Racemisierung, die sich durch den Zusatz von 1-HOBt zurückdrängen lässt.

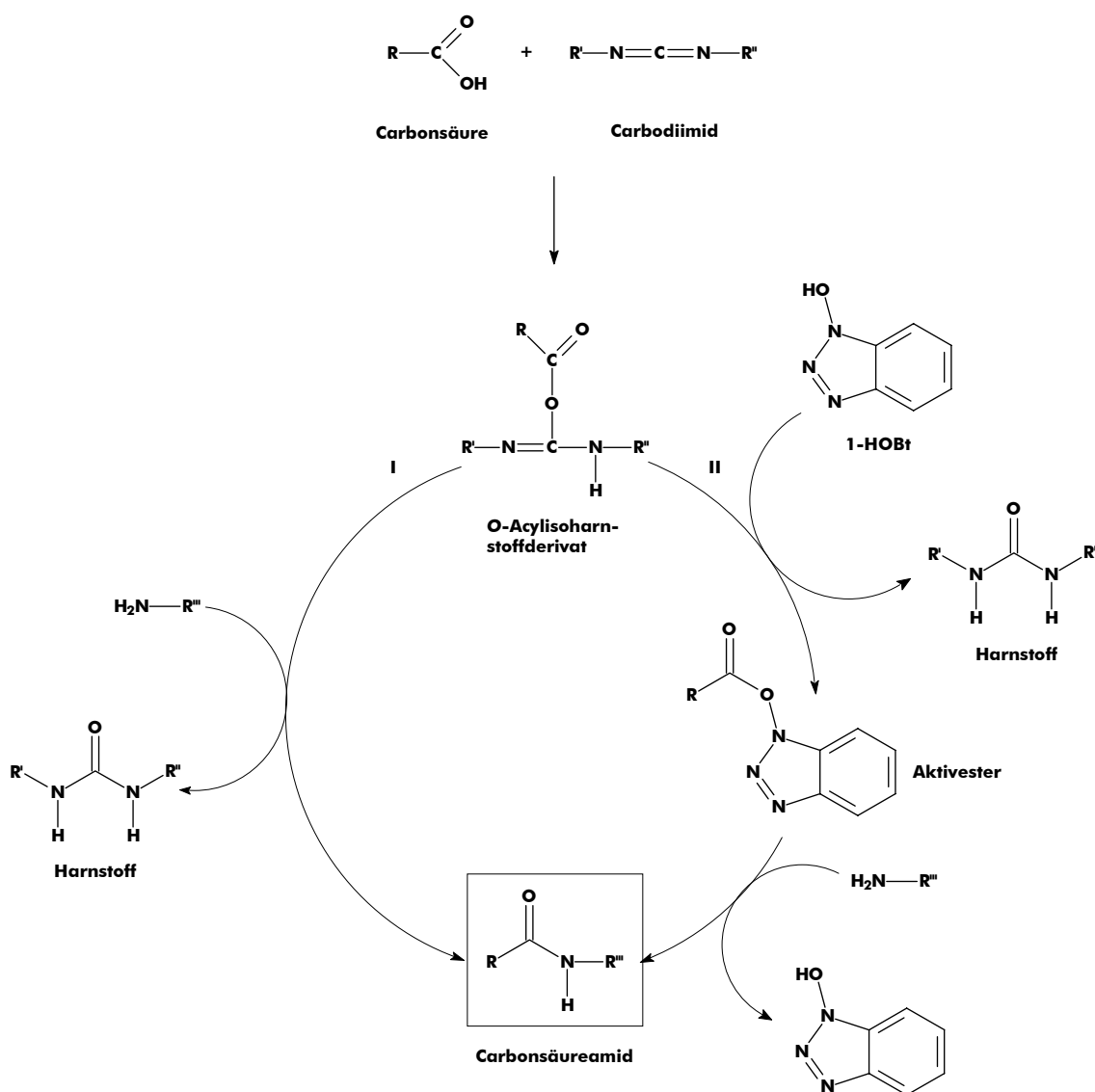


Abb. 3.3: Vorgeschlagener Mechanismus zur Knüpfung einer Amidbindung mittels Carbodiimid-Aktivierung (Route I) in Gegenwart von 1-HOBt (Route II)

Im Rahmen dieser Arbeit fand die kombinierte Methode DCC/1-HOBt Anwendung.

In den letzten Jahren gewannen zunehmend O-Aryluronium- und O-Arylphosphoniumsalze als Kupplungsreagenzien an Bedeutung. Bei diesen Komponenten erfolgt die Aktivierung über die *in situ* Generierung hochreaktiver Aktivester. Zu den effektivsten und am häufigsten eingesetzten Reagenzien gehören O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumtetrafluoroborat (TBTU)⁶ sowie O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HATU). Eine weitere moderne Kupplungskomponente in der Peptidchemie stellt das Guanidiniumsalz O-(1-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HBTU)⁷ dar.

3.3 Synthese der dendritischen Grundbausteine

Basierend auf Forschungsarbeiten von G. R. Newkome et al.⁸ erfolgte zu Beginn der Aufbau eines geeigneten dendritischen Grundbausteines. Dafür fand ausgehend von kommerziell erhältlichen Substanzen zunächst eine Michael-analoge Addition von Nitromethan an Acrylsäure-tert.-butylester in Gegenwart der Base Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) statt. Diese Umsetzung ergab als Produkt das Dendron **10** (Abb. 3.4). Eine anschließende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminofunktion führte zu dem durch tert.-Butylester-Gruppen geschützten hydrophilen Dendron **11** in der ersten Generation. Dabei kam als Katalysator aktiviertes Raney-Nickel⁹ zum Einsatz.

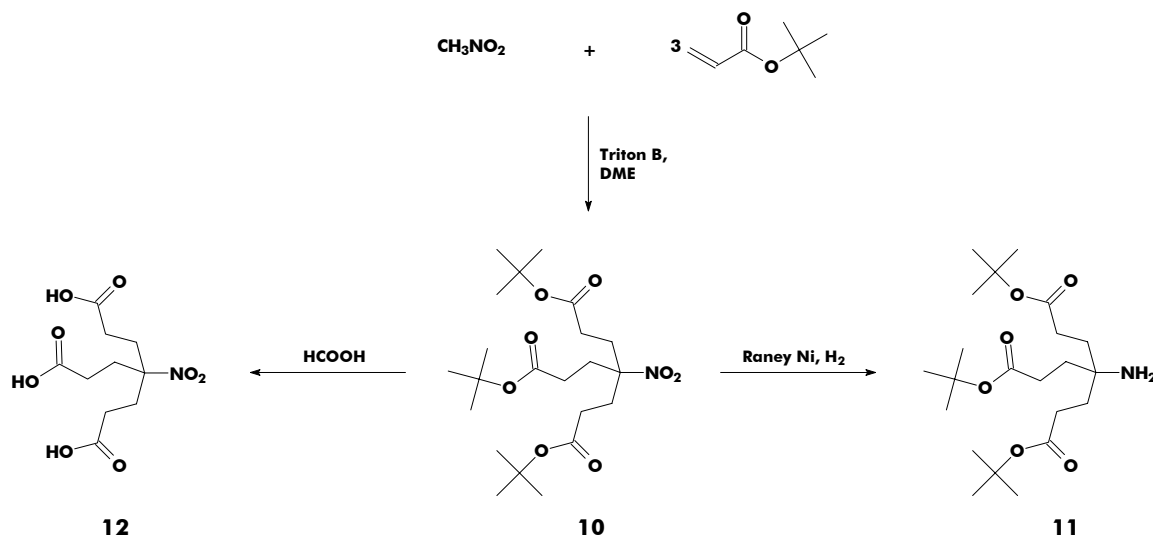


Abb. 3.4: Synthesesequenz zur Darstellung der elementaren Dendren **10 – 12**

⁶ R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1927.

⁷ a) L. A. Carpino, H. Imazumi, A. El-Faham, F. J. Ferrer, C. Zhang, Y. Lee, B. M. Foxman, P. Henklein, C. Hanay, C. Mügge, H. Wenschuh, J. Klose, M. Beyermann, M. Bienert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 457; b) A. Speicher, T. Klaus, T. Eicher, *J. Prakt. Chem.* **2004**, 340, 581.

⁸ a) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7162; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 358.

⁹ X. A. Dominguez, I. C. Lopez, R. Franco, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1625.

Anfangs gestaltete sich allerdings die Umsetzung zum Dendron **11** problematisch, da während der Hydrierung eine intramolekulare Lactam-Bildung auftrat. Diese unerwünschte Cyclisierung führte zu dem Nebenprodukt 2,2-Pyrrolidindipropansäure-5-oxo-bis(1,1-dimethylethyl)ester¹⁰, das sich zwar durch Ausrühren aus Pentan entfernen ließ, aber erhebliche Ausbeuteverluste bewirkte (Abb. 3.5).

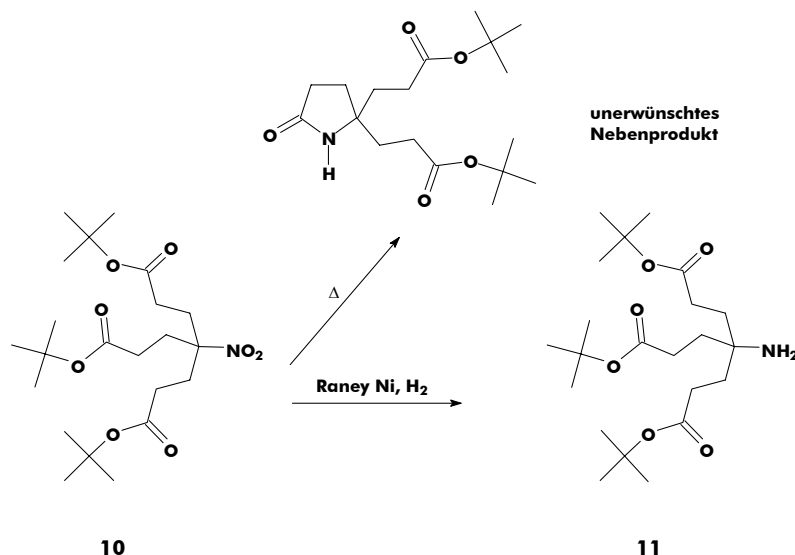


Abb. 3.5: Intramolekulare Lactam-Bildung als Konkurrenzreaktion zur katalytischen Hydrierung

Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung des cyclischen Nebenproduktes in der Literatur erst bei höheren Temperaturen beschrieben wurde, fanden zahlreiche Variationen der Versuchsbedingungen statt. Jedoch ließ sich die unerwünschte Cyclisierung in Ethanol nicht zurückdrängen. Infolgedessen rückte die Substitution des Solvens als alternative Lösung ins Blickfeld. Es zeigte sich, dass die Hydrierung in Heptan das elementare Dendron **11** in nahezu quantitativen Ausbeuten lieferte. Im Zuge der Synthesioptimierung wurde eine effektivere Methode zur Darstellung des geschützten, hydrophilen dendritischen Basissegments entwickelt. Ausgehend von dem dendritischen Molekülbaustein **10** führte die Verseifung der tert.-Butylestergruppen mit Ameisensäure bei Raumtemperatur zu der Tricarbonsäure **12** (Abb. 3.4).

3.4 Synthese der hydrophoben Dendren

Die Darstellung der hydrophoben Dendren **13** – **15** erfolgte, in Anlehnung an die von Newkome et al.^{8, 11} und Niggemann¹² publizierten Synthesen, auf einer divergenten Route. Dabei kam zur

¹⁰ G. R. Newkome, C. D. Weis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, 28, 495.

¹¹ a) G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *Macromolecules* **1997**, 30, 2300; b) G. R. Newkome, E. He, L. A. Godinez, G. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9993; c) G. R. Newkome, K.-S. Yoo, H. J. Kim, C. N. Moorefield, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3367.

¹² a) M. Niggemann, H. Ritter, *Acta Polymerica* **1996**, 47, 351; b) M. Niggemann, H. Ritter, *Designed Monomers and Polymers* **1999**, 2, 19.

Knüpfung der Amidbindungen die Säurechloridmethode zur Anwendung. Ausgehend von der Tricarbonsäure **12** fand zunächst mit einem Überschuss an Thionylchlorid die Überführung in die reaktiveren Säurechloride statt. Im Anschluss daran führte die *in situ* Umsetzung mit primären Aminen in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin zu den hydrophoben Dendren **13** – **15** mit variierender Alkylkettenlänge (Abb. 3.6). Allerdings erschwerte die geringe Löslichkeit der Verbindung **15** in Ethanol und Heptan den Reinigungsprozess. Unabhängig davon gelang auf diesem Weg die Darstellung der nachfolgend aufgeführten hydrophoben Dendren **13** – **15** in hoher Reinheit und akzeptablen Ausbeuten zwischen 50 – 72 %.

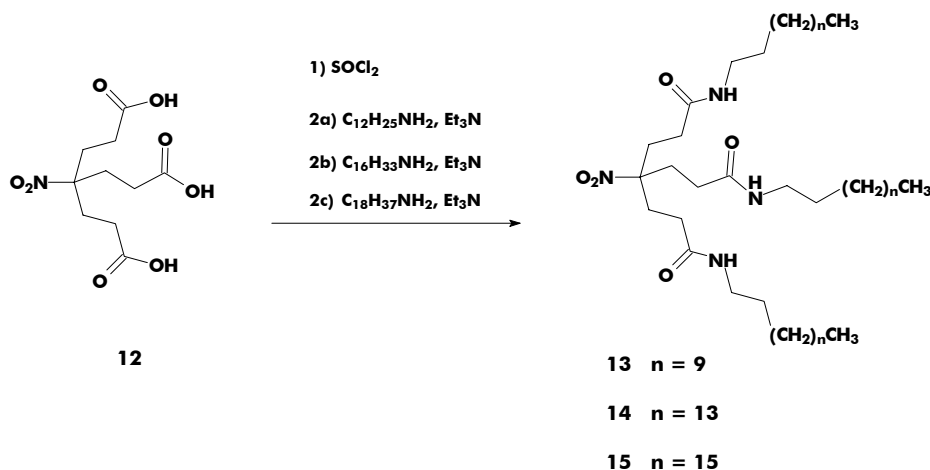


Abb. 3.6: Darstellung der hydrophoben Dendren **13** – **15** mit variierender Alkylkettenlänge

Darüber hinaus fand die 24-stündige Reduktion der Nitroverbindung in Gegenwart von aktiviertem Raney-Nickel im Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 0.35 MPa statt. Die nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol führte zu den kupplungsfähigen Verbindungen **16** – **18** (Abb. 3.7). Aufgrund der begrenzten Kapazität des Autoklaven gestaltete sich dieser Syntheseabschnitt ausgesprochen zeitaufwändig.

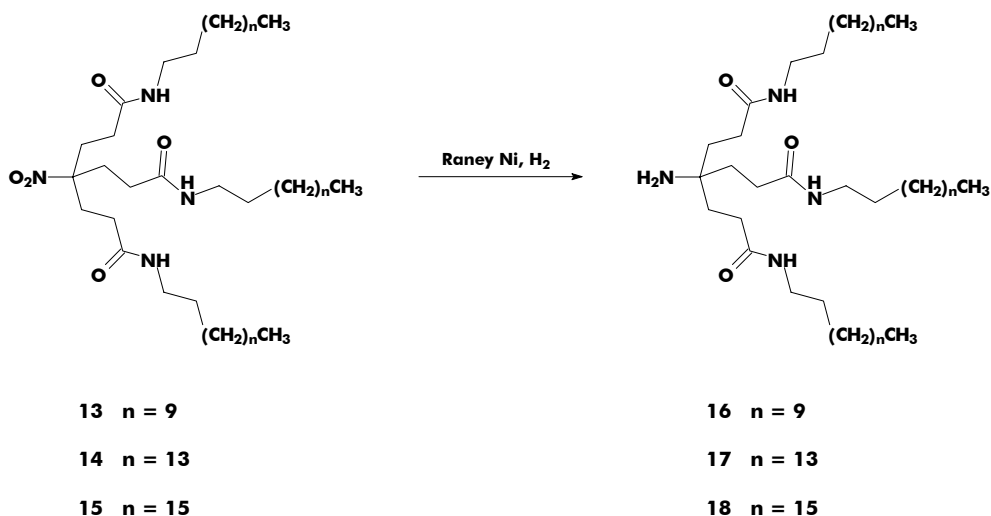


Abb. 3.7: Katalytische Hydrierungsreaktion zur Darstellung der kupplungsfähigen Dendren **16** – **18**

3.5 Darstellung der monodendritischen Amphiphile

Durch Anwendung der divergenten Synthesestrategie gelang die Darstellung eines Basissatzes kupplungsfähiger, hydrophober Dendren mit variierender peripherer Alkylkettenlänge, die im Folgenden zum Aufbau monodendritischer Amphiphile auf konvergentem Weg mit einer bifunktionalisierten Spacereinheit verknüpft wurden. Als Distanzstücke standen ein starrer, planarer Benzenring sowie eine flexible Alkylkette zur Auswahl.

3.5.1 Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit

Ausgehend von den hydrophoben Dendren **16** und **17** führte die Kondensation der Aminofunktion mit der Carboxylfunktion des 4-Carboxybenzaldehyd zu den Verbindungen **19** und **20**. Zur Aktivierung der freien Carboxylgruppe kam dabei N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Kombination mit 1-Hydroxybenzotriazol (1-HOBt) zum Einsatz (Abb. 3.8). Dieser Syntheseweg erwies sich aufgrund der schwierigen säulenchromatographischen Reinigung als ungeeignet zum Aufbau dendritisch verzweigter Amphiphile.

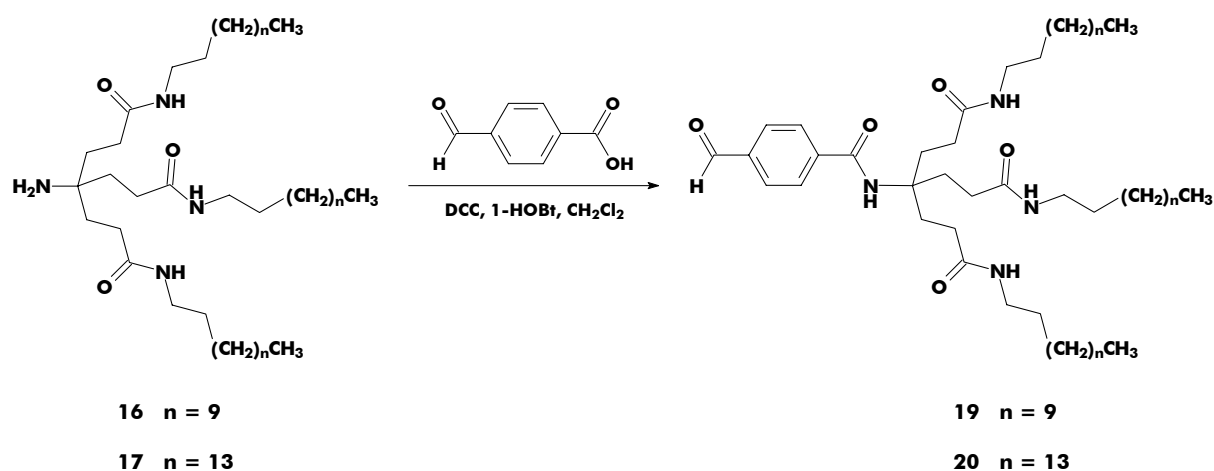


Abb. 3.8: Reaktionsschema zur Verknüpfung der hydrophoben Dendren mit einer bifunktionalisierten, starren Spacereinheit

Alternativ bot sich eine Synthesestrategie ausgehend von dem unsymmetrisch substituierten Terephthalsäuremonomethylester an. Zunächst erfolgte durch Umsetzung mit Thionylchlorid die Überführung der freien Carboxylfunktion in das reaktivere Säurechlorid. Im Anschluss daran fand die Knüpfung der Amidbindung durch Anwendung der bekannten Säurechloridmethode statt (Abb. 3.9). Diese Synthesefolge ergab nach wiederholter säulenchromatographischen Trennung die gewünschten Vorstufen **21** – **23** der monodendritisch verzweigten Amphiphile in guten Ausbeuten zwischen 75 – 80 % und hoher Reinheit.



$\text{KOH, CH}_3\text{OH}$

21 $n = 9$

22 $n = 13$

23 $n = 15$

1 $n = 9$

2 $n = 13$

3 $n = 15$

Abb. 3.10: Darstellung der monodendritischen Amphiphile **1** – **3** mit starrer Spacereinheit und variierender peripherer Alkylkettenlänge

¹³ C. J. Gramer, K. N. Raymond, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2827.

3.5.2 Zielverbindungen mit flexibler Spacereinheit

Zur Darstellung der dendritisch verzweigten Amphiphilen mit flexibler Spacereinheit kamen zwei unterschiedliche Synthesestrategien zum Einsatz. Im Gegensatz zu den starr aufgebauten Strukturen beginnt die alternative Methode mit der Anbindung des durch tert.-Butylestergruppen geschützten, hydrophilen Dendrons an einen unsymmetrisch bifunktionalisierten Spacer, der eine aktive Säurechloridgruppe und eine desaktivierte Estergruppe aufweist. Die Kondensation der freien Aminofunktion des dendritischen Segmentes und der aktivierten Carboxylfunktion des Spacers erfolgt unter Anwendung der Säurechloridmethode in Gegenwart von Triethylamin (Abb. 3.11). Diese Hilfsbase dient zum Abfangen des gebildeten Chlorwasserstoffs und lässt sich als Ammoniumsalz während eines wässrigen Waschprozesses leicht entfernen. Nach wiederholten säulenchromatographischen Reinigungen gelang es die Verbindung **25** in reiner Form zu isolieren.

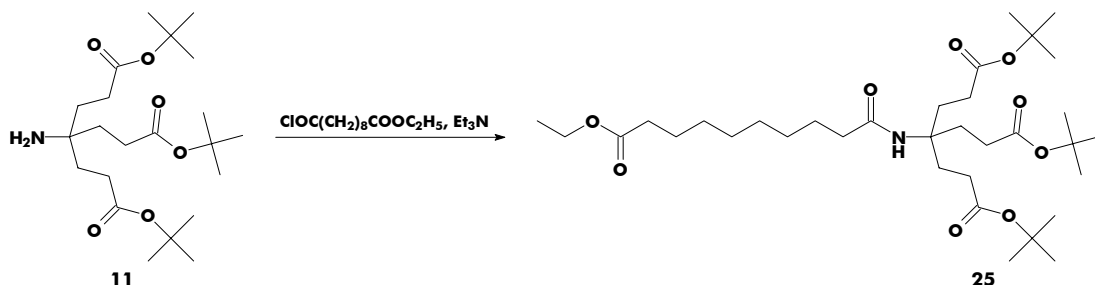


Abb. 3.11: Verknüpfung des geschützten hydrophilen Dendrons mit einer unsymmetrisch substituierten flexiblen Spacereinheit

Ausgehend von der Verbindung **25** führte die saure Verseifung der tert.-Butylestergruppen mit Ameisensäure zu der im hydrophilen Molekülbereich dendritisch verzweigten Komponente **26** (Abb. 3.12). Als problematisch erwies sich die Reinigung der erhaltenen öligen Verbindung. Erst nach wiederholtem Ausrühren mit Petrolether kristallisierte die Substanz in der Kälte aus.

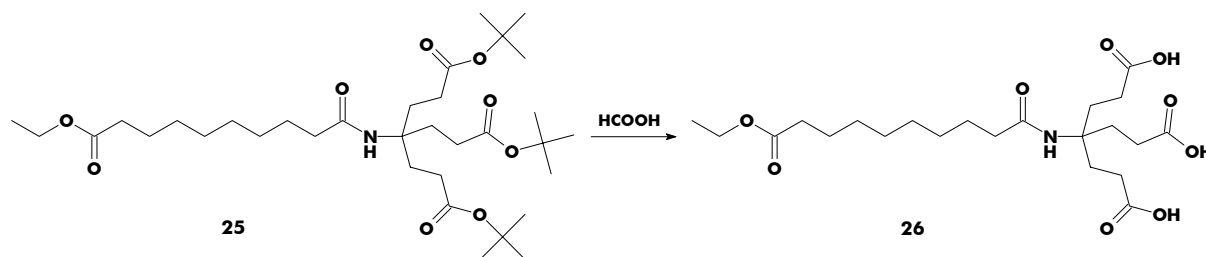


Abb. 3.12: Saure Verseifung des tert.-Butylesters zur Komponente **26** mit dendritischer Verzweigung im hydrophilen Molekülbereich

Im Anschluss daran fand der Aufbau des hydrophoben Molekülbereiches durch Anwendung etablierter Kondensationsmethoden statt. Als Kupplungsreagenz diente erneut die Kombination DCC/1-HOBt (Abb. 3.13). Auf dieser alternativen, divergenten Syntheseroute gelang nach aufwändigen Reinigungsoperationen die Darstellung der monodendritischen Verbindung **27**,

welche nun durch Anknüpfung von Alkylketten im hydrophoben Molekülbereich eine dendritische Verzweigung aufweist. Die geringe Ausbeute sowie erhebliche Reinigungsschwierigkeiten führten zu der Entscheidung, diese Verbindung ebenfalls auf konvergentem Weg zu synthetisieren. Dabei erfolgte die Synthese analog zu den starr aufgebauten, monodendritischen Amphiphilen durch Verknüpfung des zuvor separat dargestellten hydrophoben Dendrons mit einem unsymmetrisch bifunktionalisierten Spacer.

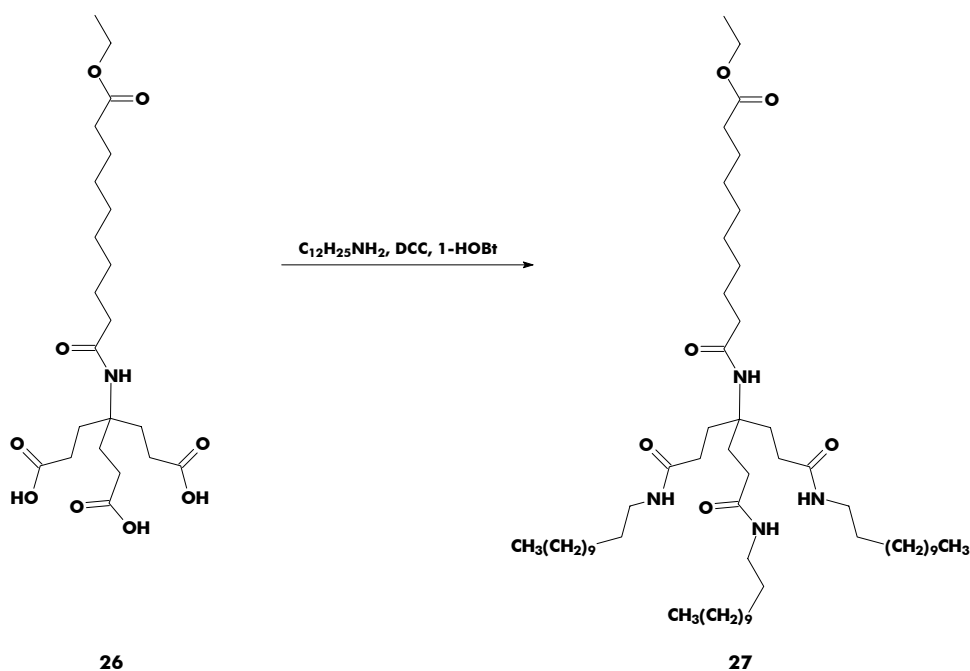


Abb. 3.13: Synthesesequenz zur Darstellung der dendritisch verzweigten Verbindung **27**

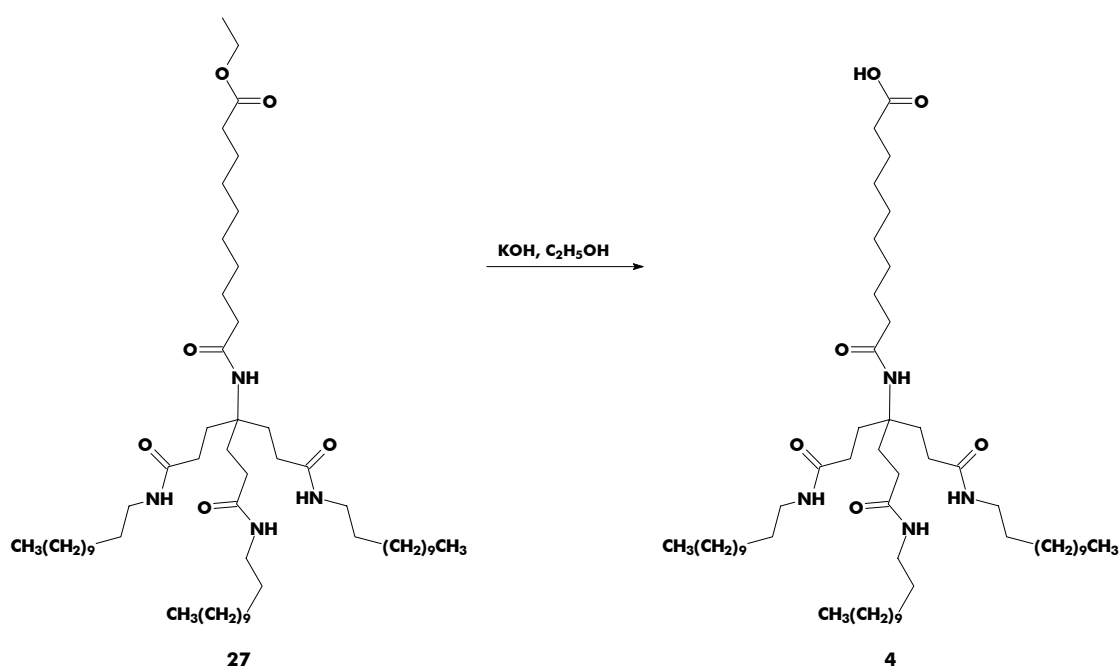


Abb. 3.14: Basische Hydrolyse der Methylestergruppe zur Synthese der monodendritischen Verbindung **4** mit dendritischer Verzweigung im hydrophoben Molekülbereich

Im finalen Reaktionsschritt stand nun die basische Hydrolyse des Methylesters der Komponente **27** zur Freisetzung der Carboxylfunktion als hydrophile Ankergruppe an. Diese Umsetzung erfolgte unter Standardbedingungen mit 1N KOH in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Wasser und Methanol und lieferte in 67 % Ausbeute die flexibel aufgebaute, monodendritische Verbindung **4** (Abb. 3.14). Verluste entstanden vor allem während der säulenchromatographischen Trennung.

Durch geschickte Kombination divergenter und konvergenter Synthesestrategien gelang die Darstellung der monodendritischen Amphiphile **1** – **4** (Abb. 3.15). Die Zielverbindungen variieren in der peripheren Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich sowie in der Flexibilität des Distanzstückes. Die Existenz der Molekülstrukturen wurde mittels verschiedener Analysentechniken verifiziert.

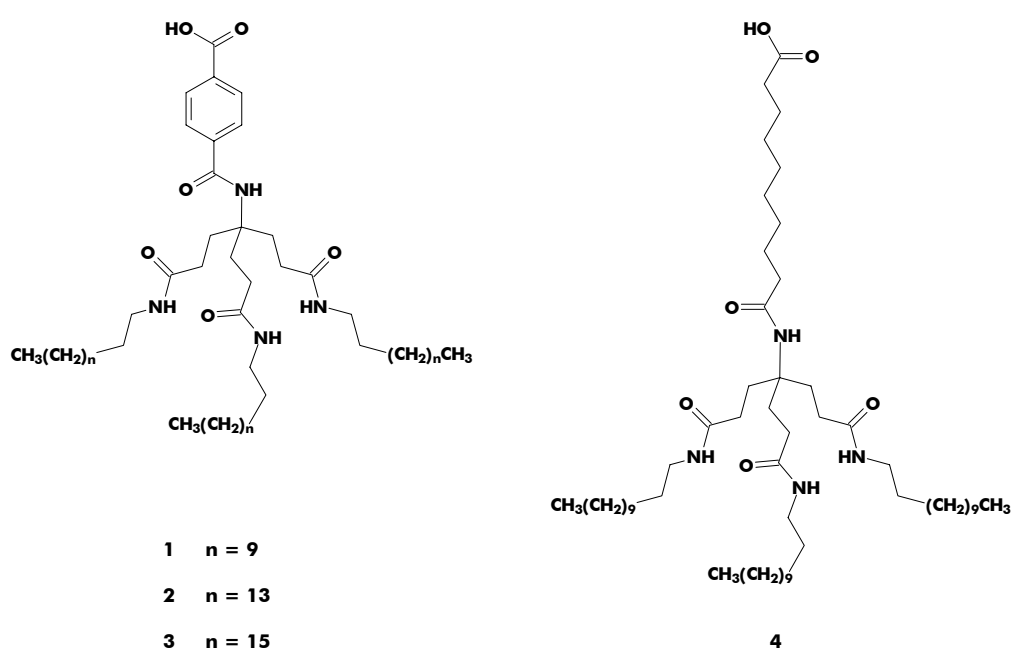


Abb. 3.15: Synthetisierte monodendritische Zielverbindungen **1** – **4** mit modifiziertem Spacersegment und variierender Alkylkettenlänge im dendritisch verzweigten, hydrophoben Molekülbereich

3.6 Synthese der bidendritischen Amphiphile 1. Generation

3.6.1 Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit

Um eine ausgewogene Hydrophilie-Hydrophobie-Balance in den Molekülen zu gewährleisten, stand in Fortsetzung der präparativen Arbeiten die Synthese der bidendritischen Zielverbindungen an. Ausgehend von den starr aufgebauten, monodendritischen Amphiphilen **1** – **3** erfolgte analog

der erwähnten Verknüpfungsstrategie die Kondensation mit einem durch tert.-Butylestergruppen geschützten hydrophilen Dendron der 1. Generation. Diese Umsetzung fand in Gegenwart der Kupplungsreagenzien DCC und 1-HOBT statt und führte in Ausbeuten zwischen 50 – 60 % zu den bidendritischen Verbindungen **28** – **30** (Abb. 3.16).

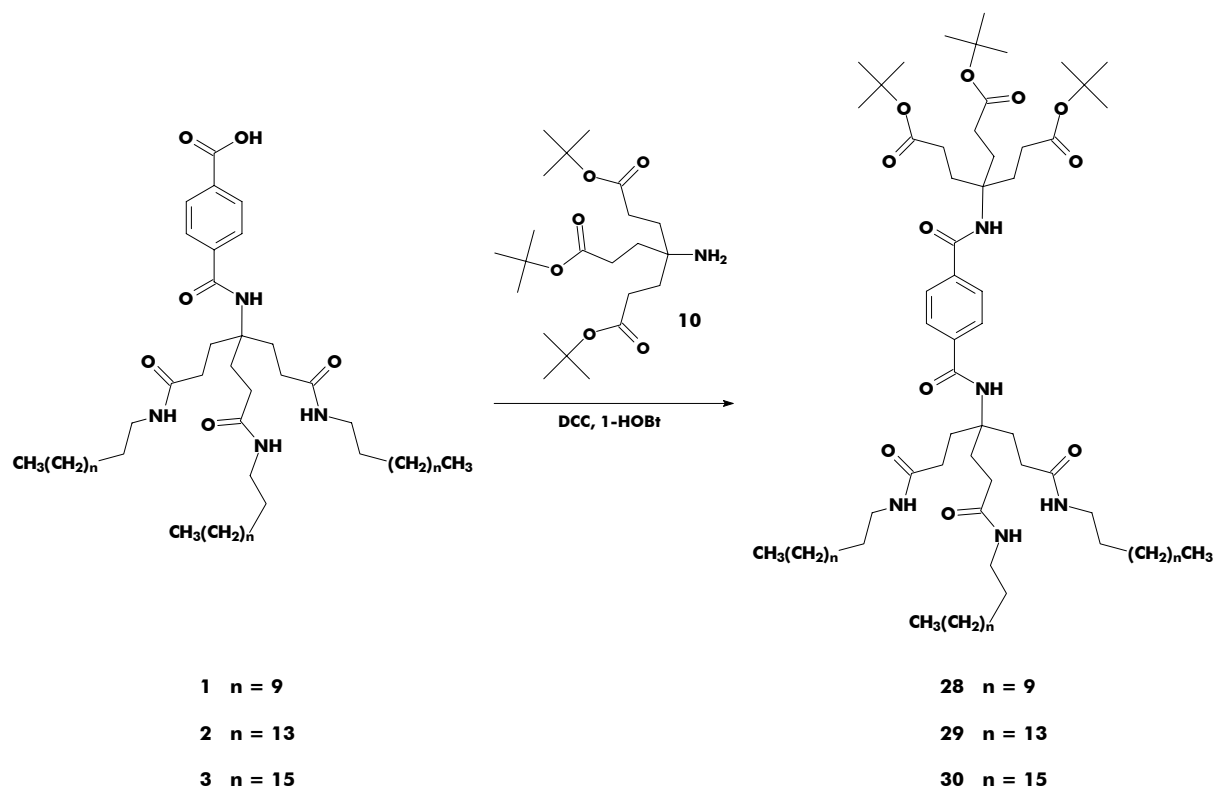


Abb. 3.16: Synthesesequenz zur Darstellung bidendritisch verzweigter Amphiphile mit starrer Spacereinheit

Mithilfe säulenchromatographischer Trennung gelang die Reinigung der geschützten Komponenten **28** – **30**. Die vollständige Entfernung von Verunreinigungen ist an dieser Stelle besonders wichtig, da die Polarität der Zielverbindungen **5** – **7** eine erneute präparative Säulenchromatographie erschwert.

Die nach dieser Syntheseroute entwickelten dendritisch verzweigten Verbindungen **28** – **30** weisen im hydrophilen Molekülbereich noch desaktivierte Estergruppen auf. Infolgedessen stand in einem finalen Reaktionsschritt die saure Verseifung der tert.-Butylestergruppen an. Die Umsetzung mit Ameisensäure führte zu den starr aufgebauten, bidendritischen Amphiphilen **5** – **7**, die sich nur in der Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich unterscheiden (Abb. 3.17). Nach Umkristallisation aus Aceton oder alternativ Ethanol betrug die isolierte Ausbeute der dendritisch verzweigten Zielverbindungen zwischen 70 – 80 %.

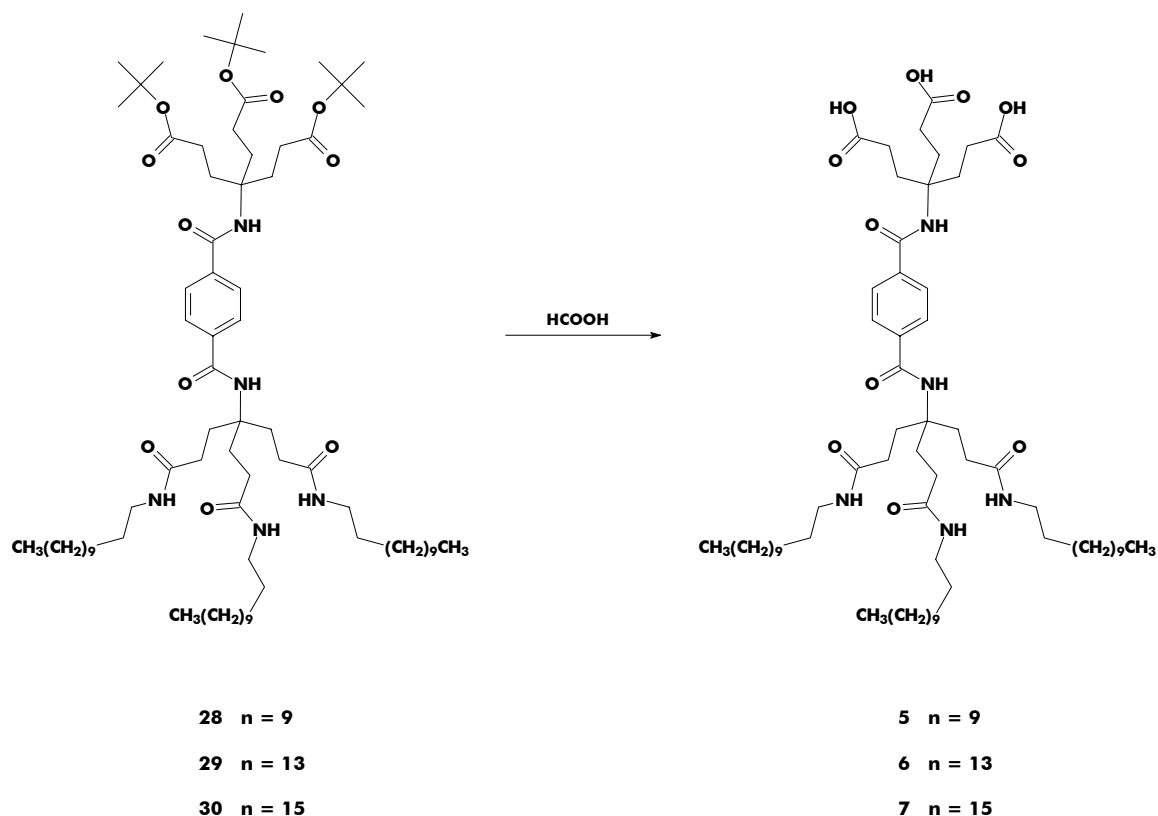


Abb. 3.17: Saure Verseifung mit Ameisensäure zur Darstellung der starr aufgebauten, bidendritischen Amphiphile **5** – **7** mit variierender Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich

3.6.2 Zielverbindungen mit flexibler Spacereinheit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit richtete sich der Fokus ebenfalls auf die Synthese flexibel aufgebauter bidendritischer Verbindungen. Aufgrund dessen erfolgte die Umsetzung des monodendritischen Amphiphils **4** mit dem durch tert.-Butylestergruppen geschützten, hydrophilen Dendron **11** (Abb. 3.18). Die Aktivierung der freien Carboxylfunktion der Komponente **4** fand durch die bekannten Kupplungsreagenzien DCC und 1-HOBt statt. Problematisch gestaltete sich die anschließende säulenchromatographische Trennung der entstandenen bidendritischen Verbindung **31**. Die Isolierung gelang nur mithilfe aufwändiger Reinigungsoperationen. Den Abschluss dieser Synthesesequenz bildet die saure Verseifung der tert.-Butylestergruppen. Die Freisetzung der Carboxylfunktionen als hydrophile Haftgruppen wurde mit einem großen Überschuss an Ameisensäure realisiert und führte zu der bidendritischen Zielverbindung **8** (Abb. 3.19). Diese weist ein flexibles Distanzstück zwischen den hydrophilen und hydrophoben Molekülsegmenten auf.

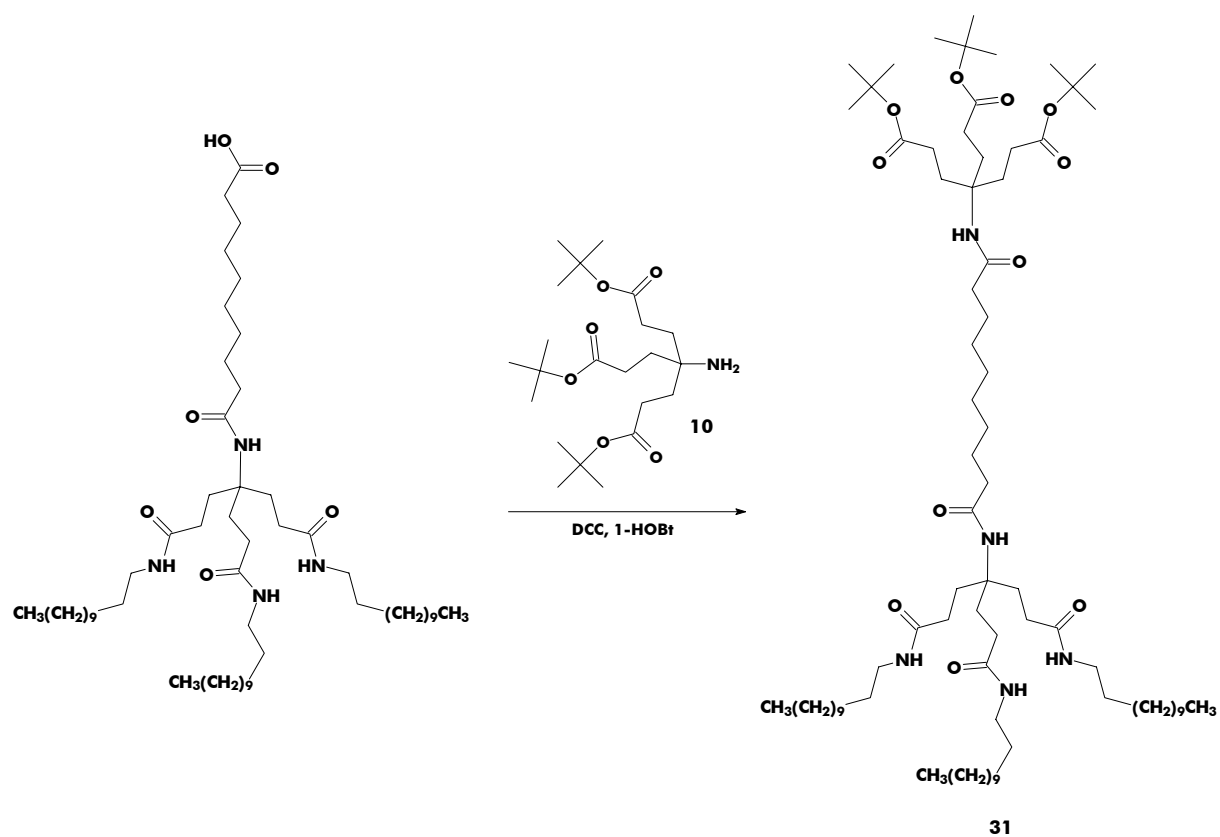


Abb. 3.18: Aufbau des Grundgerüsts des bidendritischen Amphiphils mit flexibler Spacereinheit **31**

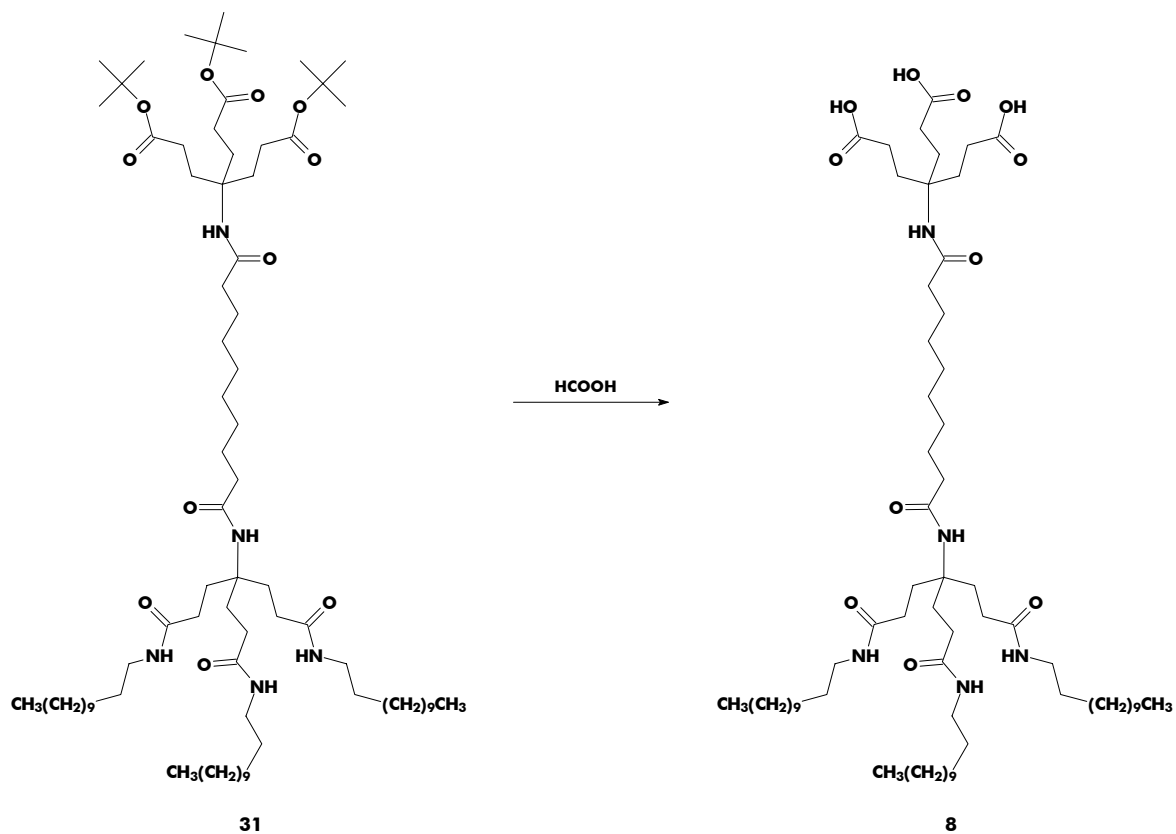


Abb. 3.19: Saure Verseifung mit Ameisensäure zur Darstellung des bidendritischen Amphiphils **8**

3.7 Synthese der bidendritischen Amphiphile 2. Generation

3.7.1 Darstellung des geschützten hydrophilen Dendrons

In Weiterführung der eingeschlagenen Strategie zur hochgradigen Bündelung von sammler-typischen Strukturelementen stand schließlich die Synthese von Amphiphilen mit Verzweigungsgrad in der zweiten Generation im Mittelpunkt der präparativen Arbeiten. Die Realisierung begann auf einer divergenten Syntheseroute zunächst mit der Darstellung des hydrophilen Dendrons in der zweiten Generation. Ausgehend vom dendritisch verzweigten Grundbaustein **12** erfolgte die Anknüpfung der geschützten, hydrophilen Dendren **11** durch Ausbildung von Amidbindungen¹⁴. Zur Aktivierung der Carboxylfunktionen kamen erneut die Kupplungsreagenzien DCC und 1-HOBt zum Einsatz (Abb. 3.20). Mithilfe säulenchromatographischer Trennverfahren fand anschließend die Reinigung der Verbindung **32** statt, welche nach Ausrühren aus Pentan in Form eines weißen Pulvers vorlag.

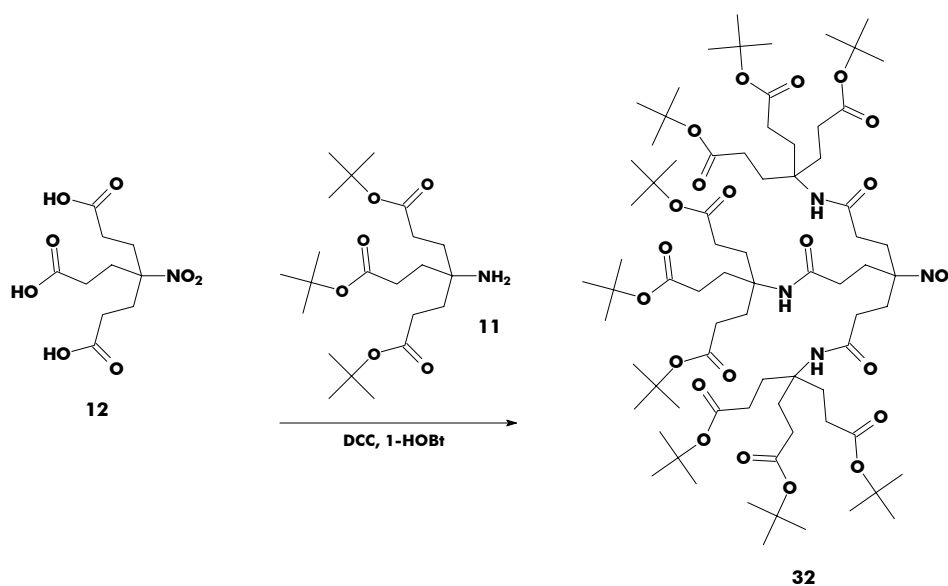


Abb. 3.20: Synthese des hydrophilen Dendrons in der zweiten Generation

In Gegenwart von aktiviertem Raney-Nickel wurde die Nitrogruppe der Verbindung **32** zur Aminofunktion reduziert. Infolgedessen entstand das kupplungsfähige, hydrophile Dendron **33** in der zweiten Generation (Abb. 3.21). Die geringe Löslichkeit der Verbindung in Heptan verhinderte die Hydrierung in diesem Solvens. Als Alternative bot sich Toluol an. Nach Ausrühren aus Pentan lag die Komponente **33** in Form eines weißen Pulvers vor.

¹⁴ C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1857.

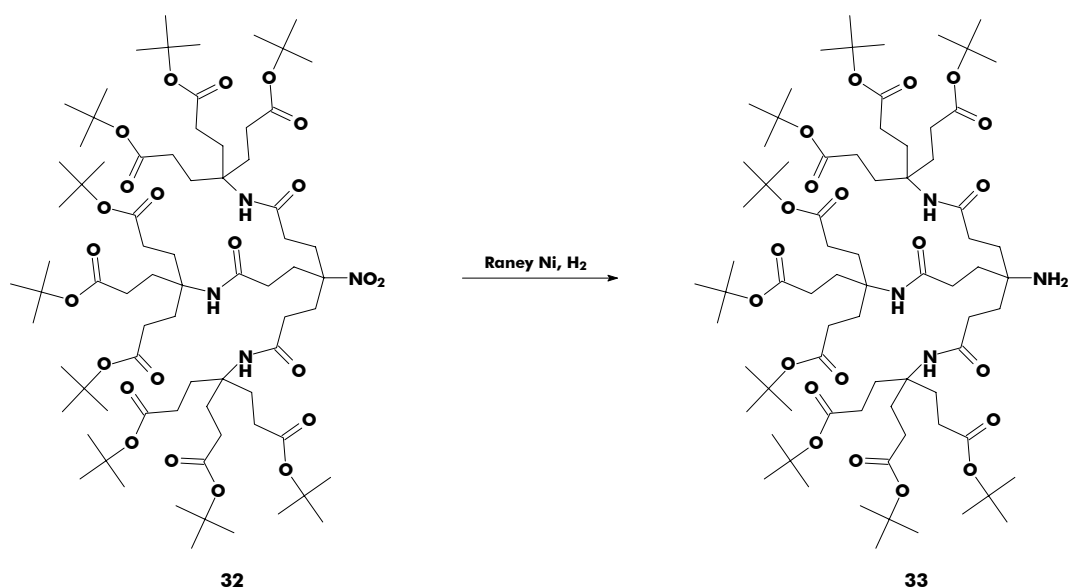


Abb. 3.21: Katalytische Hydrierungsreaktion zur Darstellung des kupplungsfähigen Dendrons **33**

3.7.2 Verknüpfung zum bidendritischen Amphiphil 2. Generation

Ausgehend von dem monodendritischen Amphiphil **1** erfolgte auf einer konvergenten Syntheseroute die Darstellung des entsprechenden bidendritischen Vertreters **9**.

Zunächst fand die Aktivierung der freien Carboxylfunktion an der Komponente **1** mithilfe der Kupplungsreagenzien N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 1-Hydroxybenzotriazol (1-HOBt) statt. Der daraus resultierende reaktive Aktivester reagierte im Anschluss mit der Aminokomponente **33** zur Verbindung **34**, deren Reindarstellung wiederholte säulenchromatographische Trennungen erforderte (Abb. 3.22). Auf diese Weise wurde die bidendritische Verbindung **34** mit Verzweigungsgrad in der 2. Generation im hydrophilen Molekülbereich in guter Ausbeute erhalten. Daraufhin stand nur noch die saure Verseifung der tert.-Butylestergruppen zur Freisetzung der hydrophilen Haftgruppen an. Diese Umsetzung erfolgte unter Standardbedingungen in Gegenwart von Ameisensäure bei Raumtemperatur und lieferte die bidendritische Zielverbindung **9** (Abb. 3.23). Das auf diesem Weg synthetisierte Amphiphil **9** mit seiner erhöhten dendritischen Verzweigung im hydrophilen Molekülbereich stimuliert die eingangs gestellte Frage nach dem maximalen Bündelungseffekt.

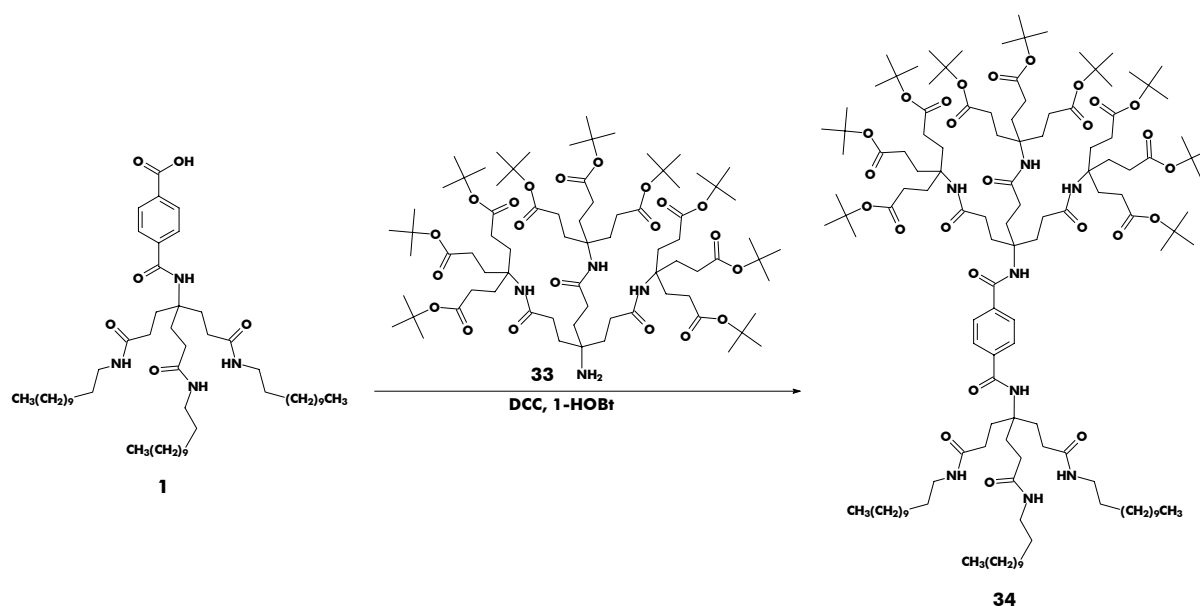


Abb. 3.22: Darstellung der bidendritischen Verbindung **34** mit Verzweigungsgrad in der zweiten Generation im hydrophilen Molekülbereich

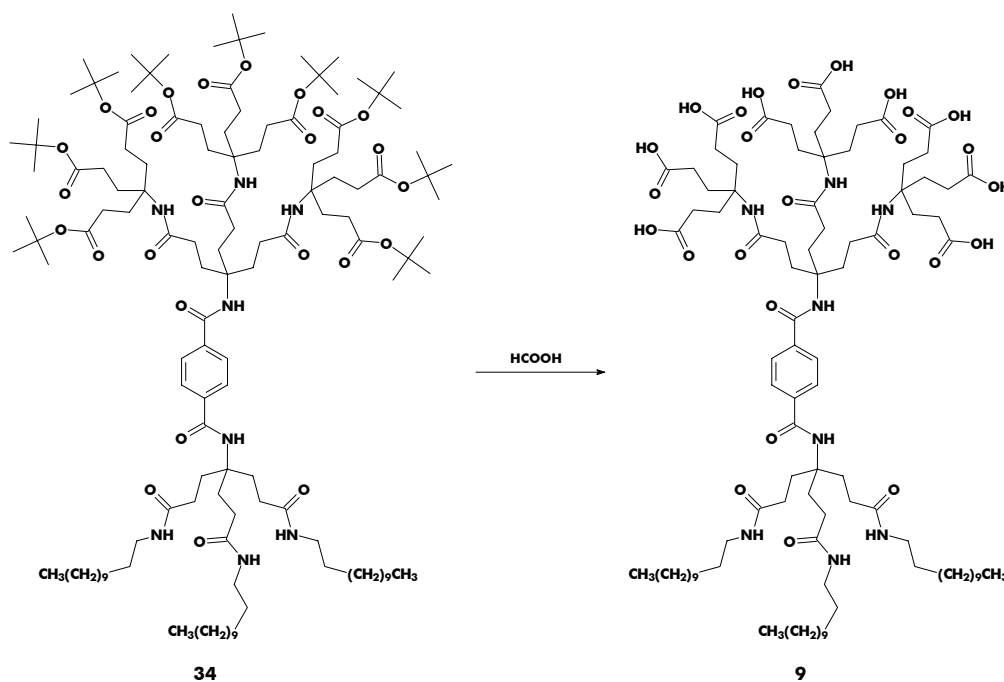


Abb. 3.23: Finale Verseifung der tert.-Butylestergruppen der Komponente **34** mit Ameisensäure zur Synthese der bidendritischen Zielverbindung **9**

Die auf diesem Wege synthetisierten bidendritischen Amphiphile (Abb. 3.24 und 3.25) variieren in der Hydrophilie-Hydrophobie-Balance und weisen ferner Unterschiede in der Flexibilität des Spacersegmentes sowie der peripheren Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich auf. Die strukturelle Absicherung der synthetisierten Zielverbindungen erfolgte mit gängigen spektroskopischen Methoden (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR und verschiedenen MS-Arten) sowie durch Elementaranalyse.

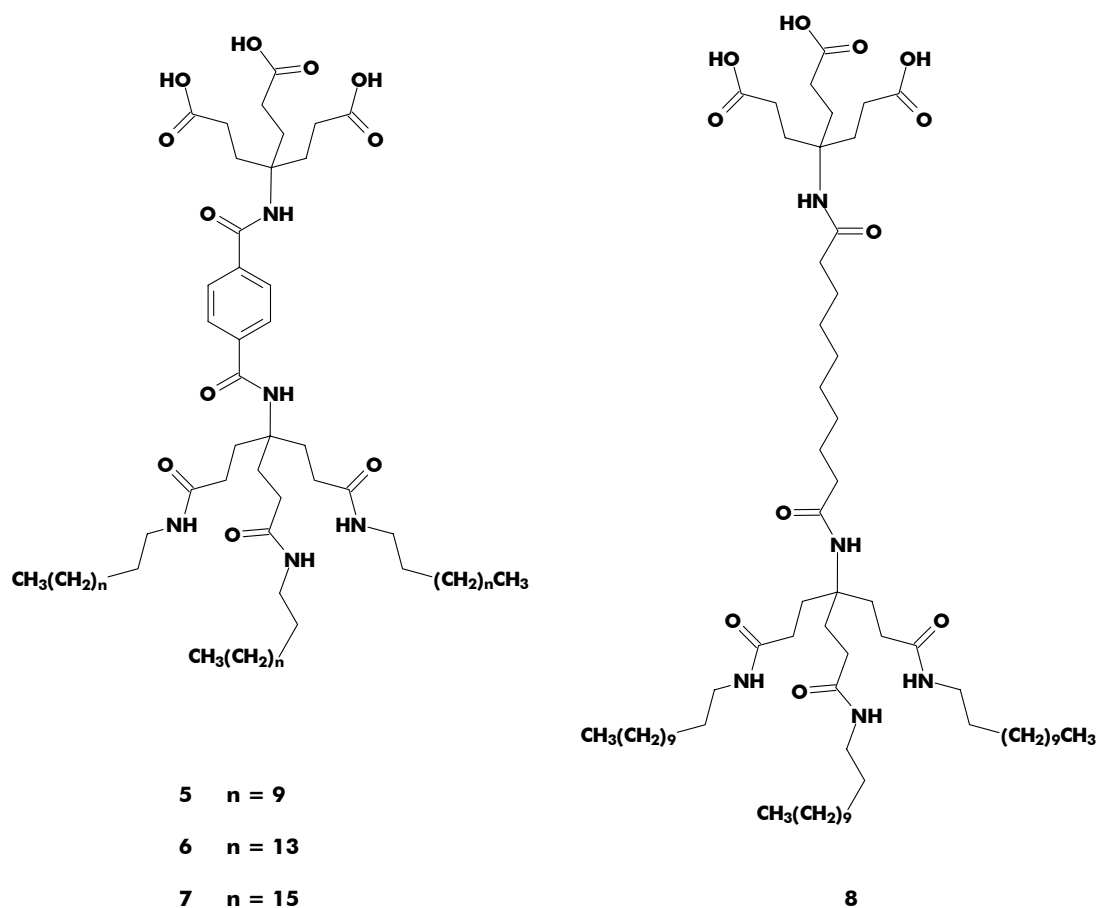


Abb. 3.24: Synthetisierte bidendritische Zielverbindungen **5** – **8** mit differierender Alkylkettenlänge im dendritisch verzweigten, hydrophoben Molekülbereich sowie mit modifizierter Spacereinheit

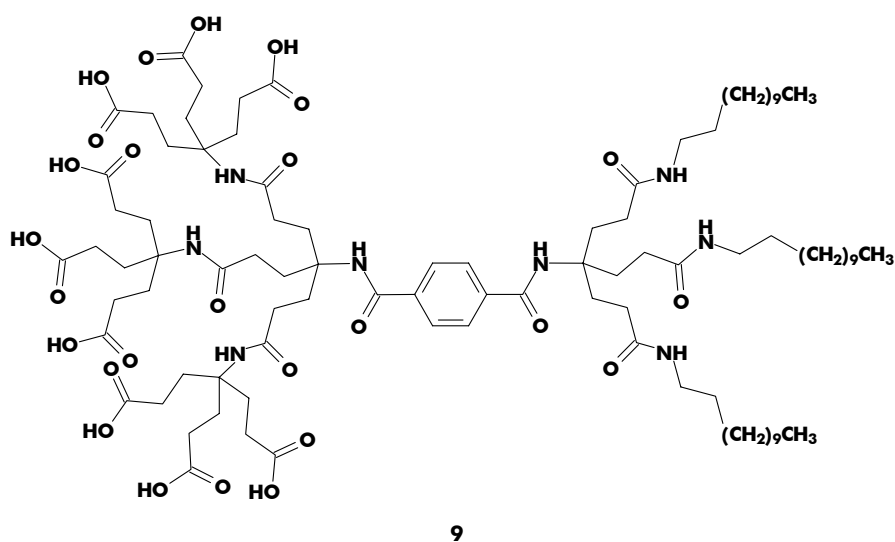


Abb. 3.25: Synthetisierte bidendritische Zielverbindung **9** mit Verzweigungsgrad in der zweiten Generation im hydrophilen Molekülbereich und peripherer Alkylkettenlänge C_{12} im hydrophoben Segment

Somit sind in präparativ synthetischer Hinsicht die konzipierten Molekülstrukturen im Wesentlichen realisiert.

4 Untersuchungen und Ergebnisse

Tenside sind aufgrund ihres amphiphilen Charakters grenzflächenaktiv. Sie bilden an Phasengrenzflächen monomolekulare Filme aus und verringern insbesondere die Oberflächenspannung des Wassers. Nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche schließen sich die Moleküle zu Aggregaten, den so genannten Mizellen, zusammen. Die Tensidkonzentration bei der diese Mizellbildung einsetzt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration^{1,2} bezeichnet und ist unter konstanten experimentellen Bedingungen eine charakteristische Kenngröße. Weiterhin besitzen spezielle Tensidmoleküle die Fähigkeit, selektiv an Mineraloberflächen zu adsorbieren und infolgedessen die Benetzungseigenschaften der Minerale zu beeinflussen. Im Flotationsprozess basiert die Separation wertvoller Mineralien auf der selektiven Hydrophobierung der Oberflächen.

Im Folgenden sind die Untersuchungsergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, dendritisch verzweigten Tenside präsentiert.

4.1 Kritische Mizellbildungskonzentration

Zur Bestimmung der kritischen mizellaren Konzentration der neuartigen Amphiphile sollte die Wilhelmy-Platten-Methode³ zur Anwendung kommen.

Allerdings verhinderte die zu geringe Löslichkeit der Na-Salze der synthetisierten Verbindungen **1 – 9** die Ermittlung ihrer tensidchemischen Parameter cmc , σ_{cmc} , π , c_{20} und Γ_{max} anhand der Oberflächenspannungs-Konzentrations-Isothermen. Aufgrund dessen liegen diese Messergebnisse nicht vor.

¹ H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.

² Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**.

³ L. Wilhelmy, *Ann. Phys. Chem.* **1863**, 29, 177.

4.2 LB-Filmbildungsexperimente

Mithilfe der Oberflächendruck-Flächen-Isothermen wurden die synthetisierten Amphiphile **1** bis **9**, auf ihre Fähigkeit monomolekulare und stabile Schichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche auszubilden, systematisch untersucht. Der bei konstanter Temperatur und definiertem pH-Wert charakteristische Kurvenverlauf gab Aufschluss über die während der kontinuierlichen Kompression auftretenden Phasenzustände der Monofilme, deren Klassifizierung in Analogie zu A. W. Adamson et al.⁴ und A. Ulman⁵ erfolgte. Die durchgeführten Filmbildungsexperimente fanden unter konstanten Versuchsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration und Volumen der Tensidlösung, Kompressionsrate) auf einem Langmuir-Trog statt und lieferten auf der Subphase Wasser sowie auf einer wässrigen 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung reproduzierbare monomolekulare Filme.

4.2.1 Monofilme der dendritischen Amphiphile auf der Subphase Wasser

In Abb. 4.1 sind die π/A -Isothermen der monodendritischen Amphiphile **1** – **3** graphisch dargestellt. Infolge der identischen, direkt an die aromatisch-starre Spacereinheit anknüpfenden, hydrophilen Kopfgruppe basieren die signifikanten Unterschiede im Kompressionsverhalten der Monofilme auf der Variation der Alkylkettenlänge innerhalb des hydrophoben Segmentes.

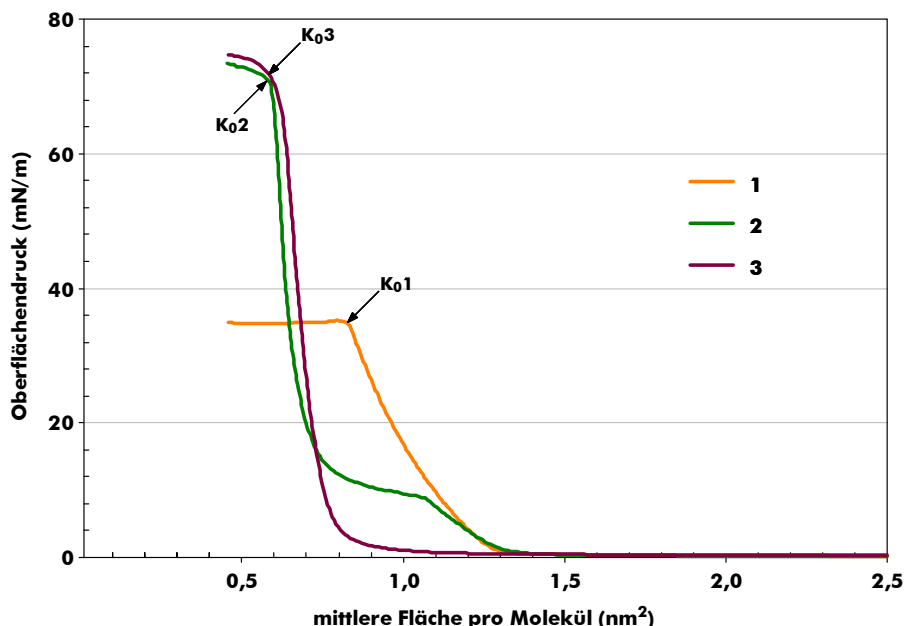


Abb. 4.1: Oberflächendruck-Flächen-Isothermen der monodendritischen Verbindungen **1** – **3** mit variablen Alkylkettenlängen und identisch starrer Spacereinheit auf Reinstwasser bei 24 °C

⁴ A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, **1997**.

⁵ A. Ulman, *An Introduction to Thin Organic Films – From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**.

Die Isotherme der Verbindung **1** weist erste Wechselwirkungen zwischen den flach auf der Wasseroberfläche liegenden Molekülen bei einer Fläche pro Molekül, der so genannten lift off-Fläche, von 1.36 nm^2 auf. Im weiteren Verlauf deutet der flache Druckanstieg auf eine flexible Orientierung der Moleküle innerhalb der Monoschicht hin. Anscheinend bewirken die hydrophoben Wechselwirkungen bei der relativ kurzen Kettenlänge C_{12} keine ausreichende Stabilisierung des monomolekularen Films. Der verhältnismäßig niedrige Kollapsdruck, mit dem korrelierenden Kollapsdruck $\Pi_K = 34.9 \text{ mN/m}$ und der Kollapsfläche $A_K = 0.82 \text{ nm}^2$, bestätigt diese Vermutung. Durch Extrapolation des linearen Anstieges der π/A -Isotherme auf den Oberflächendruck $\Pi_0 = 0$ lässt sich der mittlere Flächenbedarf A_0 der Moleküle ermitteln. Dieser beträgt bei der Verbindung **1** 1.14 nm^2 .

Die π/A -Isotherme der auf Kettenlänge C_{16} erweiterten Verbindungen **2** zeichnet sich durch die flüssiganalogen Phasen im Bereich von $1,44 - 0,75 \text{ nm}^2$ aus. In dem flüssig expandierten – flüssig kondensierten Koexistenzbereich spiegelt sich das Aufrichten der Moleküle infolge fortschreitender Kompression wider. Der Übergang zur festanalogen Phase erfolgt ohne ein ausgeprägtes Plateau. In diesem Bereich weist die Isotherme aufgrund der eingeschränkten Flexibilität des Monofilms, einen sehr steilen linearen Anstieg auf. Bei nahezu senkrechter, edge-on Orientierung der hydrophoben Reste zur Phasengrenzfläche liegen die Moleküle dicht gepackt auf der Wasseroberfläche vor. Eine weitere Verringerung der verfügbaren Fläche führt zum Kollaps des Monofilms und zur Bildung ungeordneter Polyschichten. Im Gegensatz zur graphisch dargestellten zweidimensionalen Kompressibilität der Verbindung **2** zeigt die π/A -Isotherme der Verbindung **3** mit einer Kettenlänge C_{18} nur einen deutlichen Phasenübergang. Der steile Druckanstieg deutet darauf hin, dass eine Verlängerung der hydrophoben Einheit um nur zwei CH_2 -Gruppen pro Alkylkette in der Verbindung **3** die konformative Beweglichkeit stark einschränkt und ausschließlich die stabilere edge-on Orientierung begünstigt. Dieser Sachverhalt wird zusätzlich durch den identischen Flächenbedarf $A_K = 0.58 \text{ nm}^2$ der monodendritischen Amphiphile **2** und **3** gestützt, welcher sich an die für aliphatische Alkylketten von Fettsäuren bestimmten Fläche pro Molekül^{6, 7} von $19 \text{ \AA}^2$ (0.19 nm^2) je Kette annähert. Ein weiteres Indiz für die Anordnung und Ausrichtung der Moleküle zu einer zweidimensionalen dichten Packung mit hoher Stabilität liefern die zwischen $71.1 - 71.7 \text{ mN/m}$ auftretenden sehr hohen Kollapsdrücke der Verbindungen.

Die in Abb. 4.2 dargestellten π/A -Isothermen der analogen, bidendritischen Amphiphile **5 – 7** weisen im Vergleich zu ihren monodendritischen Vertretern **1 – 3** einen ähnlichen Kurvenverlauf auf. Aus der Kompressionsisotherme der Verbindung **5** wird ersichtlich, dass die über Alkylketten vom aromatischen Kern entkoppelten drei hydrophilen Kopfgruppen, im Kontrast zu Verbindung **1** mit nur einer an der Wasseroberfläche haftenden Carboxylgruppe, die Ausbildung eines dicht gepackten und demzufolge stabileren monomolekularen Films mit erhöhtem Kollapsdruck $\Pi_K = 52.3 \text{ mN/m}$ und verringerter mittlerer Fläche pro Molekül $A_0 = 0.97 \text{ nm}^2$ begünstigen. Wie erwartet, führt die Verlängerung des hydrophoben Segmentes in den Verbindungen **6** und **7** zu einer erhöhten Stabilität der Monoschichten, die bei Oberflächendrücken zwischen $68.1 - 71.8 \text{ mN/m}$ kollabieren.

⁶ I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.

⁷ M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films – An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.

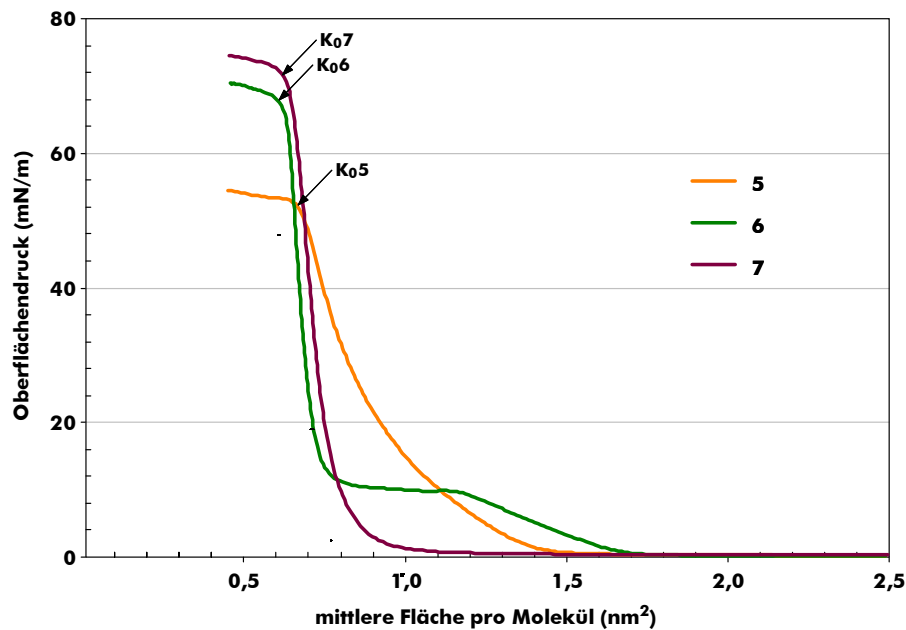


Abb. 4.2: Oberflächen-Flächen-Isothermen der bidendritischen Verbindungen **5** – **7** mit variablen Alkylkettenlängen und identisch starrer Spacereinheit auf Reinstwasser bei 24 °C

Die in Abb. 4.3 vergleichend aufgezeigten π/A -Isothermen der Amphiphile **2** und **6** mit differierenden Kopfgruppen und einheitlicher Kettenlänge C_{16} sowie deren analoge Verbindungen **3** und **7** mit der Kettenlänge C_{18} verdeutlichen, dass der Kurvenverlauf durch den dendritisch verzweigten, hydrophoben Molekülbereich geprägt wird. Offensichtlich spielen bei den

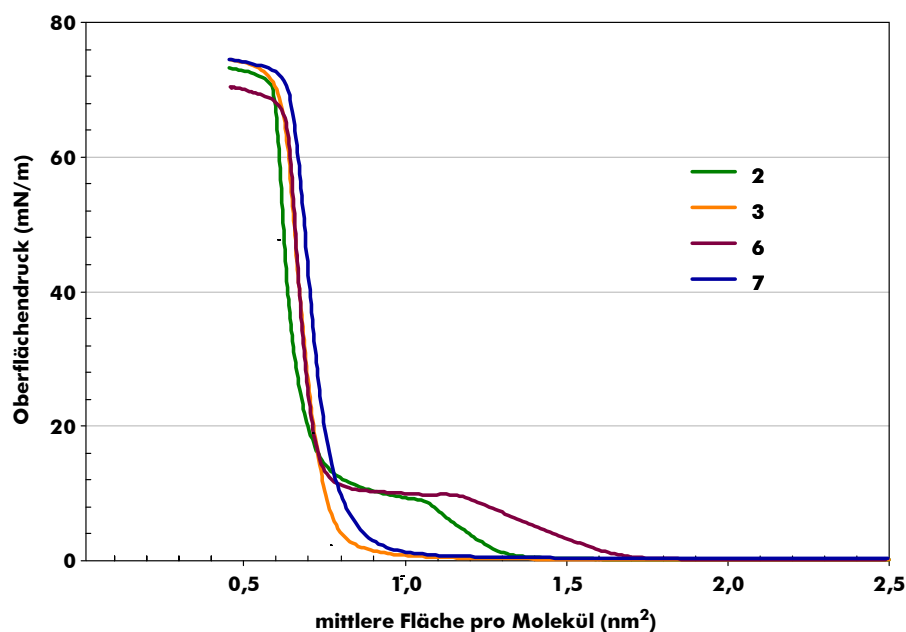


Abb. 4.3: Verlauf der π/A -Isothermen der Amphiphile **2** und **6** mit differierenden Kopfgruppen und einheitlicher Kettenlänge C_{16} sowie deren analoge Verbindungen **3** und **7** mit der Kettenlänge C_{18} auf Reinstwasser bei 24 °C

langkettigen Amphiphilen die strukturelle Beschaffenheit des hydrophilen Segmentes und die daraus resultierende Anzahl der Haftgruppen nur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf das Kompressionsverhalten der monomolekularen Filme. Im Gegensatz dazu weisen die Verbindungen der Kettenlänge C_{12} in Abhängigkeit vom hydrophilen Segment deutliche Unterschiede in ihren π/A -Isothermen auf. In Abb. 4.4 ist der Einfluss der hydrophilen Kopfgruppe wiedergegeben. Die geringe Stabilität des Monofilms der Verbindung **1** lässt sich auf die sterisch erschwerte Anordnung und vertikale Ausrichtung der Moleküle aufgrund der direkt am Aromaten befindlichen Carboxylgruppe zurückführen. Weiterhin verhindert die eingeschränkte konformative Beweglichkeit der starren Spacereinheit eine ausreichende Annäherung der relativ kurzen, lipophilen Alkylketten und wirkt folglich dem Aufbau einer stabilen, dicht gepackten Monoschicht entgegen. Wie aus der Abb. 4.4 hervorgeht, zeigen die π/A -Isothermen der bidendritischen Verbindungen **5** und **9** ähnliche Verläufe. Bei diesen amphiphilen Vertretern sind die hydrophilen Kopfgruppen über Alkylketten vom aromatisch-starren Spacer getrennt. Die daraus resultierende erhöhte Flexibilität der Moleküle ermöglicht eine günstigere Orientierung an der Phasengrenzfläche und führt zu stabileren monomolekularen Filmen mit Kollapsdrücken zwischen 52.0 – 60.0 mN/m. Während sich die Verbindung **5** durch eine ausgewogene Hydrophilie-Hydrophobie-Balance auszeichnet, weist die Verbindung **9** dagegen im hydrophilen Kopfgruppensegment eine dendritische Verzweigung in der zweiten Generation auf. Dieser ausgeprägte Kopfbereich stabilisiert die Monoschicht der bidendritischen Verbindung **9** anscheinend zusätzlich durch seine zahlreichen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und nimmt im höchsten Kompressionszustand eine zur monodendritischen Verbindung **1** vergleichbaren Fläche pro Molekül von $A_K = 0.80 \text{ nm}^2$ ein.

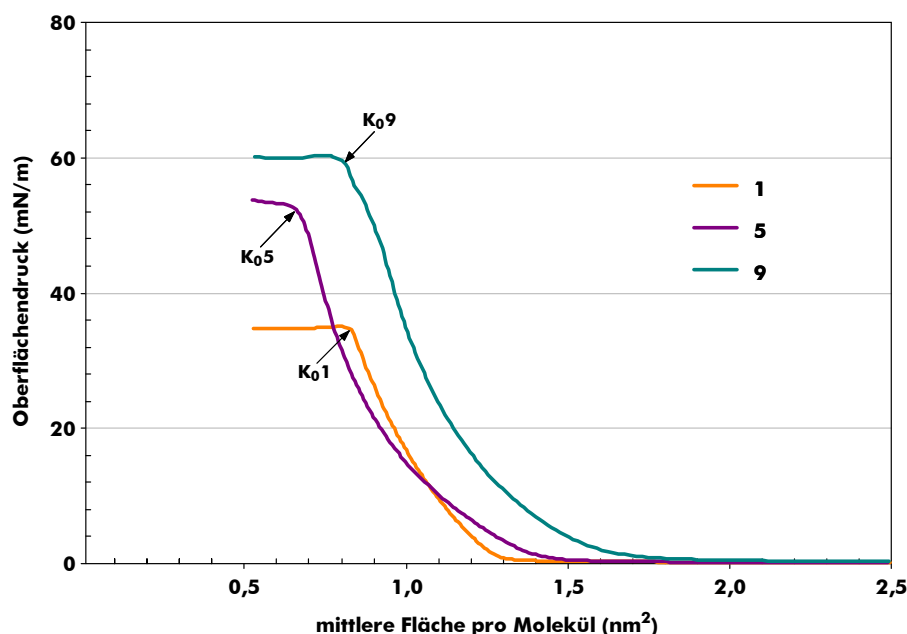


Abb. 4.4: π/A -Isothermen der monodendritischen Verbindung **1** sowie der bidendritischen Amphiphile **5** und **9** mit unterschiedlichen Kopfgruppen und identisch hydrophobem Segment der Kettenlänge C_{12} auf Reinstwasser bei 24 °C

Im Gegensatz zu den dendritisch starren Amphiphilen **1** und **5** enthalten deren analog aufgebaute Verbindungen **4** und **8** ein flexibles Distanzstück. In Abb. 4.5 sind die π/A -Isothermen der strukturell ähnlichen Amphiphile mit peripherer Alkylkettenlänge C_{12} und modifizierter Spacereinheit vergleichend dargestellt.

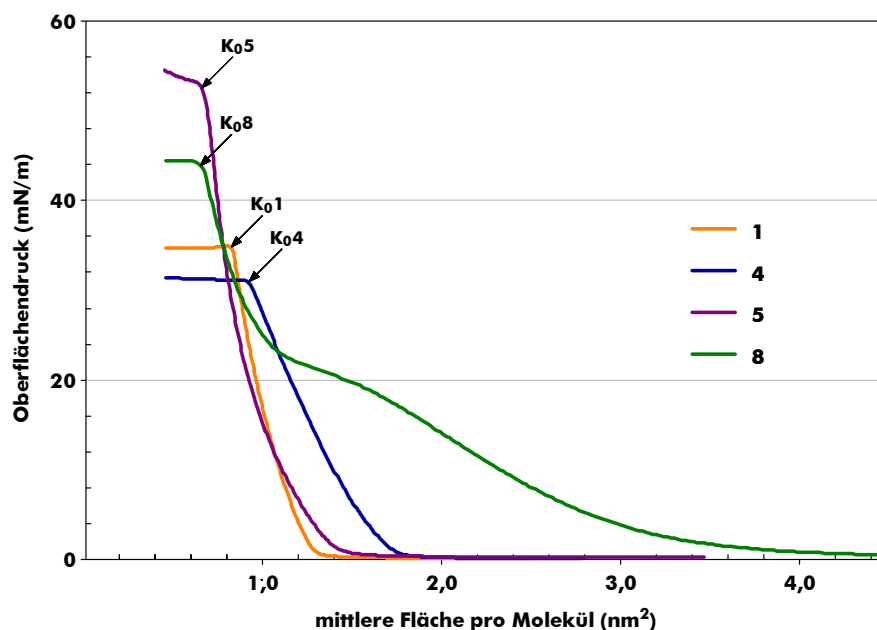


Abb. 4.5: Oberflächen-Flächen-Isothermen der Amphiphile **1** und **5** mit starrer Spacereinheit sowie deren analog flexibel aufgebaute Amphiphile **4** und **8** auf Reinstwasser bei 24 °C

Der flache Kurvenverlauf der monodendritischen Verbindung **4**, gefolgt von dem niedrigen Kollapsdruck $\Pi_K = 30.9 \text{ mN/m}$, weist auf eine fluide Monoschicht hin. Offensichtlich erhöht das flexible Spacersegment die Molekülbeweglichkeit und inhibiert die Entwicklung einer stabilen Monoschicht. Dieser Sachverhalt wird zusätzlich durch den relativ großen Wert für den Flächenbedarf der Moleküle am Kollapspunkt von $A_K = 0.92 \text{ nm}^2$ gestützt. Im Gegensatz zur Verbindung **4** mit nur einer Carboxylfunktion bildet die erweiterte, bidendritische Verbindung **8** infolge ihrer drei hydrophilen Haftgruppen erwartungsgemäß eine dichtere zweidimensionale Packung aus. Die π/A -Isotherme der Verbindung **8** mit einer flexiblen Alkylkette als Spacer deutet anfangs auf oberflächenaktive Verunreinigungen hin. Im weiteren Verlauf ist im Vergleich zur starr aufgebauten Verbindung **5** eine deutlich erhöhte Fluidität des monomolekularen Films zu erkennen. Die daraus resultierende Destabilisierung der Monoschicht offenbart sich bei Verbindung **8** in dem relativ niedrigen Kollapsdruck von $\Pi_K = 44.2 \text{ mN/m}$. Weiterhin wird aus den Kompressionsisothermen der Verbindungen **5** und **8** ersichtlich, dass die variierende Spacereinheit bei den bidendritischen Amphiphilen keinen Einfluss auf die Fläche pro Molekül am Kollapspunkt ausübt. Allerdings wirkt sich die Flexibilität des Spacersegmentes auf die Filmstabilität aus. Eine starre Geometrie begünstigt die Bildung stabilerer monomolekularer Filme.

Abschließend sind in der Tabelle 4.1 für die Verbindungen **1** bis **9** die Werte für die lift off-Fläche, den mittleren Flächenbedarf pro Molekül A_0 , die Fläche pro Molekül im höchsten Kompressionszustand A_K und für den Kollapsdruck Π_K auf der Subphase Wasser vergleichend aufgeführt.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der aus den π/A -Isothermen gewonnenen Daten, Vergleich der lift off- und A_0 bzw. A_K -Werte sowie der Kollapsdrücke der Filmbildner **1** – **9** auf der Subphase Reinstwasser

	lift off-Fläche (nm ²)	A_0 (nm ²)	A_K (nm ²)	Kollapsdruck (mN/m)
1	1.36	1.14	0.82	34.9
2	1.44	0.69	0.58	71.1
3	1.19	0.74	0.58	71.7
4	1.97	1.57	0.92	30.9
5	1.59	0.97	0.66	52.3
6	1.75	0.73	0.61	68.1
7	1.23	0.78	0.62	71.8
8	4.71	1.22	0.64	44.2
9	2.02	1.33	0.80	59.3

Zusammenfassend betrachtet, intensiviert bei den dendritischen Verbindungen mit der peripheren Alkylkettenlänge C_{12} sowohl die starre Spacereinheit als auch die zunehmende Hydrophilie der Kopfgruppe die Monoschichtstabilität. Die Kurvenverläufe der π/A -Isothermen der Amphiphile mit unterschiedlichen Kopfgruppen und einheitlicher Kettenlänge C_{16} bzw. C_{18} weisen hingegen im festanalogen Phasenzustand keine signifikanten Unterschiede auf. Dies deutet darauf hin, dass der hydrophobe Bereich den Platzbedarf der Moleküle bestimmt. Ferner begünstigt eine Verlängerung der Alkylkette innerhalb des hydrophoben Segmentes die Bildung stabilerer Monoschichten. Dies spiegelt sich in den vergleichsweise hohen Kollapsdrücken wider.

4.2.2 Monofilme der Amphiphile auf einer 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung

Im Folgenden wurden die Filmbildungseigenschaften der synthetisierten Amphiphile **1** bis **9** auf einer wässrigen 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung untersucht. Vergleichbar mit der Entstehung von Kalkseifen, kommt es zwischen den hydrophilen Carboxylat-Kopfgruppen und den zweiwertigen Ca^{2+} -Ionen aus der Subphase zur Ausbildung einer ionischen Bindung. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung schwerlöslicher Salze zu einer wesentlich besseren Fixierung der Moleküle auf der Wasseroberfläche führt und infolgedessen stabilere monomolekulare Filme resultieren.

In Korrelation zu den π/A -Isothermen auf der Subphase Wasser beeinflusst die in Gegenwart bivalenter Kationen voluminösere Kopfgruppe lediglich die Kompressibilität der Monofilme der dendritischen Amphiphile mit der Alkylkettenlänge C_{12} . Bei den langkettigen Verbindungen lassen sich keine signifikanten Unterschiede registrieren, da das Filmbildungsverhalten durch den dendritisch verzweigten hydrophoben Molekülbereich geprägt wird. Repräsentativ sind in der Abb. 4.6 die π/A -Isothermen der bidendritischen Amphiphile **5** und **9** mit einheitlicher aromatischer Spacereinheit und variierender Kopfgruppengeneration graphisch dargestellt. Wie aus dem zunehmenden molekularen Flächenbedarf hervorgeht, fungieren die zweiwertigen Kationen bei den starr aufgebauten Verbindungen offensichtlich als Abstandshalter. Ferner ist eine leichte Tendenz zu stabileren Monoschichten zu beobachten. Im Gegensatz dazu weisen die π/A -Isothermen der Amphiphile mit der Kettenlänge C_{12} und einem flexiblen Distanzstück keine Besonderheiten infolge der variierten Subphase auf.

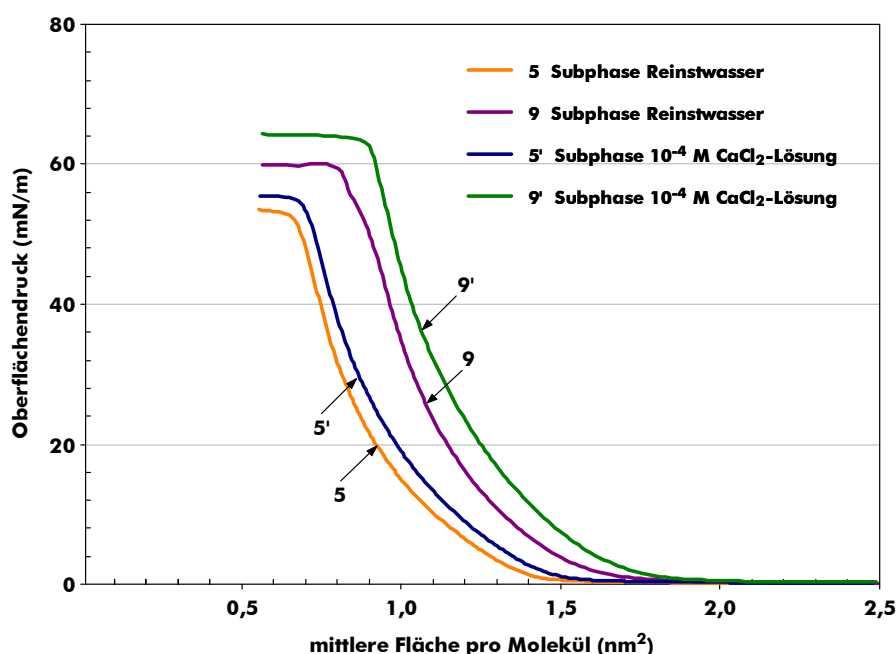


Abb. 4.6: Oberflächen-Flächen-Isothermen der starren, bidendritischen Amphiphile **5** und **9** auf der Subphase Reinstwasser sowie auf einer wässrigen 10^{-4} M CaCl_2 -Lösung bei 24°C

Zum Vergleich sind in der Tabelle 4.2 für die Verbindungen **1** bis **9** die Werte für die lift off-Fläche, den mittleren Flächenbedarf pro Molekül A_0 , die Fläche pro Molekül im höchsten Kompressionszustand A_K und für den Kollapsdruck Π_K auf einer 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung als Subphase aufgezeigt.

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der aus den π/A -Isothermen gewonnenen Daten, Vergleich der lift off-, A_0 - und A_K -Werte sowie der Kollapsdrücke der Filmbildner **1** – **9** auf einer 10^{-4} M CaCl_2 -Lösung

	lift off-Fläche (nm ²)	A_0 (nm ²)	A_K (nm ²)	Kollapsdruck (mN/m)
1	1.78	1.40	1.03	37.9
2	1.51	0.73	0.60	68.9
3	1.14	0.75	0.61	67.8
4	1.94	1.56	0.92	33.3
5	1.63	1.04	0.68	54,9
6	2.11	0.76	0.61	72.8
7	1.21	0.80	0.60	67.8
8	4.69	1.30	0.68	43.4
9	2.10	1.25	0.88	62.9

4.2.3 Hystereseexperimente

Untersuchungen zur Stabilität der Monoschichten und zur Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse wurden mithilfe von Hystereseexperimenten durchgeführt. Jeder Zyklus begann zunächst mit der Komprimierung des monomolekularen Films auf einen definierten Oberflächendruck. Im Anschluss daran erfolgte nach einer Pause von 10 min die Öffnung der Trogbarrieren und dies führte zur Expansion des Monofilms. Unter konstanten Versuchsbedingungen wurden zur Kontrolle jeweils drei Hystereseschleifen durchlaufen. Repräsentativ sind in der Abb. 4.7 die Hysteresekurven der Monofilme der Amphiphile **3** und **5** abgebildet. Die π/A -Isothermen der starr aufgebauten,

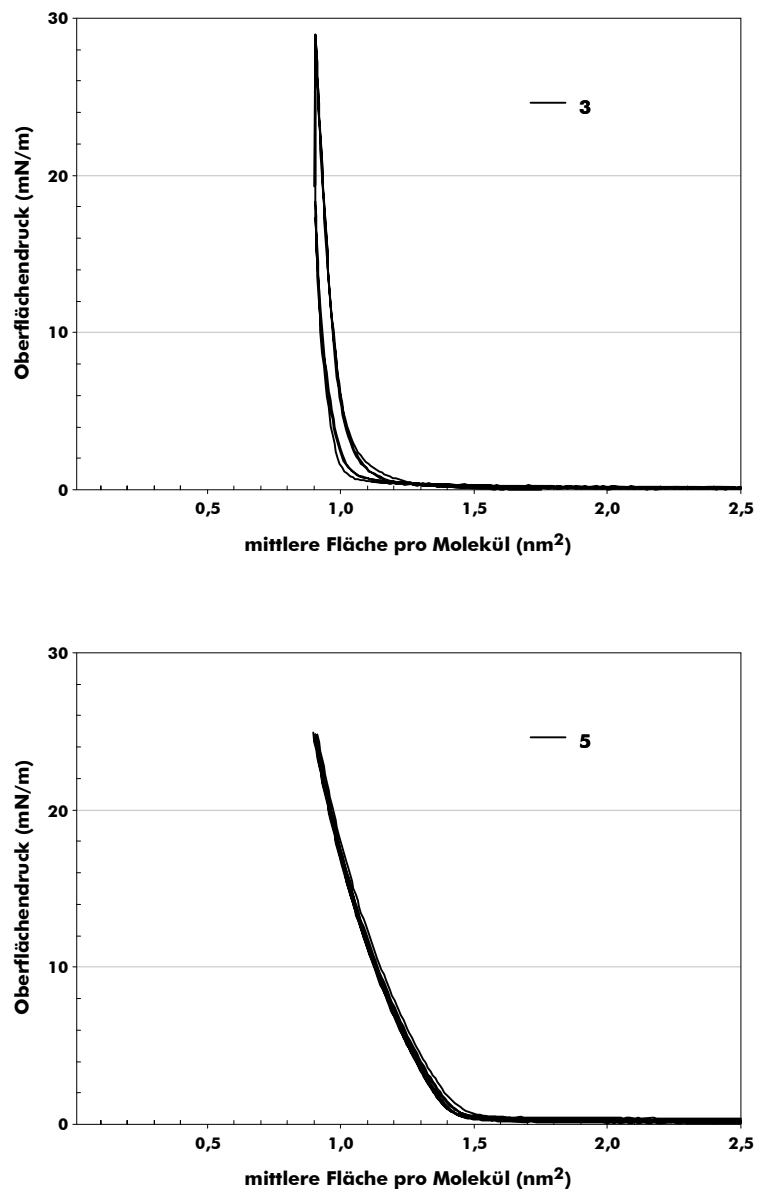


Abb. 4.7: Hysteresekurven der monodendritischen Verbindung **3** (oben) und der bidendritischen Verbindung **5** (unten) auf der Subphase Reinstwasser mit alternierenden Kompressions- und Expansionszyklen

monodendritischen Verbindung **3** mit der Alkylkettenlänge C_{18} zeigen eine sehr gute Reversibilität bei der Kompression und Expansion. Die abrupte Druckabnahme nach dem Erreichen des Zieldruckes von 28 mN/m deutet darauf hin, dass sich die Amphiphile aufgrund intensiver van der Waals Interaktionen spontan zu einer dichteren zweidimensionalen Packung zusammenschließen. Infolgedessen reduziert sich der molekulare Platzbedarf und die Moleküle üben einen deutlich geringeren Druck auf den Kraftaufnehmer aus. Wie aus der Abb. 4.7 hervorgeht, weist die Monoschicht der bidendritischen Verbindung **5** mit starrer Spacereinheit und der Alkylkettenlänge C_{12} bei einem ausgeübten Zieldruck von 25 mN/m ebenfalls ein reversibles Kompressionsverhalten auf. Offensichtlich sind die Moleküle auf der Wasseroberfläche flexibel beweglich und in der Lage, sich nach der Relaxation des Films erneut zu reorientieren.

4.2.4 Übertragung der Monofilme auf feste Substrate

Nachdem die monomolekularen Filme der synthetisierten Amphiphile **1** – **9** auf der Subphase Wasser intensiv auf ihre Stabilität geprüft wurden, erfolgte die Übertragung der Monoschichten mittels Langmuir-Blodgett-Technik auf hydrophile Substrate. Als feste Trägermaterialien fanden Glimmerplättchen sowie beidseitig polierte, monokristalline Silizium-Wafer Anwendung. Für den Aufbau geordneter Schichten spielt die Beschaffenheit der Substratoberflächen eine entscheidende Rolle. Aufgrund dessen ist eine effiziente Reinigung vor jedem Übertragungsversuch essentiell. Das Siliziumsubstrat wurde zuvor mit einer Mischung aus H_2SO_4/H_2O_2 (1:2) 30 min zum Sieden erhitzt, mit Reinstwasser gespült, getrocknet und abschließend im Plasmacleaner mit Argon-Ionen „gesputtert“. Infolgedessen entstand eine außerordentlich hydrophile Oberfläche mit einem relativ hohen Anteil an freien Hydroxygruppen. Das verwendete Glimmerplättchen hingegen kam frisch gespalten zum Einsatz. Zum Aufbau einer Monoschicht auf den hydrophilen Substraten wurde zunächst mit der Komprimierung des monomolekularen Films auf einen definierten Oberflächendruck begonnen und im Anschluss daran unter konstantem Druck die Flächenänderung beobachtet. Nach Gewährleistung der zeitlichen Stabilität erfolgten die Transferexperimente mit unterschiedlichen Übertragungsgeschwindigkeiten. Durch vertikales Herausziehen des Trägers durch die Wasser/Luft Grenzfläche kommt es zur Adhäsion des hydrophilen Kopfsegmentes der Filmbildner auf dem hydrophilen Substrat. Mithilfe des Übertragungsverhältnisses, welches als das Verhältnis der Abnahme der Subphasen-Oberfläche zur Fläche des getauchten Substrates definiert ist⁵, lässt sich der Beschichtungsvorgang quantitativ charakterisieren.

Die Übertragungen der Monoschichten auf die unterschiedlichen Substratoberflächen erfolgten bei den in Tabelle 4.3 aufgeführten Oberflächendrücken. Die Übertragungsverhältnisse von annähernd 1 deuten auf eine vollständige Beschichtung hin. Darüber hinaus geht aus der Tabelle 4.3 hervor, dass bei der flexibel aufgebauten monodendritischen Verbindung **4** nur ein Monoschichttransfer auf den Silizium-Wafer mit dem Übertragungsverhältnis von 0.715 realisiert wurde. Anscheinend inhibiert der fluide Monofilm eine vollständige Beschichtung. Die starr aufgebauten, langkettigen, monodendritischen Amphiphile **2** und **3** sowie deren analoge

bidendritische Vertreter **6** und **7** besitzen eine ausgeprägte Aggregationstendenz an der Wasser/Luft-Grenzfläche und bilden außerordentlich steife Filme aus. Trotz zahlreicher Experimente unter variierten Versuchsbedingungen ließen sich die Monofilme dieser Verbindungen weder vollständig noch reproduzierbar auf die Substrate überführen. Dieses Verhalten ist charakteristisch für stark aggregierte Filme hoher Rigidität. Bekanntlich erfordert der Übertragungsprozess einen reversibel komprimierbaren Film, der während des Transfervorganges in der Lage ist, sich erneut zu reorientieren. Bei steifen Monofilmen hingegen werden bei der Übertragung auf feste Träger zuweilen Löcher in die schwimmenden Filme gerissen und dies wirkt folglich dem Aufbau einer geordneten Monoschicht entgegen. Weiterhin wurden Versuche unternommen Multischichten der bidendritischen Verbindung **5** auf einem hydrophilen Silizium-Wafer aufzubauen. Trotz ausgewogener Hydrophilie-Hydrophobie-Balance der ausgewählten Verbindung schwamm die zuvor übertragene Monoschicht beim Eintauchen von der Substratoberfläche ab.

Tabelle 4.3: Übertragungsverhältnisse der dendritischen Amphiphile **1**, **4**, **5**, **8** und **9** mit peripherer Alkylkettenlänge C_{12} während des Beschichtens auf hydrophile Substratoberflächen bei definierten Übertragungsdrücken

	Übertragungsdruck (mN/m)	Glimmersubstrat Übertragungsverhältnis	Silizium-Wafer Übertragungsverhältnis
1	15	1.057	1.099
4	15	1.032	0.715
5	25	1.053	1.090
8	30	–	1.038
9	25	1.046	1.003

Alternativ besteht die Möglichkeit Mono- bzw. Multischichten auf hydrophoben Trägeroberflächen aufzubauen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Übertragungsversuche erfolgten dessen ungeachtet ausschließlich auf hydrophile Substrate.

4.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie, auch Atomkraftmikroskopie (AFM – Atomic Force Microscopy) genannt, erfolgte die Charakterisierung der Oberflächentopographie der auf hydrophile Siliziumsubstrate präparierten Monoschichten. Die Untersuchungen der beschichteten Oberflächen wurden im Kontaktmodus durchgeführt. Dabei befindet sich die Spitze im direkten Kontakt zur Probenoberfläche und die herrschenden repulsiven Kräfte, die zur Auslenkung des Cantilevers führen, werden detektiert.

Abb. 4.8 illustriert die Topographie des Oberflächenfilms der monodendritischen Verbindung **1**, deren Monoschicht bei einem konstanten Übertragungsdruck von 15 mN/m auf den Silizium-Wafer aufgezogen wurde. In der AFM-Aufnahme ist deutlich eine unregelmäßige Bedeckung der Substratoberfläche zu erkennen. Vermutlich resultiert der inhomogene Film aus der zu schwachen Fixierung der einzigen haftenden Carboxylgruppe auf dem festen Träger. Ferner wirkt die geringe Monoschichtstabilität der Verbindung **1** einer hoch geordneten Schichtstruktur entgegen. Diese Betrachtung steht im Einklang mit den ermittelten Filmbildungseigenschaften. Die eingeschränkte Flexibilität der direkt am Aromaten befindlichen Carboxylgruppe verhindert eine ausreichende Annäherung der relativ kurzen, lipophilen Alkylketten und erschwert den Aufbau einer stabilen, dicht gepackten Monoschicht. Weiterhin vorstellbar ist, dass die Moleküle nach der Übertragung auf die feste Substratoberfläche zu dreidimensionalen Strukturen aggregieren und sich infolgedessen Defektstellen ausbilden. Die Tiefe der Löcher von 30 – 35 Å (3.0 – 3.5 nm) entspricht annähernd der für eine Monolage der Verbindung **1** abgeschätzten Dicke.

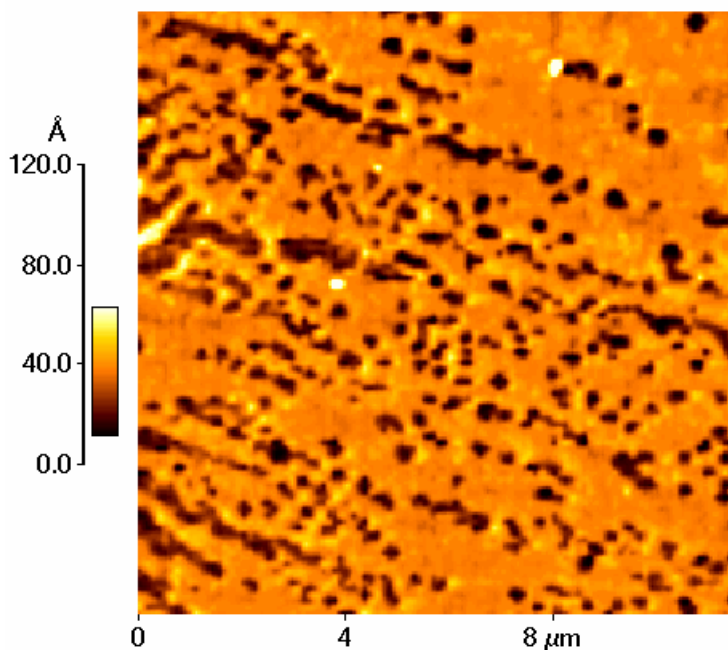


Abb. 4.8: Höhenprofil des Monofilms der monodendritischen Verbindung **1** mit starrer Spacereinheit und peripherer Alkylkettenlänge C_{12} . Die Übertragung der Monoschicht auf eine hydrophile Siliziumoberfläche erfolgte bei $\Pi = 15$ mN/m und 24 °C auf der Subphase Reinstwasser.

Während der übertragene Film der monodendritischen Verbindung **1** zahlreiche Löcher aufzeigt, zeichnen sich die in Abb. 4.9 dargestellten Oberflächenprofile der Monoschichten der bidendritischen Amphiphile **5** und **9** durch eine homogene Strukturierung aus. Im Gegensatz zur Verbindung **5** mit einer ausgewogenen Hydrophilie-Hydrophobie-Balance weist die Verbindung **9** im hydrophilen Kopfgruppensegment eine dendritische Verzweigung in der zweiten Generation auf.

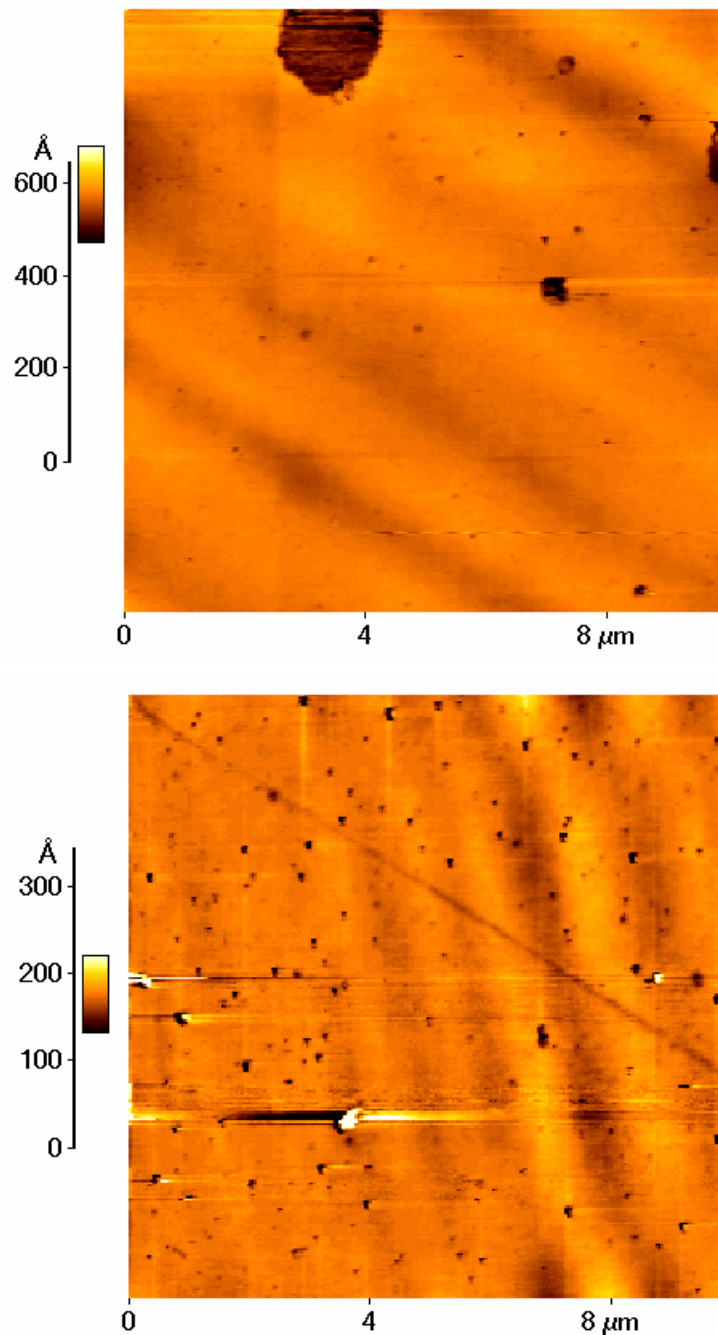


Abb. 4.9: Oberflächentopographie der monomolekularen Filme der starren, bidendritischen Verbindungen **5** (oben) und **9** (unten) mit variierender Kopfgruppe und identisch hydrophobem Segment der Kettenlänge C_{12} auf einer hydrophilen Siliziumoberfläche; Übertragungsdruck $\Pi = 25$ mN/m, $T = 24$ °C, Subphase Reinstwasser

Die Präparation der monomolekularen Filme auf die hydrophilen Siliziumsubstrate erfolgte bei einem konstanten Übertragungsdruck von 25 mN/m. Die im festkondensierten Phasenzustand aufgezogenen Monoschichten besitzen eine dichtere und flächenwirksamere zweidimensionale Packungsstruktur und bedecken die Substratoberfläche nahezu vollständig. Defektstrukturen sowie die Ausbildung unspezifischer Aggregate sind nur vereinzelt zu erkennen. Vermutlich haften die über Alkylketten vom aromatisch-starren Spacer getrennten, hydrophilen Kopfgruppen aufgrund ihrer konformativen Flexibilität sowie infolge der erhöhten Anzahl an Carboxylfunktionen besser auf der Substratoberfläche. Die im Bild der Verbindung **9** sichtbaren hell-dunkel, horizontal gestreiften Bereiche rühren von Artefakten her.

Abb. 4.10 gibt die Oberflächentopographie des monomolekularen Films der flexibel aufgebauten, bidendritischen Verbindung **8** wieder. Die Monoschicht wurde im festkondensierten Filmzustand bei einem Übertragungsdruck von 30 mN/m auf die hydrophile Siliziumoberfläche aufgezogen. In der AFM-Aufnahme ist deutlich eine Schollenbildung zu erkennen, welche möglicherweise die Steifheit der übertragenen Monoschicht als Resultat der ausgeprägten Wechselwirkungen illustriert. Auch eine irreversible Molekülaggregation nach der Übertragung des komprimierten monomolekularen Films auf die Substratoberfläche führt zu solchen porösen Schichten und lässt sich nicht vollständig ausschließen. Erstaunlicherweise zeigte nur die bidendritische Verbindung **8** mit flexibler Spacereinheit im AFM strukturell ungeordnete Domänen.

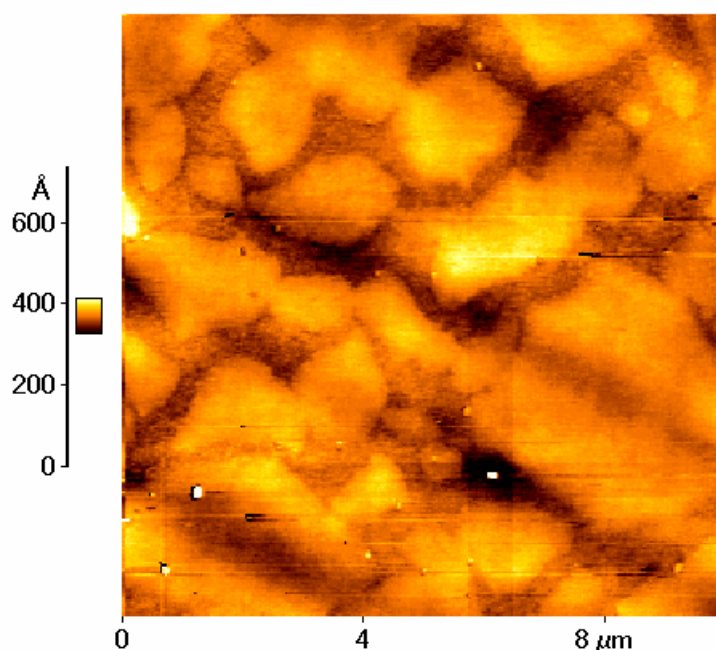


Abb. 4.10: AFM-Aufnahme der Oberflächentopographie des Monofilms der flexibel aufgebauten, bidendritischen Verbindungen **8** auf einer hydrophilen Siliziumoberfläche. Die Beschichtung erfolgte bei einem Übertragungsdruck von $\Pi = 30$ mN/m auf der Subphase Wasser bei 24 °C.

4.4 Flotationsexperimente und Kontaktwinkelmessungen

Des Weiteren wurden die synthetisierten Verbindungen **1** – **9** auf ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien im Mikroflotationsversuch in einer nicht modifizierten Hallimond-Röhre getestet. Als Modellmineral fand Fluorit der Erzlagerstätte Lengenfeld/Erzgebirge mit einer chemischen Zusammensetzung von 98.6 % CaF_2 , 0.5 % CaCO_3 und 0.5 % SiO_2 Anwendung. Die potenziellen Sammler wurden zunächst mit 1N NaOH versetzt und kamen in Form ihrer entsprechenden Na-Salze zum Einsatz. Basierend auf vorangegangene Untersuchungen der Forschergruppe von Prof. Dr. J. Beger⁸ erfolgten die stark vom pH-Wert abhängigen Flotationsexperimente bei pH-Wert 9. Die exakten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4.4 präsentiert.

Tabelle 4.4: Versuchsbedingungen für die Flotation des Modellminerals Fluorit in einer Hallimond-Röhre

Korngröße	200 – 250 μm
Feststoffmasse	1.5 g
Lösungsvolumen	150 ml
pH-Wert	9
Sammlereinwirkzeit	5 min
Temperatur	25 °C
Strömungsgeschwindigkeit der Luft	50 ml/min
Flotationszeit	10 min

In Abb. 4.11 ist der Masseaustrag an Fluorit in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration für die starr aufgebauten monodendritischen Amphiphile **1** und **2** dargestellt. Die Verbindungen weisen eine direkt an die aromatische Spacereinheit anknüpfende Carboxylfunktion auf und unterscheiden sich lediglich durch die periphere Alkylkettenlänge im dendritisch verzweigten hydrophoben Molekülbereich. Während die monodendritische Verbindung **1** mit der Kettenlänge C_{12} bei einer Sammlerkonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l einen Fluoritaustrag von 60 % erzielt, benötigt die äquivalent aufgebaute Verbindung **2** mit der Kettenlänge C_{16} für einen 60 %igen Austrag lediglich eine Sammlerkonzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Erwartungsgemäß führt eine Erweiterung der lipophilen Alkylkette um vier CH_2 -Gruppen zu einer Erhöhung der flotativen Effizienz. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der bekannten Traubeschen Regel⁹. Allerdings spiegelt sich der Einfluss der Kettenlänge bei den präsentierten dendritischen Sammlern nicht in vollem Umfang wider. Offensichtlich beeinflussen die hydrophoben Wechselwirkungen der lipophilen Alkylketten ab einer bestimmten Kettenlänge nur unwesentlich den Mineralaustrag im Flotationsprozess.

⁸ J. Beger, R. Neumann, K. Rülke, A. Seibt, *Tenside Surf. Det.* **1990**, 27, 179.

⁹ Traubesche Regel: Innerhalb der homologen Reihe grenzflächenaktiver Stoffe reicht für die gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung vom höher stehenden Homologen eine etwa dreimal geringere Konzentration aus, als sie vom vorangehenden Homologen benötigt wird.

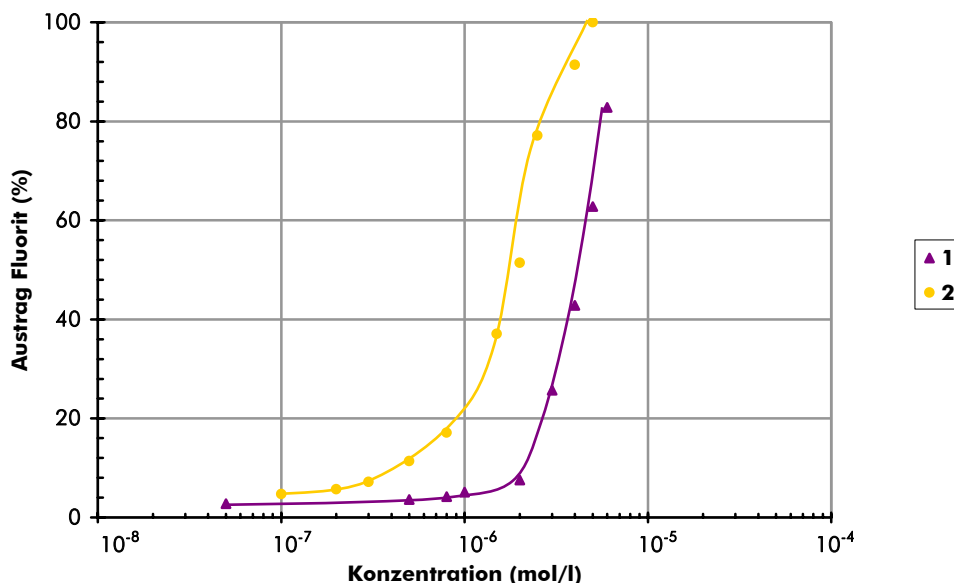


Abb. 4.11: Mineralaustrag in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration unter Verwendung der starr aufgebauten monodendritischen Verbindungen **1** und **2** mit unterschiedlicher Kettenlänge

Eine erneute Verlängerung des dendritisch verzweigten, hydrophoben Segmentes um zwei CH_2 -Gruppen führte zur Verbindung **3** mit der Alkylkettenlänge C_{18} . Die zu geringe Löslichkeit der Sammlerkomponente verhinderte jedoch die Aufnahme einer typischen Flotationsisotherme. Infolgedessen fanden Untersuchungen der Zeitabhängigkeit des Flotationsprozesses statt. In Abb. 4.12 ist der Verlauf des Mineralaustrages in Abhängigkeit von der Flotationszeit für verschiedene Sammlerkonzentrationen der Verbindung **3** sowie des identisch aufgebauten Amphiphils **2** mit der Kettenlänge C_{16} illustriert. Wie aus der Graphik hervorgeht, führen bei der Verbindung **3** längere Flotationszeiten zu einer deutlichen Steigerung des Masseaustrages an Fluorit und bewirken selbst bei relativ geringen Sammlerkonzentrationen von $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ein annähernd vollständiges Ausbringen des Minerals. Dieses Resultat deutet auf einen verzögerten Adsorptionsprozess des Sammlers an der Mineraloberfläche hin. Ein weiteres Indiz für die erschwerte Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht bei längererkettigen Tensidmolekülen liefert der Vergleich der Verbindungen **2** und **3** bei einer Sammlerkonzentration von $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Im Gegensatz zur Sammlerkomponente **2**, die bereits nach 25 min einen Fluoritaustrag von 100 % erzielt, lässt sich bei der Verbindung **3** nach der erwähnten Flotationszeit nur ein Mineralaustrag von 36 % registrieren.

Weiterhin wurde die Hydrophilie-Hydrophobie-Balance in den Sammlerreagenzien variiert und der Einfluss der Kopfgruppe im Hinblick auf die Effizienz im Flotationsprozess untersucht. Prinzipiell haftet das hydrophile Kopfgruppensegment der Sammlermoleküle aufgrund der präsenten Carboxylfunktionen unter Salzbindung auf der Mineraloberfläche. Diese chemisorptive Bindung des Sammlers führt zu einer besonders vorteilhaften Fixierung der Moleküle an der Fluoritoberfläche und infolgedessen resultieren stabilere Adsorptionsschichten.

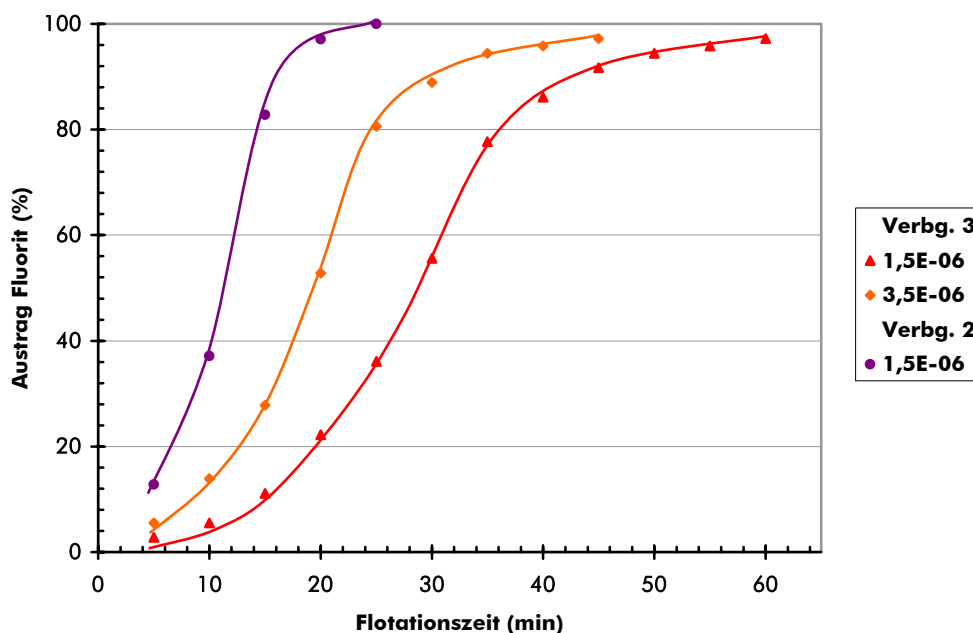


Abb. 4.12: Vergleich der Zeitabhängigkeit des Masseaustrages (%) bei der Fluoritflotation zwischen den starr aufgebauten, monodendritischen Sammlern **2** und **3** mit unterschiedlicher Kettenlänge

Abb. 4.13 veranschaulicht die mikroflotativen Untersuchungsergebnisse der starr aufgebauten monodendritischen Verbindung **1** sowie deren erweiterte bidendritische Vertreter **5** und **9** mit identisch hydrophobem Segment der Alkylkettenlänge C_{12} und differierender Haftgruppenanzahl. Bei den synthetisierten Amphiphilen **5** und **9** sind im Gegensatz zur Verbindung **1** die hydrophilen Kopfgruppen über Alkylketten von der aromatisch starren Spacereinheit entkoppelt. Während sich das bidendritische Sammlermolekül **5** durch eine ausgewogene Hydrophilie-Hydrophobie-Balance auszeichnet, weist die Verbindung **9** dagegen im hydrophilen Molekülbereich eine dendritische Verzweigung in der zweiten Generation auf. Wie erwartet, führt eine Erweiterung der flotationsaktiven Einheiten zu einer deutlichen Steigerung im Mineralaustrag. Die Unterschiede in der Flotationswirkung deuten darauf hin, dass die Sammlerkomponenten mit zunehmender Anzahl an polaren Haftgruppen wesentlich besser an der Fluoritoberfläche fixiert werden. Diese Interpretation spiegelt sich bei dem Sammler **5** mit drei hydrophilen Kopfgruppen in der Zunahme der flotativen Effizienz um mehr als eine Zehnerpotenz gegenüber der Verbindung **1** mit nur einer haftenden Carboxylgruppe wider. Weiterhin ist vorstellbar, dass die erhöhte Flexibilität der Haftgruppen eine günstigere Orientierung der Sammlermoleküle an der Mineraloberfläche ermöglicht. Eine erneute Steigerung des Fluoritaustrages lässt sich für die Verbindung **9** registrieren, jedoch entspricht dieser Effekt nicht den Erwartungen. Offensichtlich resultiert infolge des ausgeprägten hydrophilen Kopfbereiches eine sterische Hinderung der polaren Haftgruppen, so dass nicht mehr alle flotationsaktiven Carboxylfunktionen in der Lage sind, an der Mineraloberfläche zu adsorbieren. Zusammenfassend betrachtet, besitzen die bidendritischen Sammlermoleküle **5** und **9** im Vergleich zur monodendritischen Verbindung **1** die Fähigkeit, eine dichtere Adsorptionsschicht sowohl an der Wasseroberfläche als auch an der Mineraloberfläche auszubilden und diese infolgedessen intensiver zu hydrophobieren.

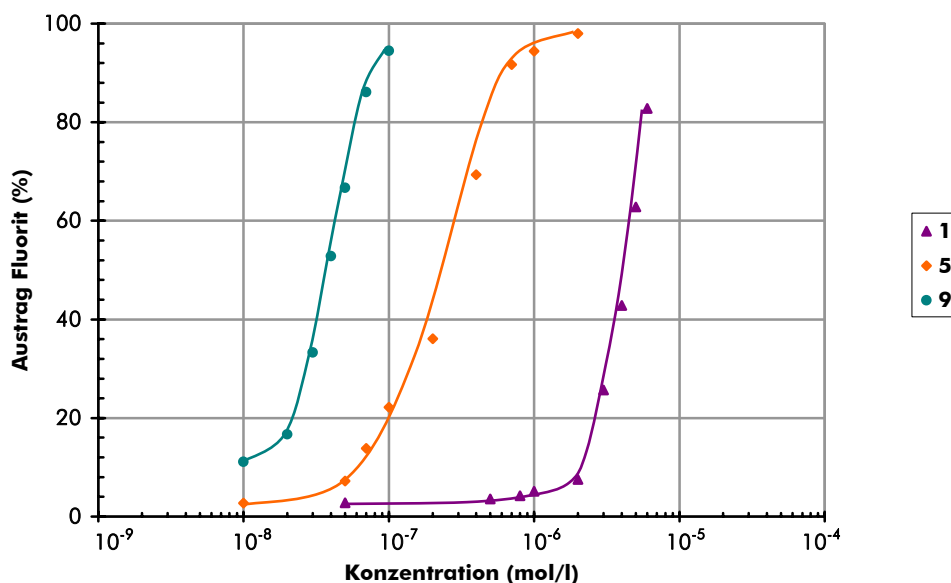


Abb. 4.13: Masseaustrag (%) an Fluorit in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration der Na-Salze der monodendritischen Verbindung **1** und der bidendritischen Amphiphile **5** und **9** mit identisch hydrophobem Segment der Kettenlänge C_{12} und differierender Haftgruppenanzahl

Die Charakterisierung des Hydrophobierungsgrades erfolgte mittels Randwinkelbestimmung im Dreiphasenkontakt Wasser/Luft/Monofilm unter Anwendung der DSA-Methode. Generell gilt, je größer der Randwinkel, desto hydrophober ist die Oberfläche.

Tab. 4.5 präsentiert die Messergebnisse für den Fortschritt- und Rückzugsrandwinkel der monodendritisch verzweigten Amphiphile **1** und **4** sowie der bidendritischen Vertreter **5** und **9**. Die untersuchten Verbindungen weisen ausnahmslos ein identisch hydrophobes Segment der peripheren Alkylkettenlänge C_{12} auf. Markante Unterschiede sind zwischen den starr aufgebauten Sammlerkomponenten **1**, **5** und **9** und dem flexibel aufgebauten Amphiphil **4** zu beobachten.

Tabelle 4.5: Mithilfe der DSA-Methode ermittelte Fortschritt- (θ_F) und Rückzugsrandwinkel (θ_R) auf den mit einem Monofilm der Verbindungen **1**, **4**, **5** und **9** beschichteten Glimmeroberflächen

Substrat	θ_F (°)	θ_R (°)
1	43.2	13.6
4	54.0	14.3
5	44.6	16.0
9	46.7	15.1

In der Reihe der starr aufgebauten, bidendritisch verzweigten Sammlermoleküle mit ausgewogener Hydrophilie-Hydrophobie-Balance verhinderte die zu geringe Löslichkeit der Verbindungen **6** und **7** die Bestimmung des Mineralaustrages in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration. Aus diesem Grunde wurde ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien für die Fluoritflotation in Abhängigkeit von der Flotationszeit untersucht. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 4.14 illustriert. Bei den drei verschiedenen Sammlerkonzentrationen der Verbindung **6** mit der peripheren Alkylkettenlänge C_{16} führte eine Verlängerung der Flotationsdauer zu einer deutlichen Steigerung des Mineralaustrages. Diese Tendenz ist ebenfalls bei den drei ausgewählten Sammlerkonzentrationen der Verbindung **7** mit der Kettenlänge C_{18} zu beobachten und deutet darauf hin, dass der Adsorptionsprozess der Sammlermoleküle an der Mineraloberfläche verzögert abläuft. Offensichtlich ist mit Zunahme der peripheren Alkylkettenlänge die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht erschwert. Diese Interpretation spiegelt sich in der erhöhten flotativen Effizienz der Sammlerkomponente **6** mit der um zwei CH_2 -Gruppen kürzeren Alkylkette im Vergleich zur Verbindung **7** wider.

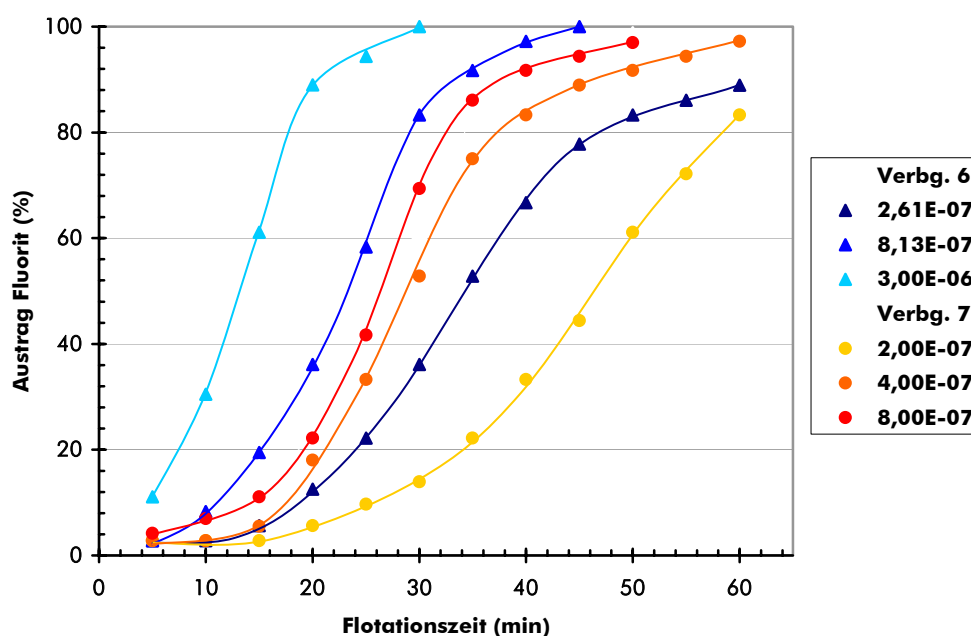


Abb. 4.14: Vergleich der Zeitabhängigkeit des Mineralaustrages der Na-Salze der starr aufgebauten, bidendritischen Sammlermoleküle **6** und **7** mit unterschiedlicher Kettenlänge

Ausgehend von den starr aufgebauten, dendritisch verzweigten Sammlerkomponenten **1** und **5** mit der peripheren Alkylkettenlänge C_{12} führte die Modifizierung der aromatischen Spacereinheit durch Verwendung eines flexiblen Distanzstückes zu den Verbindungen **4** und **8**. In Abb. 4.15 ist der Mineralaustrag in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration für die Na-Salze der strukturell ähnlichen Amphiphile **1**, **4**, **5** und **8** mit modifiziertem Spacersegment vergleichend dargestellt. Im Gegensatz zur monodendritischen Verbindung **4** mit nur einer haftenden Carboxylfunktion bewirkt die erweiterte, bidendritische Verbindung **8** infolge ihrer drei hydrophilen flotationsaktiven Einheiten erwartungsgemäß eine deutliche Steigerung im Fluoritaustrag. Dies spiegelt sich in der annähernd um eine Zehnerpotenz erhöhten Flotationswirkung gegenüber der Verbindung **4** wider.

Offensichtlich gestaltet sich bei dem bidendritischen Sammler **8** die Ausbildung einer dichten Adsorptionsschicht auf der Mineraloberfläche aufgrund des ausgewogenen Hydrophilie-Hydrophobie-Verhältnisses und der erhöhten Flexibilität der Haftgruppen besonders vorteilhaft. Infolgedessen besitzt er die Fähigkeit die Mineraloberfläche intensiver zu hydrophobieren. Das Resultat für die flexibel aufgebauten Amphiphile korreliert mit den ermittelten Flotationsergebnissen der starr aufgebauten Sammler **1** und **5**. Weiterhin ist aus der Darstellung ersichtlich, dass die monodendritischen Verbindungen **1** und **4** keine signifikanten Unterschiede in ihrer flotativen Effizienz aufzeigen und beide bei einer Sammlerkonzentration von annähernd $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l einen Fluoritaustrag von 60 % erzielen. Der Einfluss des Spacersegmentes zeigt sich erst im Vergleich der bidendritischen Amphiphile. Während das Sammlermolekül **5**, welches ein starres aromatisches Distanzstück aufweist, bereits bei einer Sammlerkonzentration von $3 \cdot 10^{-7}$ mol/l einen 60%igen Mineralaustrag erreicht, benötigt der analog aufgebaute, flexible Sammler **8** für einen Fluoritaustrag von 60 % eine Sammlerkonzentration von annähernd $6 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Diese Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass eine starre Geometrie in der Reihe der bidendritischen Sammlermoleküle die Ausbildung einer geordneten Adsorptionsschicht auf der Fluoritoberfläche begünstigt.

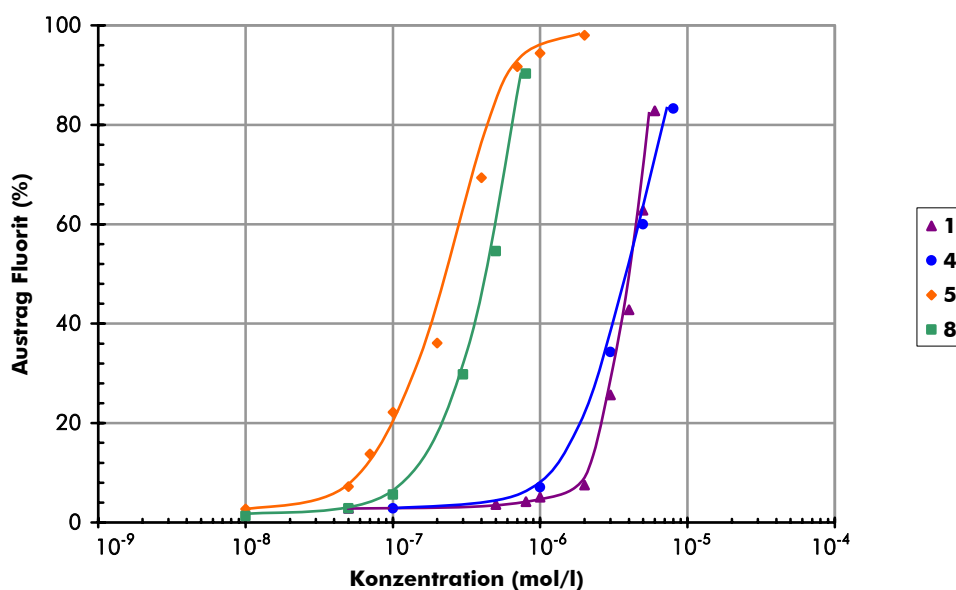


Abb. 4.15: Austrag an Fluorit in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration der Na-Salze der Amphiphile **1** und **5** mit starrer Spacereinheit sowie deren analog flexibel aufgebauten Sammler **4** und **8**

Ferner wurde in früheren Forschungsaktivitäten¹⁰ ein Sammler realisiert, der im hydrophilen Molekülbereich eine dendritische Verzweigung mit drei polaren Carboxylfunktionen aufweist und eine lipophile Alkylkette der Länge C_{12} enthält. Abb. 4.16 veranschaulicht die Strukturformel der Sammlerverbindung **35**.

¹⁰ C. C. Ziegert, *Neue anionische Tenside mit bi-dendritischem Strukturaufbau*, Diplomarbeit **1999**, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

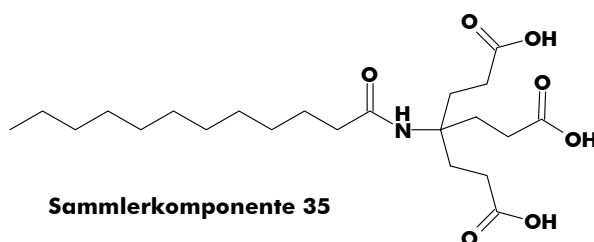


Abb. 4.16: Graphische Darstellung der Sammlerverbindung **35** mit dendritischer Verzweigung im hydrophilen Kopfgruppensegment [N-Dodecanoyl-(1-aminomethantriyl)trispropansäure]

Im Folgenden sind in Abb. 4.17 die Flotationsergebnisse der flexibel aufgebauten Sammler-reagenzien **4** und **8** mit der peripheren Alkylkettenlänge C_{12} im Vergleich zur Sammlerverbindung **35** präsentiert. Aus der Graphik geht hervor, dass sowohl die monodendritische Sammler-komponente **4** mit nur einer haftenden Carboxylfunktion, als auch die Verbindung **35** mit drei hydrophilen Haftgruppen bei einer Sammlerkonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l annähernd einen Fluoritaustrag von 60 % erzielen. Erwartungsgemäß zeichnet sich der bidendritische Sammler **8** gegenüber der Sammlerverbindung **35** durch eine erhöhte flotative Effizienz aus und erreicht den erwähnten Mineralaustrag an Fluorit bereits mit einer Sammlerkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Offensichtlich ist die Sammlerkomponente **8** infolge ihrer ausgewogenen Hydrophilie-Hydrophobie-Balance zu einer gesteigerten Hydrophobierung der Mineraloberfläche befähigt. Der Sammler **35** hingegen haftet zwar aufgrund seines ausgeprägten, hydrophilen Kopfgruppen-segmentes hervorragend auf der Mineraloberfläche, aber die relativ kurze, lipophile Alkylkette ist nicht in der Lage, diese ausreichend zu hydrophobieren.

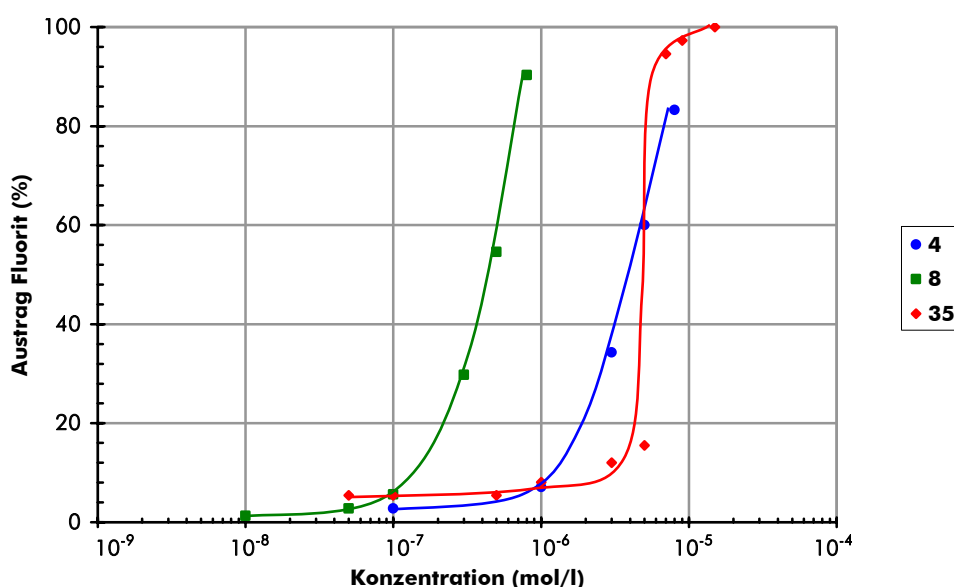


Abb. 4.17: Vergleich des Masseaustrages (%) bei der Fluoritflotation in Abhängigkeit von der Sammler-konzentration unter Verwendung der flexibel aufgebauten Amphiphile **4** und **8** sowie der im hydrophilen Molekülbereich verzweigten Sammlerkomponente **35**

Fazit:

Die synthetisierten, dendritisch verzweigten Sammlermoleküle weisen gegenüber konventionellen Sammlerreagenzien eine deutliche Effizienzsteigerung bei der Fluoritflotation auf und bestätigen somit den positiven Effekt der strukturellen Bündelung von Amphiphilen¹¹. Aus den präsentierten Graphiken wird ersichtlich, dass eine Erweiterung der flotationsaktiven Einheiten zu einer deutlichen Steigerung im Mineralaustrag führt. Im Vergleich zu den monodendritischen Amphiphilen werden die bidendritischen Sammler wesentlich besser an der Fluoritoberfläche fixiert. Infolgedessen sind die Amphiphile zu einer intensiveren Hydrophobierung der Mineraloberfläche befähigt. Der Einfluss des Spacersegmentes spiegelt sich nur bei den Sammlermolekülen mit ausgewogener Hydrophilie-Hydrophobie-Balance wider. Offensichtlich begünstigt eine starre Geometrie die Ausbildung einer stabileren Adsorptionsschicht auf der Mineraloberfläche. Im Hinblick auf die flotative Effizienz wurde das zu erprobende Konzept der supramolekularen Präorganisations- und Bündelungseffekte durch die neuartigen Sammlerreagenzien grundsätzlich bestätigt¹².

¹¹ P. U. Müller, C. C. Akpo, K. W. Stöckelhuber, E. Weber, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 114-115, 291.

¹² P. U. Müller, C. C. Akpo, E. Weber, *Abschlussbericht zum Sonderforschungsbereich 285*; Eds.: K. Husemann, K. Graichen, Shaker Verlag, Aachen, **2004**, S. 273.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde durch das wachsende interdisziplinäre Interesse an neuartigen selektiven Amphiphilen für spezifische industrielle Anwendungen inspiriert. Sie entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 285 „Partikelwechselwirkungen bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik“ innerhalb des Teilprojektes C3 „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Partikeltechnologie“ an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. Generell widmete sich das Forschungsprojekt der Thematik, aus naturwissenschaftlicher Perspektive fundamentale Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung chemischer Hilfsstoffe bei der mineralischen Flotation zu eruieren. Besonderes Interesse galt der Steuerung und effizienteren Gestaltung des Erkennungsprozesses und stimulierte zu dem ideellen Entwurf, funktionsorientierte Sammlerstrukturen durch spezifische Spacereinheiten geometrisch kontrolliert zu verknüpfen.

Im Vordergrund dieser interdisziplinären Arbeit standen das Moleküldesign multifunktionalisierter Amphiphile mit potenziellen Sammler- und Filmbildungseigenschaften, deren präparative Synthese sowie die umfassende analytische Charakterisierung. Basierend auf dem neu entwickelten Konzept der supramolekularen Strukturbildung durch Einsatz präorganisierter Sammleraggregate erfolgte der Entwurf neuartiger maßgeschneiderter, dendritisch verzweigter Amphiphile. Der präsentierte Strukturtyp, mit seinem baumartig verästelten Aufbau und der daraus resultierenden hohen Bündelung von sammlertypischen polaren Kopfgruppen und lipophilen Alkylketten, ist durch die klare räumliche Trennung des hydrophilen und hydrophoben Segmentes an der Peripherie des Moleküls charakterisiert.

Im Rahmen dieser Konzeption gelang die synthetische Realisierung neun dendritisch verzweigter Zielverbindungen, die relevante Unterschiede in der Hydrophilie-Hydrophobie-Balance aufweisen und in der Flexibilität des Spacersegmentes sowie der peripheren Alkylkettenlänge im hydrophoben Molekülbereich variieren.

Die baumartig verästelten Molekülstrukturen wurden unter Anwendung der divergenten bzw. konvergenten Synthesestrategie dargestellt. Des Weiteren kamen klassische Methoden aus der Peptidchemie zur Knüpfung von Amidbindungen und diverse Schutzgruppentechniken zum Einsatz. Mithilfe aufwändiger säulenchromatographischer Trennverfahren fand die Reinigung der synthetisierten Zielverbindungen statt, deren strukturelle Absicherung mit konventionellen spektroskopischen Methoden (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR und verschiedenen MS-Arten) sowie durch Elementaranalyse erfolgte.

Basierend auf literaturbekannten Bausteinen wurden zunächst die hydrophilen und hydrophoben Dendren präpariert. Die Verknüpfung der hydrophoben Segmente mit einem planaren Benzenring führte zu den starr aufgebauten monodendritischen Zielverbindungen **1** – **3**, die sich lediglich in ihrer peripheren Alkylkettenlänge unterscheiden. Auf einer analogen Syntheseroute erfolgte die Modifikation der aromatischen Spacereinheit. Die daraus resultierende Zielverbindung **4** weist im Gegensatz zur Komponente **1** ein flexibles Distanzstück auf. Abb. 5.1 illustriert die Molekülstrukturen der synthetisierten, monodendritischen Amphiphile des genannten Typs.

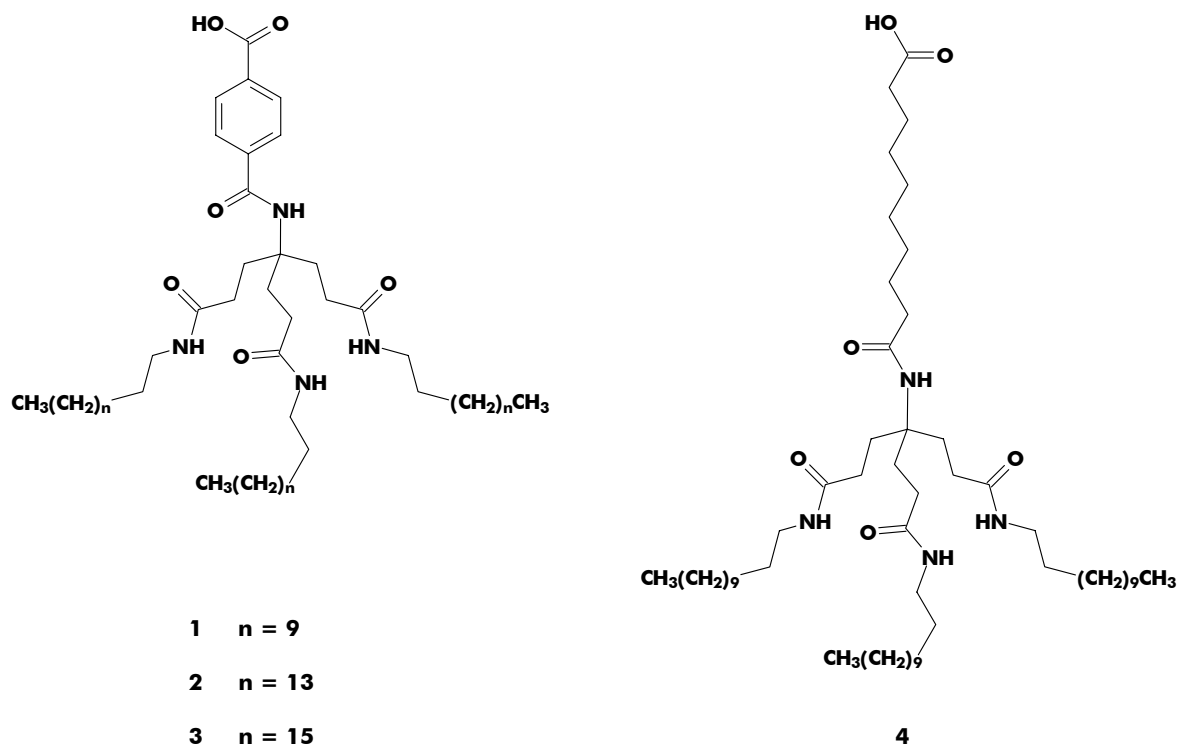


Abb. 5.1: Synthetisierte monodendritische Zielverbindungen **1** – **4** mit modifiziertem Spacersegment und variierender Alkylkettenlänge im dendritisch verzweigten, hydrophoben Molekülbereich

Die Umsetzung der in Abb. 5.1 präsentierten Moleküle mit einem elementaren, hydrophilen Dendron führte zu den bidendritischen Zielverbindungen **5** – **8**, deren Strukturformeln in Abb. 5.2 dargestellt sind. Diese Amphiphile zeichnen sich durch eine ausgewogene Hydrophilie-Hydrophobie-Balance aus. Darüber hinaus fand mit Bezug auf die Fragestellung des maximalen Bündelungseffektes die Verästelung in die zweite Generation statt. Ausgehend von der starr aufgebauten Zielverbindung **1** erfolgte auf einem konvergenten Syntheseweg die Darstellung eines erweiterten bidendritischen Amphiphils. Abb. 5.3 illustriert die entsprechende Zielverbindung **9**, welche im hydrophilen Kopfgruppensegment einen dendritischen Verzweigungsgrad in der zweiten Generation aufweist.

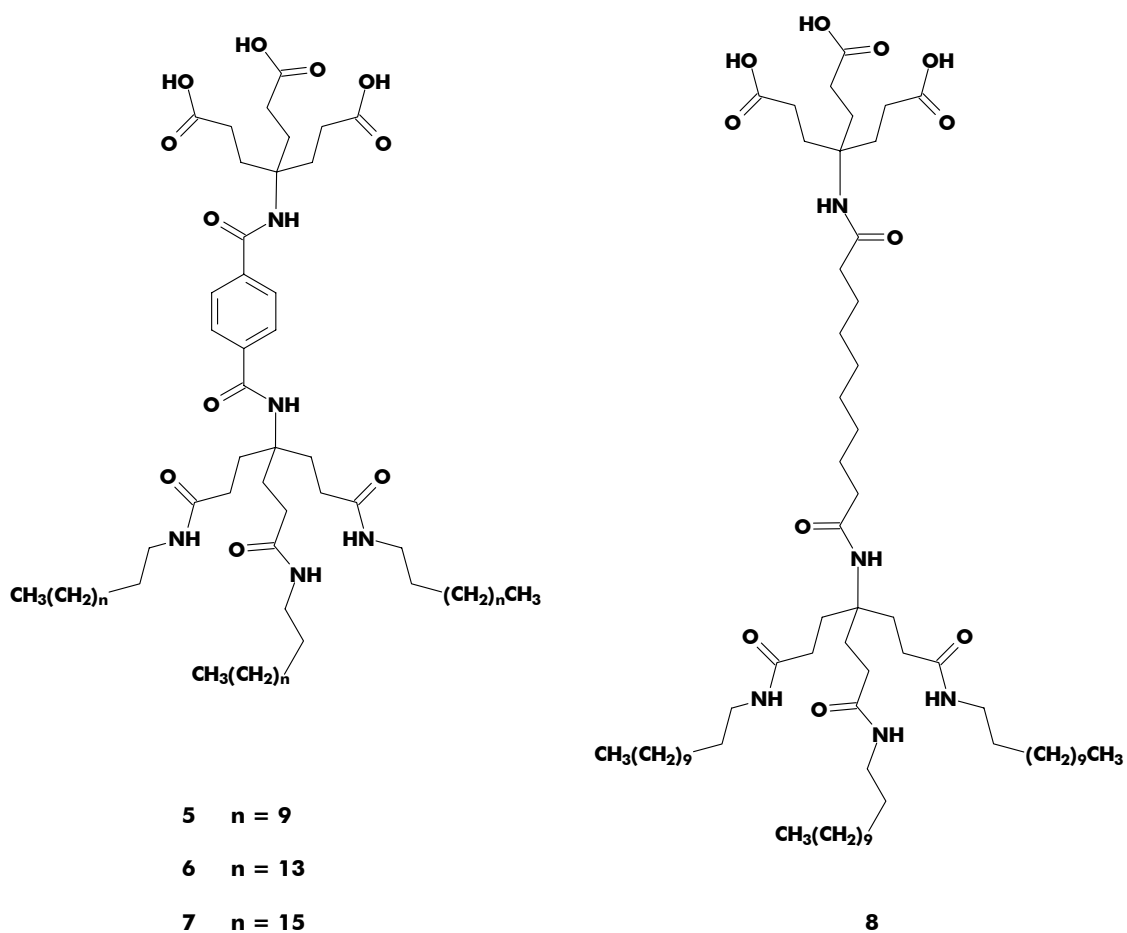


Abb. 5.2: Synthetisierte bidendritische Zielverbindungen **5** – **8** mit differierender peripherer Alkylkettenlänge im dendritisch verzweigten, hydrophoben Molekülbereich sowie mit modifizierter Spacereinheit

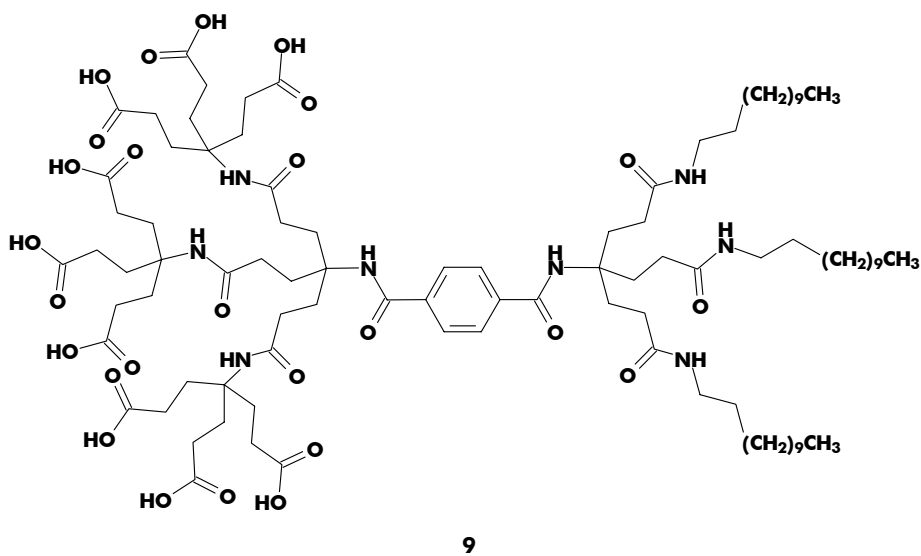


Abb. 5.3: Synthetisierte bidendritische Zielverbindung **9** mit Verzweigungsgrad in der zweiten Generation im hydrophilen Molekülbereich und peripherer Alkylkettenlänge C_{12} im hydrophoben Segment

Hinsichtlich der grundlagenwissenschaftlich orientierten Zielstellung des Forschungsprojektes standen neben der synthetischen Realisierung der konzipierten Molekülstrukturen ebenso Studien zu fundamentalen Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften der neuen, dendritisch verzweigten Amphiphile im Mittelpunkt des Interesses.

Zunächst fanden Untersuchungen zu den tensidchemischen Eigenschaften der neuartigen Amphiphile statt. Die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration erfolgte dabei nach der Wilhelmy-Platten-Methode. Allerdings verhinderte die zu geringe Löslichkeit der synthetisierten Zielverbindungen **1** – **9** die Ermittlung ihrer tensidchemischen Parameter cmc , σ_{cmc} , π , c_{20} und Γ_{max} anhand der Oberflächenspannungs-Konzentrations-Isothermen.

Die Fähigkeit der synthetisierten Amphiphile **1** – **9**, stabile monomolekulare Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche auszubilden, wurde durch Aufnahme von Oberflächendruck-Flächen-Isothermen auf der Subphase Wasser sowie auf einer wässrigen 10^{-4} molaren CaCl_2 -Lösung systematisch untersucht. Generell bestätigten die erzielten Resultate der durchgeführten Filmbildungsexperimente die Ausbildung stabiler und reproduzierbarer Monoschichten auf den erwähnten Subphasen.

Zusammenfassend betrachtet, bewirkt bei den dendritisch verzweigten Zielverbindungen mit der peripheren Alkylkettenlänge C_{12} sowohl das starre Spacersegment als auch die zunehmende Anzahl an polaren Haftgruppen im hydrophilen Molekülbereich eine Erhöhung der Monoschichtstabilität. Im Gegensatz dazu weisen die Kurvenverläufe der π/A -Isothermen der Verbindungen mit variierender Kopfgruppe und einheitlicher Kettenlänge C_{16} bzw. C_{18} keine signifikanten Unterschiede im festanalogenen Phasenzustand auf. Dies deutet darauf hin, dass die strukturelle Beschaffenheit des hydrophilen Dendron und die daraus resultierende Anzahl an Haftgruppen nur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf das Kompressionsverhalten dieser Monofilme spielen. Offensichtlich prägt bei den langkettigen Amphiphilen der dendritisch verzweigte hydrophobe Molekülbereich den Verlauf der Filmdruck-Flächen-Isothermen. Darüber hinaus wird aus den vergleichsweise hohen Kollapsdrücken ersichtlich, dass eine Verlängerung der Alkylkette innerhalb des hydrophoben Segmentes die Bildung stabilerer monomolekularer Filme begünstigt.

In Korrelation zu den Kurvenverläufen der π/A -Isothermen auf der Subphase Wasser zeigen die Zielverbindungen **1** – **9** auf einer wässrigen CaCl_2 -Subphase analoge Filmbildungseigenschaften. Allerdings lässt sich eine leichte Tendenz zu stabileren Monoschichten registrieren. Offensichtlich führt die Bildung schwerlöslicher Salze zu einer besseren Fixierung der Moleküle auf der Wasseroberfläche. Wie aus dem zunehmenden mittleren Flächenbedarf der bidendritischen Amphiphile **5** und **9** hervorgeht, fungieren die bivalenten Ca^{2+} -Kationen als Abstandshalter.

Mithilfe von Hystereseeexperimenten wurden Untersuchungen zur Stabilität und Reproduzierbarkeit der monomolekularen Filme durchgeführt. Die alternierenden Kompressions- und Expansionszyklen der repräsentativ aufgeführten Zielverbindungen **3** und **5** mit starrer Spacereinheit weisen auf ein reversibles Kompressionsverhalten der Monoschichten hin.

Die Übertragung der stabilitätsgeprüften Monofilme auf hydrophile Substratoberflächen erfolgte bei konstanten Filmdrücken im festkondensierten Phasenzustand mittels Langmuir-Blodgett-Technik. Als Trägermaterialien kamen dabei frisch gespaltene Glimmerplättchen und beidseitig polierte, monokristalline Silicium-Wafer zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Beschichtung der hydrophilen Substrate ausschließlich mit Monofilmen der dendritisch aufgebauten Amphiphile mit peripherer Alkylkettenlänge C_{12} . Die ermittelten Übertragungsverhältnisse von annähernd 1 bestätigen den Erfolg der durchgeführten Versuche. Darüber hinaus besitzen die starr aufgebauten, länger-kettigen Amphiphile eine ausgeprägte Aggregationstendenz an der Wasser/Luft Grenzfläche und bilden außerordentlich steife Monoschichten. Infolge ihrer hohen Rigidität ließen sich die monomolekularen Filme trotz zahlreicher Experimente unter variierten Versuchsbedingungen weder vollständig noch reproduzierbar auf die hydrophilen Substrate überführen.

Die optische Charakterisierung der Oberflächentopographie der auf hydrophile Siliziumsubstrate präparierten Monoschichten erfolgte durch AFM-Aufnahmen. Dabei fand für die Visualisierung der beschichteten Substratoberflächen der Kontaktmodus Anwendung. Während der übertragene Langmuir-Blodgett-Film der starr aufgebauten, monodendritischen Verbindung **1** zahlreiche Löcher aufweist, zeichnen sich die Oberflächenprofile der erweiterten, bidendritischen Amphiphile **5** und **9** durch eine homogene Strukturierung aus. Offensichtlich bewirkt die zunehmende Anzahl an polaren Haftgruppen eine bessere Fixierung auf der Substratoberfläche. Die AFM-Aufnahme der bidendritischen Verbindung **8** mit ausgewogener Hydrophilie-Hydrophobie-Balance und flexibler Spacereinheit weist eine deutliche Schollenbildung auf. Diese strukturell ungeordneten Domänen deuten einerseits auf eine irreversible Molekülaggregation nach der Übertragung des komprimierten monomolekularen Films auf die Substratoberfläche hin, andererseits spiegeln sie möglicherweise die Steifheit der Monoschicht im festkondensierten Filmzustand wider.

Des Weiteren wurden die synthetisierten Verbindungen **1** – **9** in Form ihrer entsprechenden Na-Salze im Mikroflotationsversuch in einer nicht modifizierten Hallimond-Röhre auf ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien getestet. Als Modellmineral fand Fluorit Anwendung.

Generell führt eine Erweiterung der flotationsaktiven Einheiten zu einer deutlichen Steigerung im Mineralaustrag und deutet darauf hin, dass die Sammlerkomponenten mit zunehmender Anzahl an polaren Haftgruppen wesentlich besser an der Fluoritoberfläche fixiert werden. Infolgedessen sind die Amphiphile zu einer intensiveren Hydrophobierung der Mineraloberfläche befähigt. Darüber hinaus besitzen die starr aufgebauten Sammlermoleküle die Fähigkeit eine geordnete und stabilere Adsorptionsschicht an der Fluoritoberfläche auszubilden. Allerdings führt die Verlängerung der peripheren Alkylkette innerhalb des hydrophoben Molekülbereiches zu einer geringeren Löslichkeit der Sammlerkomponente. Aus diesem Grund fanden beispielsweise für die bidendritischen Amphiphile **6** und **7** Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit des Flotationsprozesses statt. Aus den Resultaten geht hervor, dass entsprechend verlängerte Flotationszeiten zu einer deutlichen Steigerung des Mineralaustrages führen. Offensichtlich läuft bei den länger-kettigen Sammlern der Adsorptionsprozess an der Mineraloberfläche verzögert ab.

Fazit:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte nach supramolekularen Konstruktionsprinzipien die Entwicklung und präparative Synthese multifunktionalisierter, dendritisch verzweigter Amphiphile. Im Hinblick auf die Struktur-Wirkungs-Beziehungen der neuartigen Amphiphile fanden Versuche zur Ermittlung der tensidchemischen Parameter sowie Untersuchungen zu ihrem Filmbildungsverhalten statt. Des Weiteren wurden die synthetisierten Tenside im Mikroflotationsversuch auf ihre Eignung als Sammlerkomponenten am Modellmineral Fluorit getestet.

Generell führt eine Erweiterung der polaren Haftgruppen zu einer wesentlich besseren Fixierung der Moleküle sowohl an der Phasengrenzfläche Wasser/Luft als auch an der Fluoritoberfläche. Darüber hinaus begünstigt eine starre Geometrie die Ausbildung stabilerer monomolekularer Adsorptionsschichten. Im Flotationsprozess bewirken die präorganisierten, dendritisch verzweigten Sammlermoleküle gegenüber konventionellen Reagenzien eine deutliche Effizienzsteigerung.

Damit bestätigen die erzielten Resultate das entwickelte Konzept der supramolekularen Präorganisation zum Aufbau maßgeschneiderter Amphiphile und eröffnen neue Perspektiven für anwendungsorientierte Studien.

6 Ausblick

Im Zuge des wachsenden Interesses an supramolekularen Strukturen rücken dendritisch verzweigte Makromoleküle, aufgrund ihrer außergewöhnlichen Architektur und den daraus resultierenden faszinierenden Eigenschaften, zunehmend in den Mittelpunkt der interdisziplinären Forschung. Insbesondere die Nutzung geeigneter Selbstorganisationsphänomene als Konstruktionsprinzipien für funktionelle Baueinheiten gewinnt auf dem Sektor der Nanobiotechnologie entscheidend an Bedeutung.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten, dendritisch verzweigten Verbindungen sind aufgrund ihres amphiphilen Charakters und der klaren räumlichen Trennung des hydrophilen und hydrophoben Segmentes an der Peripherie des Moleküls befähigt, sich an der Wasser/Luft-Grenzfläche in geordneter Weise unter Ausbildung eines Monofilms anzulagern. Die Architektur der dendritischen Moleküle ist so ausgerichtet, dass durch die raumfüllenden hydrophilen und hydrophoben Teilstrukturen und dem vergleichsweise schlank konzipierten Spacer in der sich bildenden Monoschicht Hohlräume induziert werden. Dabei lässt sich die Dimension der Hohlräume durch strukturelle Variationen sowie Wahl der Generationen verändern und an die Größe und Gestalt der einzulagernden Gastmoleküle anpassen (Abb. 6.1).

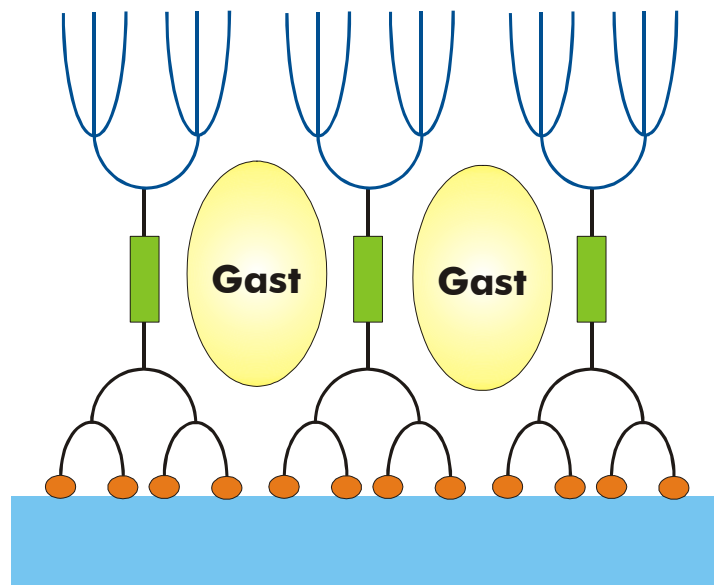


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Selbstorganisationsprinzips bidendritischer Amphiphile an der Wasser/Luft-Grenzfläche und Einlagerung von Gastmolekülen

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Angaben

Mittels **Dünnschichtchromatographie** an beschichteten Aluminiumplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. Merck, Darmstadt) wurden die Reaktionsverläufe qualitativ verfolgt und Reinheitsprüfungen durchgeführt. Die Detektion der Verbindungen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung (UV-Licht, $\lambda = 254 \text{ nm}$) und durch postchromatographische Derivatisierung. Dabei kamen folgende Nachweisreagenzien¹ zum Einsatz:

- Iodkammer (Universalreagenz, unspezifisch)
- Ninhydrin – 0.2 g in 100 ml Ethanol (Amine)
- Kobalt(II)thiocyanat – 3 g NH₄SCN, 1 g CoCl₂·6H₂O, 20 ml H₂O (Amide, Amine)
- Methylrot in Ethanol (H-acide Verbindungen)

Für die präparative Säulenchromatographie wurden Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm, 0.063 – 0.1 mm, Fa. E. Merck, Darmstadt) und Sephadex LH-20 (Korngröße 0.025 – 0.1 mm, Fa. Fluka) verwendet.

Die Bestimmung der **Schmelzpunkte** erfolgte auf einem Heiztischmikroskop PHMK der Firma Rapido (VEB Wägetechnik Dresden). Die aufgeführten Werte sind unkorrigiert.

Die **¹H-** und **¹³C-NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance DPX 400 der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH Karlsruhe durch Frau C. Pöschmann und Frau Dr. S. Winter vom Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg aufgenommen. Die Messung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einer Resonanzfrequenz von 400.1 MHz, die ¹³C-NMR-Spektren indessen mit 100.6 MHz. Die Werte der chemischen Verschiebung δ sind in ppm angegeben und auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard bezogen. Für die Auswertung der aufgespalteten Signale in den ¹H-NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quadruplett) und m (Multiplett). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Inkrementberechnung² sowie unter Zuhilfenahme der Programme ACD-NMR und CS ChemOffice.

¹ a) H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Dünnschichtchromatographie – Reagenzien und Nachweismethoden*, Bd.1b, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**; b) *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie*, Reagenzien – Merck, Darmstadt, **1980**.

² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.

Die Aufnahme der **FT-IR-Spektren** führte Frau Wandke vom Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg mit einem NICOLET 510 – Spektrometer (Madison, USA) durch. Die Verbindungen wurden in einer Kaliumbromid-Matrix gemessen. Die Intensitäten sind durch die folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit). Die Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben. Anhand von Tabellenwerken³ erfolgte die Zuordnung charakteristischer Banden.

Die Elektrospray-Ionisations-**Massenspektren** wurden im positiv oder negativ Modus an einem HP 59987A Electrospray (Quadrupol HP 5989B) der Firma Hewlett Packard (Palo Alto, USA) am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durch Frau C. Pöschmann sowie durch Frau Dr. U. Claußnitzer an einem Mariner ESI-TOF-MS der Firma Applied Biosystems (Weiterstadt, Deutschland) am Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg angefertigt. Ferner erfolgte die Aufnahme der ESI-Spektren im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen durch Herrn Dipl.-Ing. W. Karow und Herrn K. Kowski an einem Bruker Bio TOF III der Firma Bruker Daltonics und an einem Esquire-LC der Firma Bruker Daltonics im Fachbereich Biochemie/Biotechnologie der Martin Luther Universität Halle-Wittenberg. Die DEI-Massenspektren und ebenso die FAB^+ (LSIMS)-Massenspektren (Ionenquelle: Cs^+ , 20 keV, Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol – NBA) wurden von Herrn Dr. W. Poppitz am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich Schiller Universität Jena an einem Finnigan MAT SSQ 710 erstellt.

Die **Elementaranalysen** bestimmte Frau B. Süßner am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg an einem HERAEUS CHN-O Rapid Elementaranalysator.

Im **Mikroflotationsversuch** wurden die synthetisierten Verbindungen in einer nicht modifizierten Hallimond-Röhre am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durch Frau B. Süßner auf ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien getestet. Dabei kam als Modellmineral Fluorit der Lagerstätte Lengenfeld/Erzgebirge mit einem Korngrößenbereich von 200 – 250 μm zum Einsatz.

Die **LB-Filmbildungsexperimente** wurden an einer Lauda-Filmwaage FW 2 der Firma Lauda Dr. Wobser GmbH & Co. KG (Lauda-Königshofen, Deutschland) von mir am Institut für Polymerforschung Dresden in der Arbeitsgruppe Dr. U. Oertel persönlich durchgeführt. Die **Übertragungsversuche** auf hydrophile Glimmersubstrate erfolgten auf einem KSV Langmuirtrog LB 3000 der Firma KSV Instruments (Helsinki, Finnland). Des Weiteren fand als festes Trägermaterial ein beidseitig polierter Silicium-Wafer Anwendung. Dieser wurde zuvor mit einer Mischung aus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:2) 30 min zum Sieden erhitzt, mit Reinstwasser gespült, getrocknet und abschließend im Plasmacleaner mit Argon-Ionen „gesputtert“. Die Übertragung der

³ a) J. Ebert, *IRTRAINS – Ein infrarotspektroskopisches Trainingsprogramm zur Spektren-Struktur-Korrelation*, Lehrbuch und Spektrenatlas, Jürgen Ebert Verlag Leverkusen, **1992**; b) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, **1994**; c) H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

Monoschichten auf das hydrophile Siliziumsubstrat erfolgte in der Arbeitsgruppe Dr. J. Reiche am Institut für Physik der Universität Potsdam auf einem KSV Langmuirtrog LB 5000 der Firma KSV Instruments (Helsinki, Finnland).

Die **AFM-Aufnahmen** erstellte Herr B. Stiller am Institut für Physik der Universität Potsdam an einem Auto Probe CP der Firma Park Scientific Instruments (USA) unter Verwendung eines weichen Contactcantilevers vom Typ CSG 01 der Firma MicroMasch (Russland).

Die Bestimmung der **Randwinkel** im Dreiphasenkontakt Wasser/Luft/Monofilm erfolgte mittels DSA-Methode (Drop-Shape-Analysis) an einem G10 Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss GmbH (Hamburg, Deutschland) am Institut für Polymerforschung Dresden durch Frau H. Schaller.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten **Chemikalien** und **Lösungsmittel** sind kommerziell bei folgenden Anbietern erhältlich: ABCR, Acros, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel-de Haën oder Sigma-Aldrich und wurden entweder ohne weitere Reinigung eingesetzt oder vor Gebrauch destilliert beziehungsweise nach literaturbekannten Methoden⁴ absolutiert.

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Synthesevorschrift 1: katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel

Auf der Grundlage der Synthesevorschrift von Dominguez et al.⁵ basierte die Aktivierung des Katalysators. Die Hydrierung der Nitroverbindungen erfolgte in Anlehnung an die von Newkome et al.⁶ vorgeschlagene Präparation. Detaillierte Angaben zur Ansatzgröße und den gewählten Parametern sowie zum Reinigungsprozess sind bei den entsprechenden Verbindungen aufgeführt.

Die Darstellung des aktivierten Katalysators erfolgt durch vorsichtige, portionsweise Zugabe der Raney-Nickel-Legierung zu einer auf 40 – 50 °C erwärmten Natriumhydroxidlösung. Nach 1 h Rühren bei einer Temperatur von 90 – 95 °C und nachfolgender Abkühlung auf RT wird die überstehende Lösung dekantiert. Das aktivierte Nickelpulver wird nun fünfmal mit jeweils 25 ml destilliertem Wasser, mindestens dreimal mit je 10 ml absoluten Ethanol und abschließend erneut

⁴ H. J. E. Loewenthal, E. Zass, *Der clevere Organiker*, Johann Ambrosius Barth, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**; b) *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.

⁵ X. A. Dominguez, I. C. Lopez, R. Franco, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1625.

⁶ a) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7162; b) G. R. Newkome, C. D. Weis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, 28, 495; c) G. R. Newkome, K.-S. Yoo, C. N. Moorefield, *Designed Monomers and Polymers* **2002**, 5, 67.

dreimal mit dem zur Hydrierung verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Da trockenes, aktiviertes Raney-Nickel sich an der Luft selbst entzündet, ist während des Waschprozesses darauf zu achten, dass der Metallschwamm ständig mit Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Im Anschluss wird das aktivierte Raney-Nickel in dem entsprechenden absoluten Lösungsmittel suspendiert, die zu reduzierende Nitroverbindung zugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst im Autoklaven $\frac{1}{2}$ h mit Wasserstoff gespült. Die Suspension verbleibt anschließend 24 h unter Rühren, bei den für jede Verbindung konkret aufgeführten Reaktionsbedingungen, im Autoklaven. Nach der Abtrennung des Katalysators über Celite wird mit warmem Ethanol nachgewaschen, darauf folgend das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand durch Umkristallisation gereinigt. Abschließend erfolgt die Trocknung der Substanz über P_4O_{10} .

Synthesevorschrift 2: Knüpfung von Amidbindungen nach der Säurechloridmethode

Die Darstellung der Amide nach der Säurechloridmethode erfolgte in Anlehnung an die von Newkome et al.^{6a, 7} und Niggemann⁸ publizierten Synthesen.

Zunächst wird die Carbonsäure mit frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und unter Zugabe von 3 Tropfen abs. DMF auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Im Anschluss daran wird der Überschuss an Thionylchlorid abdestilliert und der erhaltene Rückstand ohne weitere Reinigung in dem zur Synthese verwendeten wasserfreien Lösungsmittel aufgenommen.

Eine Lösung der Aminkomponente in dem angegebenen wasserfreien Lösungsmittel wird zunächst mit Triethylamin versetzt. Anschließend wird das Säurechlorid bei RT langsam zu der Reaktionsmischung getropft. Nach 4 d Rühren unter Feuchtigkeitsausschluss bei 40 °C und Kontrolle des Reaktionsverlaufes mittels Dünnschichtchromatographie erfolgt zunächst die Zugabe von 50 ml 10%iger Salzsäure. Daraufhin wird die organische Phase abgetrennt, mit 50 ml Wasser, 50 ml gesättigter Natriumacetatlösung und 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und abschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Konkrete Angaben zur Ansatzgröße und zur Reinigung sind bei den entsprechenden Verbindungen detailliert aufgeführt.

⁷ a) G. R. Newkome, A. Nayak, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 358; b) G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *Macromolecules* **1997**, 30, 2300; c) G. R. Newkome, E. He, L. A. Godinez, G. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9993; d) G. R. Newkome, K.-S. Yoo, H. J. Kim, C. N. Moorefield, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3367.

⁸ a) M. Niggemann, H. Ritter, *Acta Polymerica* **1996**, 47, 351; b) M. Niggemann, H. Ritter, *Designed Monomers and Polymers* **1999**, 2, 19.

Synthesevorschrift 3: Knüpfung von Amidbindungen nach der Carbodiimidmethode

Auf der Grundlage der von Sheenan und Hess⁹ eingeführten Standardmethode zur Aktivierung der Carboxylkomponente mittels N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und der in Gegenwart von 1-Hydroxybenzotriazol (1-HOBt)¹⁰, über einen Aktivester verlaufenden weiter entwickelten Variante basierte die Darstellung der Carbonsäureamide. In Anlehnung an die gewählte DCC/1-HOBt-Methode von Newkome et al.^{6a, 6c, 7, 11}, Voit et al.¹² und Schlüter et al.¹³ erfolgte die Modifizierung der im Anschluss präsentierten Syntheseroute.

Eine Lösung/Suspension bestehend aus der Carbonsäure in dem entsprechenden wasserfreien Lösungsmittel wird unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt und mit N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) versetzt. Im Anschluss daran erfolgt nach 10 min Rühren die Zugabe von 1-Hydroxybenzotriazol (1-HOBt). Daraufhin wird die ebenfalls gelöste Aminkomponente langsam zugegeben und der Reaktionsansatz 1 h bei 0 °C und weitere 4 d bei RT unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der gebildete Niederschlag abgetrennt und das Filtrat zweimal mit je 25 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit je 25 ml destilliertem Wasser und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Trocknung der Lösung erfolgt anknüpfend über wasserfreiem Natriumsulfat. Im Anschluss daran wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Genauere Angaben zur weiteren Aufarbeitung sowie zur Ansatzgröße sind bei den entsprechenden Verbindungen detailliert aufgeführt.

⁹ J. C. Sheehan, G. P. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1067.

¹⁰ W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 788.

¹¹ a) J. K. Young, G. R. Baker, G. R. Newkome, K. F. Morris, C. S. Johnson Jr., *Macromolecules* **1994**, 27, 3464;
b) G. R. Newkome, H. J. Kim, C. N. Moorefield, H. Maddi, K.-S. Yoo, *Macromolecules* **2003**, 36, 4345.

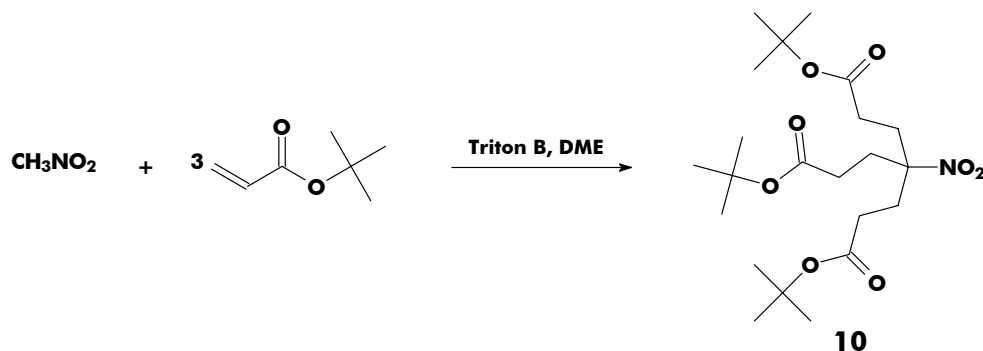
¹² D. Appelhans, H. Komber, D. Voigt, L. Häussler, B. I. Voit, *Macromolecules* **2000**, 33, 9494.

¹³ S. Fuchs, T. Kapp, H. Otto, T. Schöneberg, P. Franke, R. Gust, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1167.

7.3 Synthese der monodendritisch verzweigten Amphiphile

7.3.1 Vorstufen – Synthese der Dendren

Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)trispropanoat^{6a} (**10**)



Eine Lösung von 6.1 g (100 mmol) Nitromethan in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan wird mit 1 ml Triton B (40% in Methanol) versetzt und unter Rühren auf 65 – 70 °C erhitzt. Während der anschließenden tropfenweisen Zugabe von 39.7 g (310 mmol) Acrylsäure-tert.-butylester sollte die Temperatur 80 °C nicht übersteigen. Erfolgt indessen ein Absinken der Reaktionstemperatur unter 70 °C, ist erneut vorsichtig 1 ml Triton B zuzugeben. Nach 1 h Rühren bei 70 – 75 °C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 200 ml Chloroform aufgenommen, mit 50 ml 10%iger wässriger Salzsäure, nachfolgend dreimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:	36.4 g (82 %)		
Fp:	98 – 100 °C; (Lit. ^{6a} : 98 – 100 °C)		
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.44 (s, 27H, CH ₃); 2.20 (m, 12H, CH ₂)		
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 28.02 (CH ₃); 29.80 (CH ₂ CO); 30.35 (CCH ₂); 81.14 (C(CH ₃) ₃); 92.19 (CNO ₂); 171.06 (C=O)		
IR (KBr):	cm ⁻¹ : 3441 (br, H ₂ O _{KBr}); 2981 (s, ν _{as} CH ₃); 2939 (m, ν _{as} CH ₂); 2877 (w, ν _s CH ₃); 1730 (s, νC=O); 1541 (s, ν _{as} NO ₂); 1458 (m, δ _s CH ₂ , δ _{as} CH ₃); 1393 (m, δ _s CH ₃); 1368 (s, δ _s CH ₃); 1157 (s, νC-C-O)		
Molmasse:	C ₂₂ H ₃₉ NO ₈	Ber.: 445.55 g/mol	
Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₃₉ NO ₈	Ber.: C 59.31 % H 8.82 % N 3.14 %	
		Gef.: C 59.21 % H 8.85 % N 3.18 %	

Chemical reaction scheme showing the reduction of compound **10** to compound **11** using Raney Ni and H₂.

Compound **10** is a cyclic molecule with a central carbon atom bonded to a nitro group (NO₂) and three side chains, each consisting of a tert-butyl ester group and a propyl chain.

Compound **11** is the product of the reduction, where the nitro group (NO₂) has been converted to an amino group (NH₂).

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Die Trocknung erfolgt i. Vak. und liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

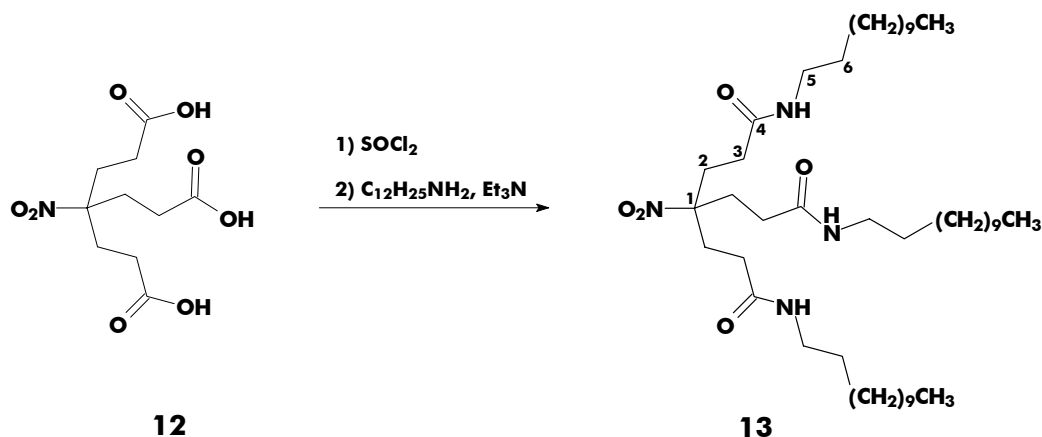
Ausbeute:	5.5 g (98 %)
Fp:	62 – 64 °C; (Lit. ^{6a, b} : 51 – 52 °C, aus Ethanol)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.44 (s, 27H, CH ₃); 1.60 (t, 6H, CCH ₂ , ³ J _{HH} = 8.0 Hz); 2.24 (t, 6H, CH ₂ CO, ³ J _{HH} = 8.0 Hz)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 28.05 (CH ₃); 29.98 (CH ₂ CO); 34.41 (CCH ₂); 52.34 (CNH ₂); 80.25 (C(CH ₃) ₃); 173.00 (C=O)
IR (KBr):	cm ⁻¹ : 3435 und 3384 (br, w, νNH, H ₂ O _{KBr}); 2978 (s, ν _{as} CH ₃); 2932 (m, ν _{as} CH ₂); 2871 (w, ν _s CH ₃); 1731 (s, νC=O); 1456 (m, δ _s CH ₂ , δ _{as} CH ₃); 1392 (m, δ _s CH ₃); 1367 (s, δ _s CH ₃); 1153 (s, νC-C-O)
Molmasse:	C ₂₂ H ₄₁ NO ₆ Ber.: 415.57 g/mol Gef.: 416 [M+H] ⁺ (ESI-MS, pos.)
Elementaranalyse:	C ₂₂ H ₄₁ NO ₆ Ber.: C 63.59 % H 9.94 % N 3.37 % Gef.: C 63.58 % H 9.84 % N 3.36 %

Chemical reaction scheme showing the conversion of compound **10** to compound **12** using HCOOH .

Compound **10** is a 1,1,1-tris(tert-butoxy)-2-nitro-2-(3-oxopropyl)ethane derivative. Compound **12** is the corresponding tricarboxylic acid derivative.

Ausbeute:	27.1 g (87%)		
Fp:	185 – 187 °C; (Lit. ^{14, 15} : 175 °C, 183.0 – 185.5 °C)		
¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 2.17 (m, 12H, CH ₂); 12.30 (br, s, 3H, COOH)		
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 28.32 (CH ₂ CO); 29.89 (CCH ₂); 92.93 (CNO ₂); 173.24 (C=O)		
IR (KBr):	cm ⁻¹ : 3053 (br, s, νOH); 1710 (s, νC=O); 1532 (s, ν _{as} NO ₂); 1458 (s, δ _s CH ₂); 1433 (s, δC-O-H (dimer, i.p.)); 1297 (s, νC-O (dimer)); 948 (s-m, δO-H···O (dimer, o.o.p.))		
Molmasse:	C ₁₀ H ₁₅ NO ₈	Ber.: 277.23 g/mol	
		Gef.: 276 [M-H] ⁻ (ESI-MS, neg.)	
Elementaranalyse:	C ₁₀ H ₁₅ NO ₈	Ber.: C 43.32 %	H 5.45 % N 5.05 %
		Gef.: C 43.39 %	H 5.49 % N 5.04 %

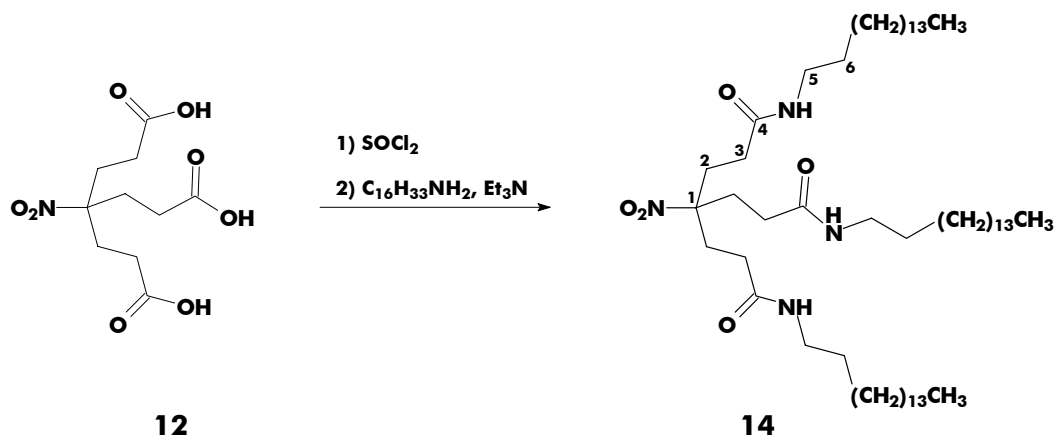
¹⁵ G. R. Newkome, C. N. Moorefield, K. J. Theriot, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5552.

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**13**)

Ansatz: 20.0 g (0.072 mol) 3,3',3''-(1-Nitromethantriyl)trispropansäure (**12**)
 150 ml Thionylchlorid
 40.0 g (0.216 mol) Dodecylamin
 30 ml Triethylamin
 300 ml THF abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Das Rohprodukt wird mit Ether gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Eine erneute Reinigung durch Umkristallisation aus n-Heptan liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

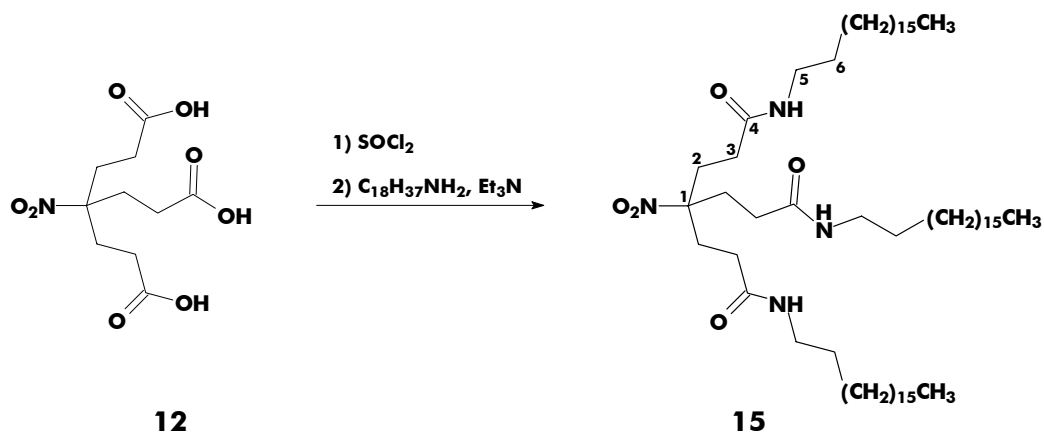
Ausbeute: 40.6 g (72 %)
 Fp: 97 – 99 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.26 (s, 54H, CH₂); 1.48 (m, 6H, H-6); 2.15 und 2.25 (m, 12H, H-2, H-3); 3.19 (q, 6H, H-5); 6.11 (t, 3H, NH)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.05 (CH₃); 22.65; 26.97; 29.31; 29.51; 29.55; 29.61; 29.63; 30.80; 31.89 (CH₂); 39.78 (C-5); 93.63 (CNO₂); 171.13 (CONH)
 IR (KBr): cm⁻¹: 3302 (s, ν_{N-H} (trans)); 2960 (s, ν_{as}CH₃); 2924 (s, ν_{as}CH₂); 2877 (m, ν_sCH₃); 2857 (s, ν_sCH₂); 1648 (s, ν_{C=O}, Amid I); 1539 (s, ν_{as}NO₂, δ_{N-H}, Amid II); 1467 (m, δ_sCH₂, δ_{as}CH₃); 1377 (w, δ_sCH₃); 720 (w, δCH₂ rocking, -(CH₂)_n- (n>6), Amid V)
 Molmasse: C₄₆H₉₀N₄O₅ Ber.: 779.24 g/mol
 Gef.: 801.7 [M+Na]⁺ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: C₄₆H₉₀N₄O₅ Ber.: C 70.90 % H 11.64 % N 7.19 %
 Gef.: C 70.94 % H 11.78 % N 7.26 %

N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**14**)

Ansatz: 10.0 g (0.036 mol) 3,3',3''-(1-Nitromethantriyl)trispropanensäure (**12**)
 80 ml Thionylchlorid
 26.1 g (0.108 mol) Hexadecylamin
 15 ml Triethylamin
 300 ml CHCl_3 abs.

Die Präparation erfolgte auf der Grundlage der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst mit Ether gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Nach erneuter Reinigung durch Umkristallisation aus n-Heptan liegt die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

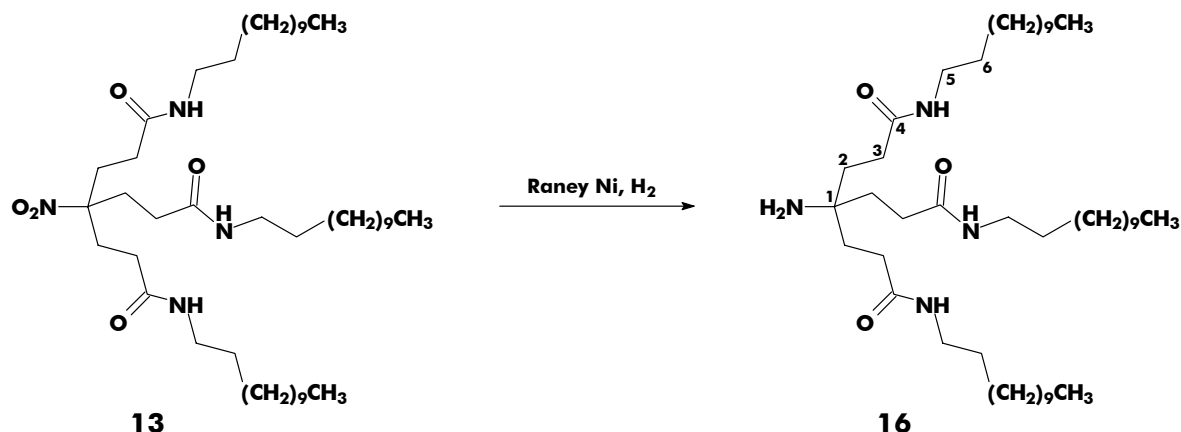
Ausbeute: 22.5 g (66 %)
 Fp: 103 – 105 °C
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 78H, CH_2); 1.48 (m, 6H, H-6); 2.14 und 2.25 (m, 12H, H-2, H-3); 3.20 (q, 6H, H-5); 5.87 (t, 3H, NH)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.09 (CH_3); 22.68; 26.97; 29.32; 29.35; 29.53; 29.57; 29.62; 29.70; 30.77; 30.90; 31.92 (CH_2); 39.79 (C-5); 93.62 (CNO_2); 171.05 (CONH)
 IR (KBr): cm^{-1} : 3306 (m, $\nu_{\text{N-H}}$ (trans)); 2960 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2918 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2874 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1645 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1538 (s, $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1468 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1376 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 721 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
 Molmasse: $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: 947.57 g/mol
 Gef.: 969.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: C 73.52 % H 12.13 % N 5.91 %
 Gef.: C 73.47 % H 12.09 % N 5.93 %

N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**15**)

Ansatz: 10.0 g (0.036 mol) 3,3',3''-(1-Nitromethantriyl)trispropansäure (**12**)
 80 ml Thionylchlorid
 29.11 g (0.108 mol) Octadecylamin
 15 ml Triethylamin
 300 ml CHCl_3 abs.

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Zunächst wird das Rohprodukt mit Ether gewaschen, darauf folgend zur Reinigung aus Ethanol und erneut aus n-Heptan umkristallisiert, wobei die Verbindung in Form eines weißen Pulvers anfällt.

Ausbeute: 18.7 g (50 %)
 Fp: 105 – 108 °C
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 90H, CH_2); 1.48 (m, 6H, H-6); 2.14 und 2.25 (m, 12H, H-2, H-3); 3.19 (q, 6H, H-5); 6.03 (t, 3H, NH)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.07 (CH_3); 22.67; 26.98; 29.35; 29.51; 29.58; 29.70; 30.80; 30.87; 31.92 (CH_2); 39.81 (C-5); 93.62 (CNO_2); 171.20 (CONH)
 IR (KBr): cm^{-1} : 3308 (m, $\nu_{\text{N-H}}$ (trans)); 2961 (m, $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$); 2919 (s, $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$); 2875 (m, $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$); 1643 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1538 (s, $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$); 1376 (w, $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$); 723 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
 Molmasse: $\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: 1031.73 g/mol
 Gef.: 1053.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: C 74.51 % H 12.31 % N 5.43 %
 Gef.: C 74.35 % H 12.20 % N 5.42 %

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**16**)

Ansatz: 4.0 g (5.1 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**13**)
 200 ml Ethanol abs.

Katalysator: 5.0 g Raney-Nickel-Legierung, 75 ml 10%ige NaOH

Parameter: $p_{\text{H}_2} = 0.35 \text{ MPa}$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol und lieferte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 3.4 g (88 %)

Fp: 102 – 103 °C

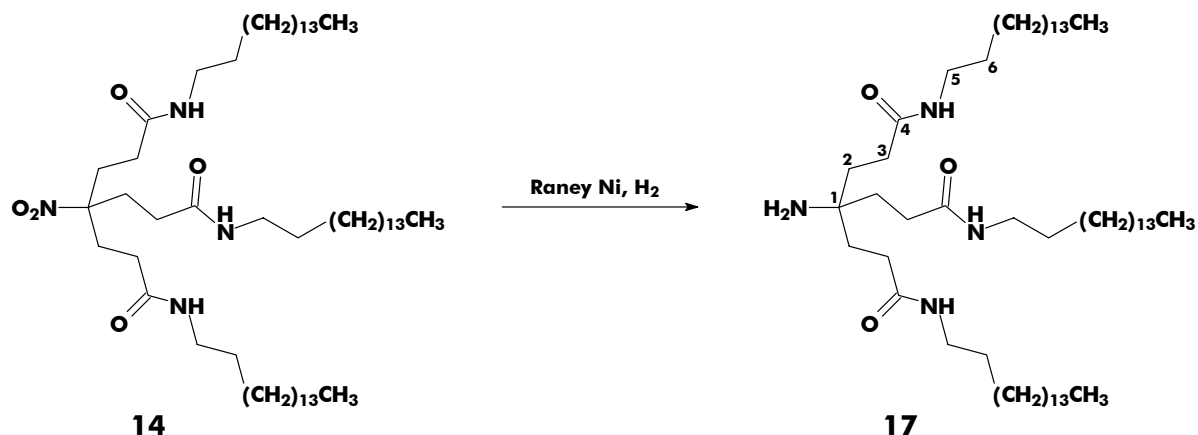
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 9H, CH_3); 1.26 (s, 54H, CH_2); 1.48 (m, 6H, H-6); 1.64 (m, 6H, H-2); 2.21 (m, 6H, H-3); 3.19 (q, 6H, H-5); 6.11 (t, 3H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.06$ (CH_3); 22.65; 26.99; 29.32; 29.60; 31.07; 31.89; 34.96 (CH_2); 39.66 (C-5); 53.14 (CNH_2); 173.20 (CONH)

IR (KBr): cm^{-1} : 3302 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans), Amid); 2960 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2929 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2857 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1647 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1553 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1372 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 726 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse: $\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: 749.26 g/mol
 Gef.: 750 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-MS, pos.)

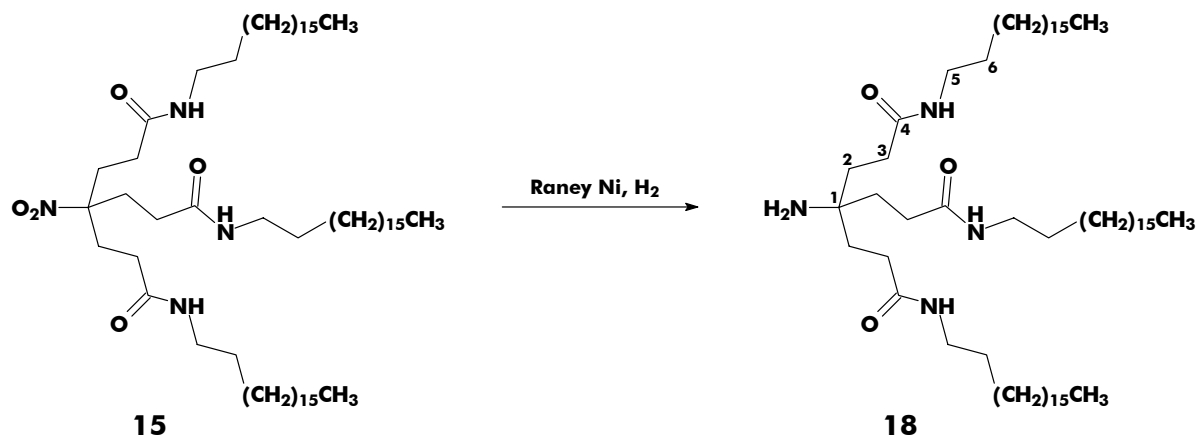
Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: C 73.74 % H 12.38 % N 7.48 %
 Gef.: C 73.79 % H 12.50 % N 7.47 %

N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**17**)

Ansatz: 3.0 g (3.2 mmol) N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**14**)
 200 ml Ethanol abs.
 Katalysator: 5.0 g Raney-Nickel-Legierung, 75 ml 10%ige NaOH
 Parameter: $p_{H_2} = 0.35 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Die Verbindung wird durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt und in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 2.4 (83 %)
 Fp: 105 – 106 $^\circ\text{C}$
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 9H, CH_3); 1.26 (s, 78H, CH_2); 1.48 (m, 6H, H-6); 1.64 (m, 6H, H-2); 2.21 (m, 6H, H-3); 3.19 (q, 6H, H-5); 6.05 (t, 3H, NH)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.07$ (CH_3); 22.66; 26.99; 29.33; 29.58; 29.68; 31.06; 31.90; 34.91 (CH_2); 39.66 (C-5); 53.16 (CNH_2); 173.18 (CONH)
 IR (KBr): cm^{-1} : 3296 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans), Amid); 2955 (m, ν_{asCH_3}); 2919 (s, ν_{asCH_2}); 2872 (m, ν_{sCH_3}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1642 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1555 (m, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1377 (w, δ_{sCH_3}); 722 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
 Molmasse: $\text{C}_{58}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: 917.58 g/mol
 Gef.: 918 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-MS, pos.)
 Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: C 75.92 % H 12.74 % N 6.11 %
 Gef.: C 75.82 % H 12.88 % N 6.25 %

N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**18**)

Ansatz: 2.0 g (1.9 mmol) N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**15**)

200 ml Ethanol abs.

Katalysator: 5.0 g Raney-Nickel-Legierung, 75 ml 10%ige NaOH

Parameter: $p_{\text{H}_2} = 0.35 \text{ MPa}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol und lieferte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 1.5 g (77 %)

Fp: 108 – 109 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 9H, CH_3); 1.26 (s, 90H, CH_2); 1.47 (m, 6H, H-6); 1.65 (m, 6H, H-2); 2.22 (m, 6H, H-3); 3.19 (q, 6H, H-5); 6.02 (t, 3H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.08$ (CH_3); 22.68; 27.00; 29.35; 29.60; 29.70; 31.09; 31.92; 34.87 (CH_2); 39.69 (C-5); 53.25 (CNH_2); 173.14 (CONH)

IR (KBr): cm^{-1} : 3301 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans), Amid); 2955 (m, ν_{asCH_3}); 2919 (s, ν_{asCH_2}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1643 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1552 (m, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1469 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1377 (w, δ_{sCH_3}); 722 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse: $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: 1001.75 g/mol

Gef.: 1003 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-MS, pos.)

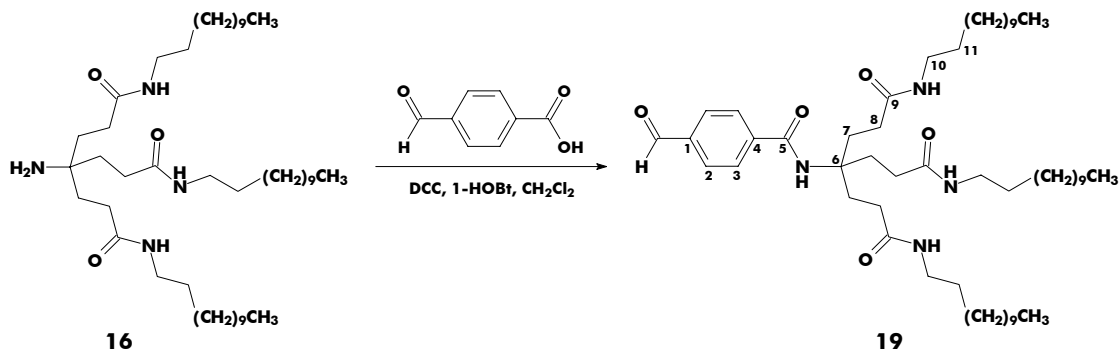
Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_3$ Ber.: C 76.74 % H 12.88 % N 5.59 %

Gef.: C 76.75 % H 12.82 % N 5.41 %

7.3.2 Synthese der Zielverbindungen mit dendritischer Verzweigung im lipophilen Molekülbereich

a) mit starrer Spacereinheit

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(4-formylphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanamid (**19**)



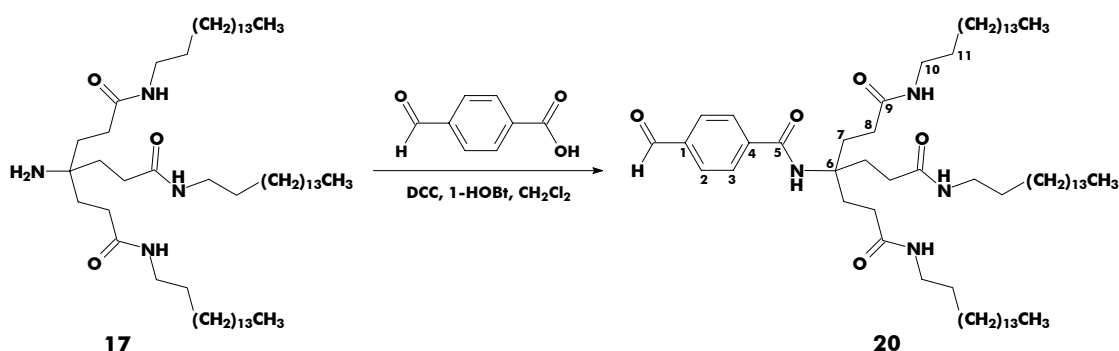
Ansatz: 12.0 g (16 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**16**)
 2.4 g (16 mmol) 4-Carboxybenzaldehyd
 3.3 g (16 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 2.16 g (16 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 200 ml CH₂Cl₂ abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit Essigsäureethylester/Methanol (7:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird erneut säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan versetzt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute: 8.65 g (61 %)
 Schmelzbereich: 90 – 96 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.24 (s, 54H, CH₂); 1.45 (m, 6H, H-11); 2.19 und 2.30 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (q, 6H, H-10); 5.87 (t, 3H, NHCH₂); 7.93 (d, 2H, H-3, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 8.06 (d, 2H, H-2, ³J_{HH} = 8.0 Hz); 8.51 (s, 1H, CONH); 10.07 (s, 1H, CHO)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃); 22.66; 26.93; 29.29; 29.32; 29.53; 29.61; 31.24; 31.81; 31.89 (CH₂); 39.78 (C-10); 58.67 (C-6); 127.94 und 129.65 (C-2, C-3); 138.03 und 140.13 (C-1, C-4); 166.02 (Ar-CONH); 173.14 (CONH); 191.60 (CHO)

IR (KBr):	cm^{-1} : 3281 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans)); 2960 (m, ν_{asCH_3}); 2924 (s, ν_{asCH_2}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1707 (m, $\nu_{\text{C=O}}$, Aldehyd); 1638 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1546 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1377 (w, δ_{sCH_3}); 1207 (m, $\nu_{\text{C-C}_{\text{Aldehyd}}}$); 720 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)			
Molmasse:	$\text{C}_{54}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_5$	Ber.:	881.38 g/mol	
		Gef.:	903.7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)	
Elementaranalyse:	$\text{C}_{54}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_5$	Ber.:	C 73.59 %	H 10.98 % N 6.36 %
		Gef.:	C 73.54 %	H 11.02 % N 6.34 %

N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-[N-(4-formylphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-tris-propanamid (20**)**



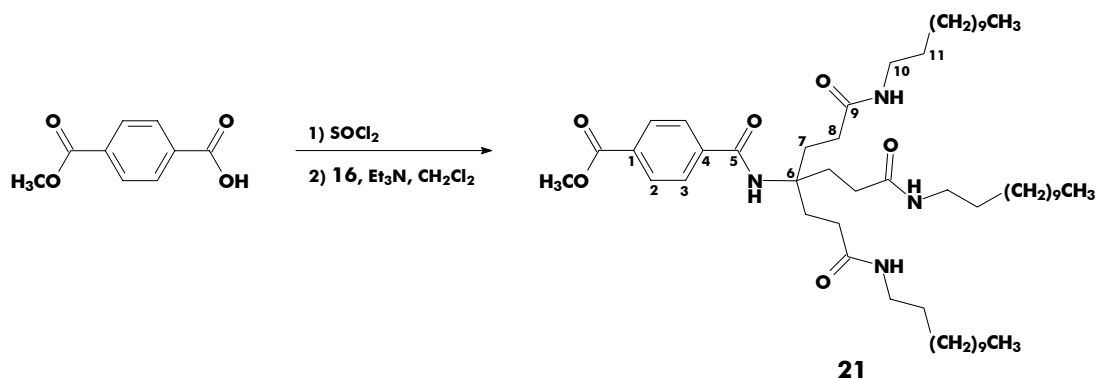
Ansatz:	5.51 g (6 mmol) N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (17)
	0.9 g (6 mmol) 4-Carboxybenzaldehyd
	1.24 g (6 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
	0.81 g (6 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
	120 ml CH_2Cl_2 abs.

Die Präparation erfolgt nach der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Zunächst wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit Essigsäureethylester/Methanol (7:1) als Elutionsmittel gereinigt. Im Anschluss daran erfolgt eine wiederholte säulenchromatographische Reinigung an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens. Nach Zugabe von n-Pentan kristallisiert die Verbindung im Tiefkühlschrank in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute:	3.0 g (48 %)
Schmelzbereich:	94 – 98 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 78H, CH_2); 1.45 (m, 6H, H-11); 2.19 und 2.30 (m, 12H, H-7, H-8); 3.18 (q, 6H, H-10); 5.99 (t, 3H, NHCH_2);

	7.91 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 8.05 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 8.53 (s, 1H, CONH); 10.06 (s, 1H, CHO)
^{13}C -NMR (CDCl_3):	$\delta = 14.06$ (CH_3); 22.65; 26.94; 29.32; 29.53; 29.67; 31.18; 31.76; 31.89 (CH_2); 39.77 (C-10); 58.68 (C-6); 127.94 und 129.60 (C-2, C-3) 138.02 und 140.17 (C-1, C-6); 166.05 (Ar-CONH); 173.13 (CONH); 191.54 (CHO)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3282 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans)); 2960 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2919 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1697 (m, $\nu_{\text{C=O}}$, Aldehyd); 1645 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1550 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1377 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1208 (m, $\nu_{\text{C-C}}_{\text{Aldehyd}}$); 720 (m, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{66}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: 1049.70 g/mol Gef.: 1071.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{66}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_5$ Ber.: C 75.52 % H 11.52 % N 5.34 % Gef.: C 75.34 % H 11.41 % N 5.11 %

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(4-methoxycarbonylphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanamid (21**)**

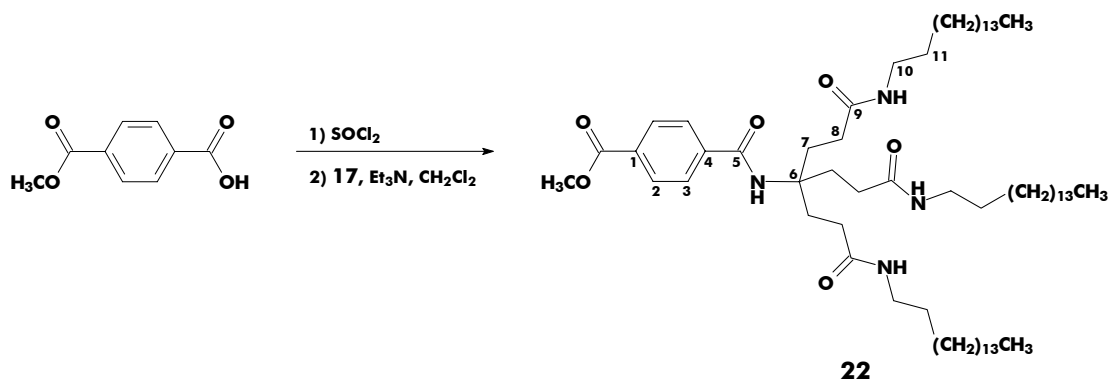


Ansatz: 3.0 g (16.7 mmol) Terephthalsäuremonomethylester
 80 ml Thionylchlorid
 12.5 g (16.7 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**16**)
 5 ml Triethylamin
 300 ml CHCl_3 abs.

Die Darstellung basiert auf der allgemeinen Synthesvorschrift (2). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird erneut säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Verbindung aus. Die Feinreinigung des weißen Pulvers erfolgt durch Umkristallisation aus Aceton.

Ausbeute:	12.2 g (80 %)
Schmelzbereich:	102 – 107 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 54H, CH_2); 1.45 (m, 6H, H-11); 2.20 und 2.30 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (q, 6H, H-10); 3.94 (s, 3H, O- CH_3) 5.83 (t, 3H, NHCH_2); 7.96 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz); 8.09 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz); 8.36 (s, 1H, CONH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 14.07 (CH_3); 22.65; 26.93; 29.29; 29.32; 29.53; 29.60; 29.63; 31.14; 31.71; 31.88 (CH_2); 39.74 (C-11); 52.26 (O- CH_3); 58.59 (C-6); 127.25 und 129.59 (C-2, C-3); 132.37 (C-1); 138.85 (C-4); 166.31 und 166.37 (Ar-CONH, COO); 173.13 (CONH)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3301 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2960 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2874 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1730 (s, $\nu\text{C=O}$, Ester); 1647 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1547 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1379 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1277 (s, $\nu\text{C-C-O}$, Ester); 723 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: 911.41 g/mol Gef.: 912 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (FAB, Matrix: NBA)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: C 72.48 % H 10.84 % N 6.15 % Gef.: C 72.23 % H 10.83 % N 6.10 %

N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-[N-(4-methoxycarbonylphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanamid (22**)**

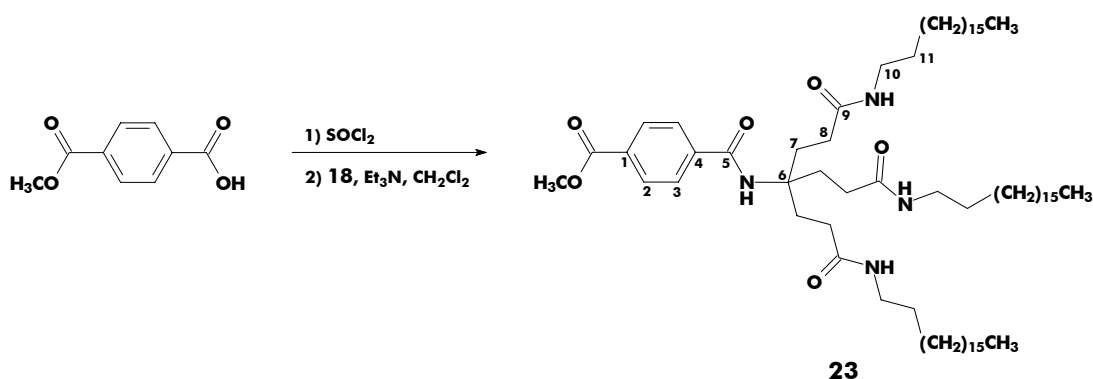


Ansatz:	2.0 g (11 mmol) Terephthalsäuremonomethylester
	50 ml Thionylchlorid
	10.2 g (11 mmol) N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (17)
	10 ml Triethylamin
	300 ml CHCl_3 abs.

Die Präparation erfolgt auf der Grundlage der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Zunächst wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel gereinigt. Im Anschluss daran erfolgt eine erneute säulenchromatographische Reinigung an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens. Dann wird die Verbindung mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert das Produkt aus. Die Feinreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Aceton/Ethanol (2:1) und liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute:	7.6 g (76 %)
Schmelzbereich:	100 – 104 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 78H, CH_2); 1.45 (m, 6H, H-11); 2.19 und 2.30 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (q, 6H, H-10); 3.94 (s, 3H, O- CH_3) 5.87 (t, 3H, NHCH_2); 7.95 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz); 8.09 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz); 8.38 (s, 1H, CONH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 14.12 (CH_3); 22.70; 26.96; 29.33; 29.37; 29.57; 29.72; 31.28; 31.87; 31.94 (CH_2); 39.80 (C-10); 52.30 (O- CH_3); 58.64 (C-6); 127.26 und 129.68 (C-2, C-3); 132.45 (C-1); 138.86 (C-4); 166.31 und 166.44 (Ar-CONH, COO); 173.12 (CONH)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3302 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2960 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1727 (s, $\nu\text{C=O}$, Ester); 1643 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1548 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1467 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1376 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1278 (s, $\nu\text{C-C-O}$, Ester); 722 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{67}\text{H}_{122}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: 1079.73 g/mol Gef.: 1079.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-TOF, pos.); 1101.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{67}\text{H}_{122}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: C 74.53 % H 11.39 % N 5.19 % Gef.: C 74.51 % H 11.40 % N 5.36 %

N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-[N-(4-methoxycarbonylphenyl-carbonylamino)-methantriy]-trispropanamid (**23**)



Ansatz: 1.5 g (8.3 mmol) Terephthalsäuremonomethylester
 30 ml Thionylchlorid
 8.31 g (8.3 mmol) N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**18**)
 2.5 ml Triethylamin
 200 ml CHCl₃ abs.

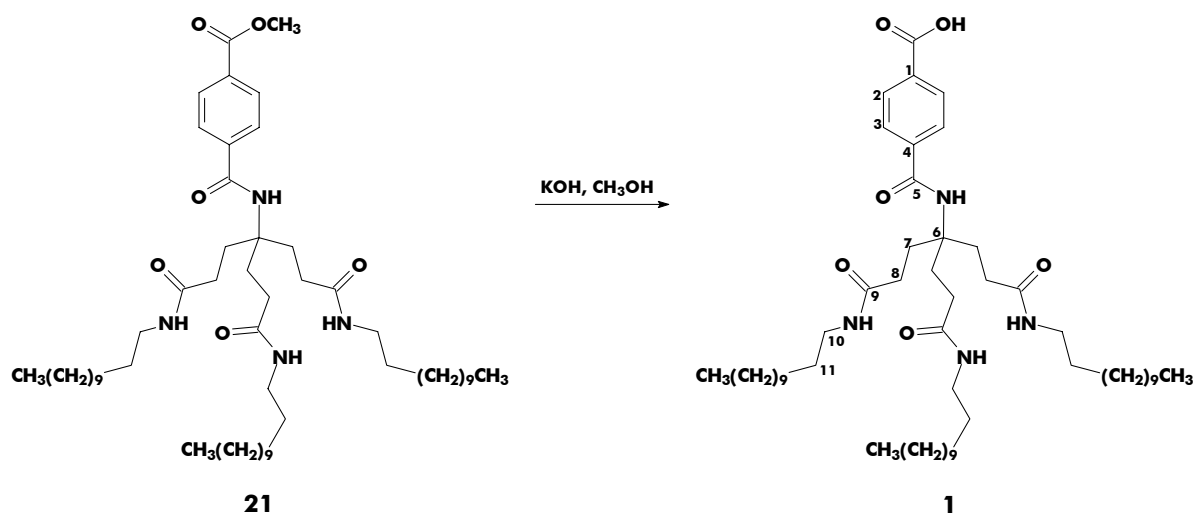
Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird erneut säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert das Produkt aus. Die Feinreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Aceton/Ethanol (1:1) und liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 7.2 g (75 %)
 Schmelzbereich: 103 – 109 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.25 (s, 90H, CH₂); 1.45 (m, 6H, H-11); 2.19 und 2.30 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (q, 6H, H-10); 3.94 (s, 3H, O-CH₃); 5.86 (t, 3H, NHCH₂); 7.96 (d, 2H, H-3, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 8.09 (d, 2H, H-2, ³J_{HH} = 8.8 Hz); 8.37 (s, 1H, CONH)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.11 (CH₃); 22.70; 26.97; 29.33; 29.37; 29.58; 29.72; 31.30; 31.94 (CH₂); 39.81 (C-10); 52.29 (O-CH₃); 58.66 (C-6); 127.26 und 129.68 (C-2, C-3); 132.50 (C-1); 138.87 (C-4); 166.32 und 166.44 (Ar-CONH, COO); 173.12 (CONH)
 IR (KBr): cm⁻¹: 3301 (br, νN-H, (trans)); 2960 (m, ν_{as}CH₃); 2918 (s, ν_{as}CH₂); 2851 (s, ν_sCH₂); 1728 (s, νC=O, Ester); 1640 (s, νC=O, Amid I); 1545 (s, δN-H, Amid II); 1466 (m, δ_sCH₂, δ_{as}CH₃); 1376 (w, δ_sCH₃); 1277 (s, νC-C-O, Ester); 722 (w, δCH₂ rocking, -(CH₂)_n- (n > 6), Amid V)
 Molmasse: C₇₃H₁₃₄N₄O₆ Ber.: 1163.89 g/mol
 Gef.: 1186.0 [M+Na]⁺ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: C₇₃H₁₃₄N₄O₆ Ber.: C 75.33 % H 11.60 % N 4.81 %
 Gef.: C 75.42 % H 11.70 % N 4.51 %

Die basische Hydrolyse der Methylester erfolgt in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Gramer und Raymond¹⁶.

¹⁶ C. J. Gramer, K. N. Raymond, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2827.

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanamid (**1**)



Eine Lösung von 5.54 g (6.1 mmol) **21** in 100 ml Methanol wird mit 60 ml 1 N Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf RT abgekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und unter Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Anschließend wird der resultierende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Alternativ kann das Kaliumsalz in Chloroform aufgenommen und nachfolgend mit verdünnter Salzsäure angesäuert sowie mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit werden. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation mithilfe von Aktivkohle aus Aceton. Die Verbindung kristallisiert im Kühlschrank aus und wird abschließend, um Wasser- bzw. Lösungsmittelreste zu entfernen, einige Tage bei 40 – 50 °C über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 4.7 g (86 %)

Fp: 156 – 158 °C

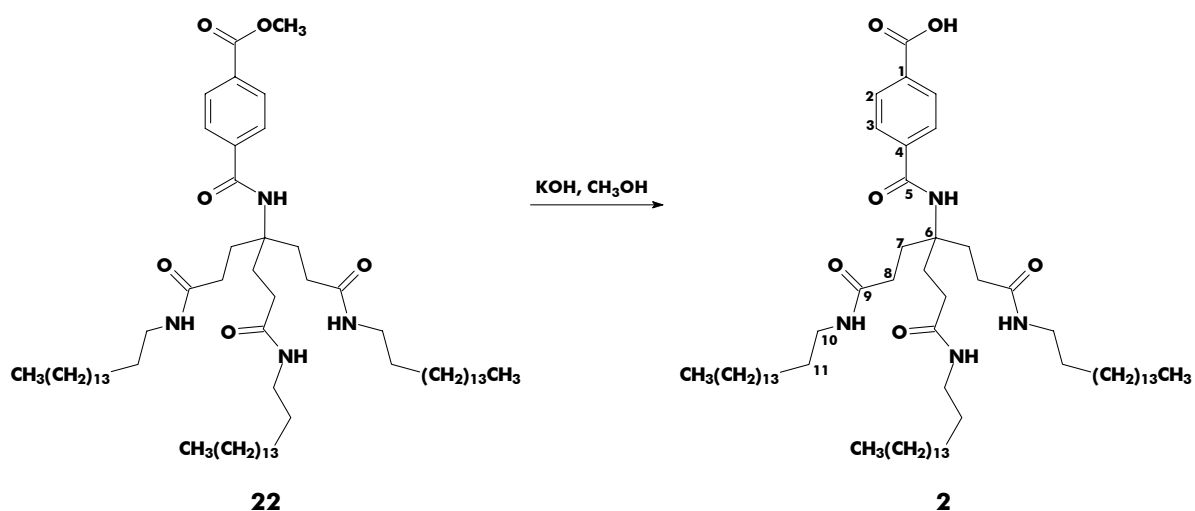
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.87 (t, 9H, CH_3); 1.24 (s, 54H, CH_2); 1.47 (m, 6H, H-11); 2.25 und 2.37 (m, 12H, H-7, H-8); 3.20 (q, 6H, H-10); 6.24 (br, s, 3H, NHCH_2); 7.61 (s, 1H, CONH); 7.71 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz); 7.81 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.11 (CH_3); 22.70; 26.99; 29.33; 29.36; 29.49; 29.58; 29.65; 31.37; 31.93 (CH_2); 39.91 (C-10); 59.00 (C-6); 127.08 und 130.16 (C-2, C-3); 132.51 (C-1); 139.50 (C-4); 167.43 und 168.41 (Ar-CONH, COO); 173.80 (CONH)

IR (KBr): cm^{-1} : 3302 (br, $\nu_{\text{N-H}}$ (trans)); 2955 (m, ν_{asCH_3}); 2918 (s, ν_{asCH_2}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1695 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Carbonsäure); 1645 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1550 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1376 (w, δ_{sCH_3}); 1269 (s, br, $\nu_{\text{C-O}}$ (dimer) und Amid III); 721 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse:	$C_{54}H_{96}N_4O_6$	Ber.: 897.38 g/mol
		Gef.: 898.5 $[M+H]^+$ (ESI-TOF, pos.);
		920.6 $[M+Na]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$C_{54}H_{96}N_4O_6$	Ber.: C 72.28 % H 10.78 % N 6.24 %
		Gef.: C 72.17 % H 10.66 % N 6.29 %

N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonylamino)-methantriy]-tris-propanamid (**2**)

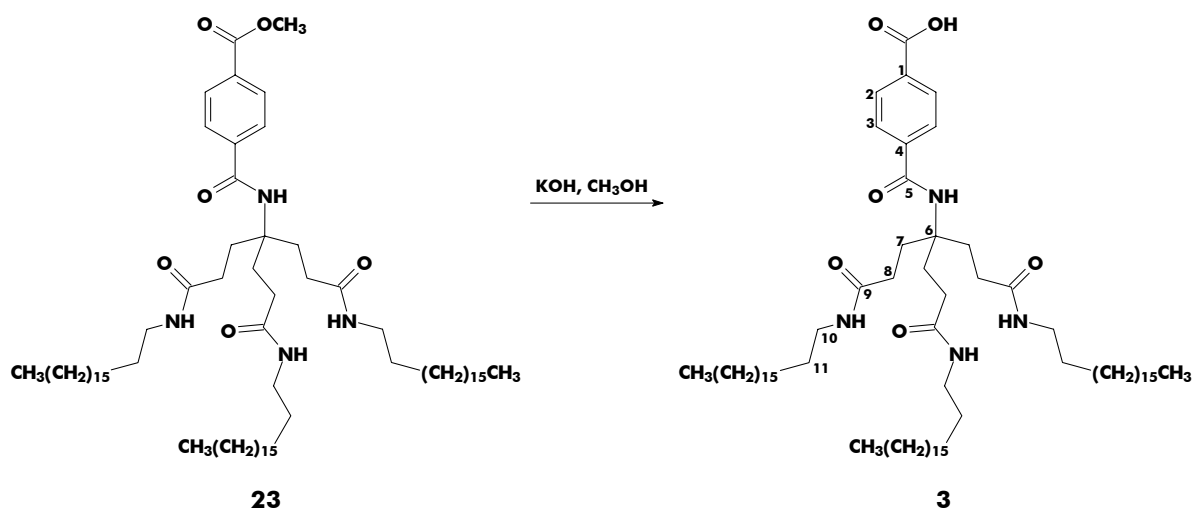


7.6 g (7 mmol) **22** werden in 150 ml Methanol gelöst, darauf folgend mit 100 ml 1 N Kaliumhydroxidlösung versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf RT abgekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und unter Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der resultierende Niederschlag wird abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Alternativ kann das Kaliumsalz in Chloroform aufgenommen und nachfolgend mit verdünnter Salzsäure angesäuert sowie mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit werden. Das erhaltene Rohprodukt wird mithilfe von Aktivkohle aus Aceton/Ethanol (2:1) umkristallisiert und fällt in der Kälte in Form eines weißen Pulvers aus. Um Wasser- bzw. Lösungsmittelreste zu entfernen, wird die Verbindung abschließend noch einige Tage bei 40 – 50 °C über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:	5.9 g (79 %)
Schmelzbereich:	108 – 135 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.88 (t, 9H, CH ₃); 1.25 (s, 78H, CH ₂); 1.46 (m, 6H, H-11); 2.20 und 2.36 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (q, 6H, H-10); 6.43 (br, s, 3H, NHCH ₂); 7.67 (s, 1H, CONH); 7.71 (d, 2H, H-3, ³ J _{HH} = 8.0 Hz); 7.81 (d, 2H, H-2, ³ J _{HH} = 8.0 Hz)

^{13}C -NMR (CDCl_3):	$\delta = 14.07$ (CH_3); 22.66; 26.99; 29.34; 29.47; 29.58; 29.65; 29.70; 31.25; 31.83; 31.91 (CH_2); 39.87 (C-10); 58.97 (C-6); 127.03 und 130.02 (C-2, C-3); 132.80 (C-1); 139.29 (C-4); 167.37 und 168.50 (Ar-CONH, COO); 173.77 (CONH)		
IR (KBr):	cm^{-1} : 3296 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2955 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1701 (s, $\nu\text{C=O}$, Carbonsäure); 1648 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1547 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1467 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1378 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1269 (s, br, $\nu\text{C-O}$ (dimer) und Amid III); 723 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n$ - ($n > 6$), Amid V)		
Molmasse:	$\text{C}_{66}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_6$	Ber.: 1065.70 g/mol	Gef.: 1087.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{66}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_6$	Ber.: C 74.39 % H 11.35 % N 5.26 %	Gef.: C 74.30 % H 11.38 % N 5.17 %

N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-tris-propanamid (3**)**

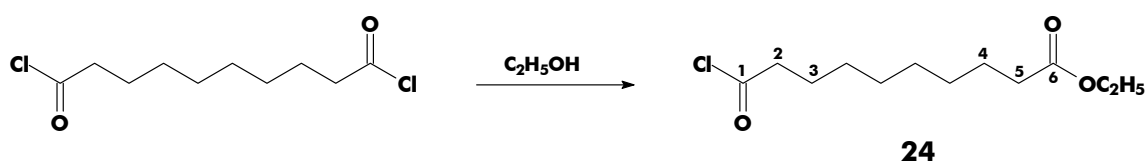


Eine Lösung aus 6.0 g (5.2 mmol) (**23**) in 100 ml Methanol wird mit 80 ml 1 N Kaliumhydroxid-lösung versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird auf RT abgekühlt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und unter Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Anschließend wird der resultierende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Alternativ kann das Kaliumsalz in Chloroform aufgenommen und nachfolgend mit verdünnter Salzsäure angesäuert sowie mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit werden. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt zunächst durch Umkristallisation mithilfe von Aktivkohle aus Aceton/Ethanol (1:1) und daraufhin säulenchromatographisch an SiO_2 . Als Eluens findet ein Gemisch aus CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol im Verhältnis 7:2:1 Anwendung. Um Wasser- bzw. Lösungsmittelreste zu entfernen, wird die Verbindung abschließend einige Tage bei 40 – 50 °C über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:	2.7 g (46%)
Schmelzbereich:	110 – 130 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 78H, CH_2); 1.46 (m, 6H, H-11); 2.23 und 2.36 (m, 12H, H-7, H-8); 3.19 (m, 6H, H-10); 6.30 (br s, 3H, NHCH_2); 7.62 (s, 1H, CONH); 7.71 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz); 7.81 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 14.10 (CH_3); 22.68; 27.00; 29.36; 29.48; 29.72; 31.32; 31.93 (CH_2); 39.88 (C-10); 58.96 (C-6); 127.04 und 130.11 (C-2, C-3); 132.60 (C-1); 139.39 (C-4); 167.39 und 168.45 (Ar-CONH, COO); 173.75 (CONH)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3299 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2960 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2918 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1695 (s, $\nu\text{C=O}$, Carbonsäure); 1647 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1550 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1378 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1269 (s, br, $\nu\text{C-O}$ (dimer) und Amid III); 722 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: 1149.86 g/mol Gef.: 1172.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: C 75.21 % H 11.57 % N 4.87 % Gef.: C 74.98 % H 11.90 % N 5.04 %

b) mit flexibler Spacereinheit

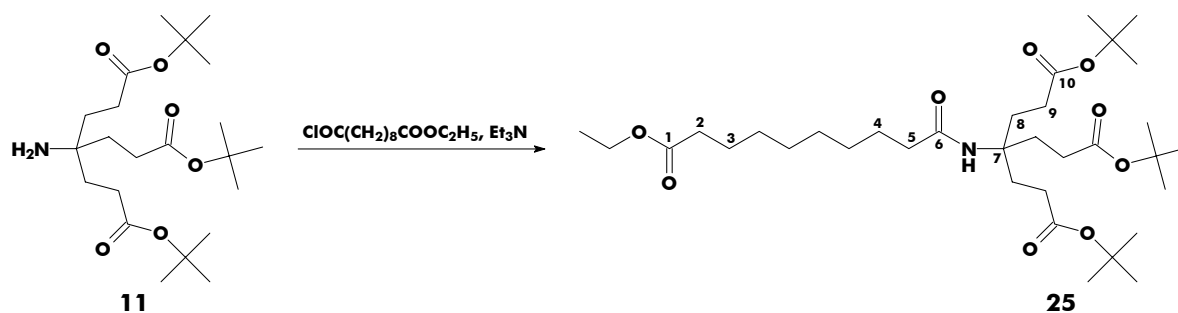
Ethyl-9-chlorcarbonylnonanoat (**24**)¹⁷



Zu 9.0 ml (42 mmol) Sebacinsäuredichlorid werden sehr langsam unter Feuchtigkeitsausschluss 2.4 ml (42 mmol) abs. Ethanol getropft und daraufhin die Lösung unter leicht vermindertem Druck 1 h auf 30 – 40 °C erwärmt. Die Aufbewahrung erfolgt anschließend im Exsikkator über Kaliumhydroxid.

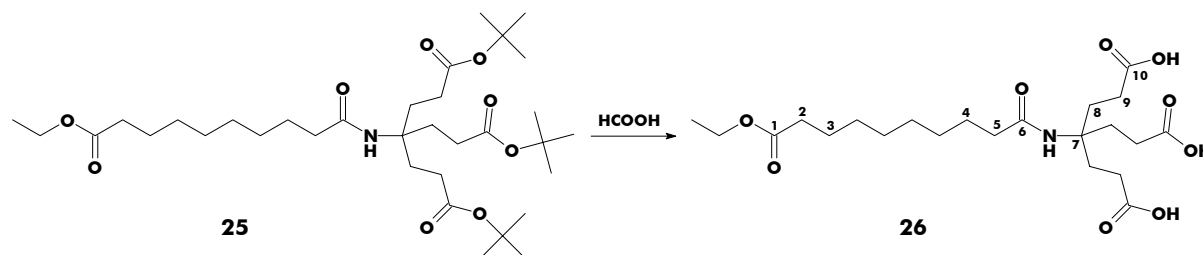
Ausbeute:	10.2 g (97 %)	
Molmasse:	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClO}_3$	Ber.: 248,75 g/mol

¹⁷ C. R. Fordyce, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3368.

Tri-tert.-butyl-3,3',3''-[N-(ethoxycarbonyl-nonanoylamino)-methantriyl]trispropanoat (**25**)

Eine Lösung aus 7.48 g (18 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**) in 100 ml abs. Diethylether wird mit 3 ml Triethylamin versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss auf 0 °C abgekühlt. Daraufhin erfolgt tropfenweise die Zugabe von 4.48 g (18 mmol) Ethyl-9-chlorcarbonylnonanoat (**24**). Nach 24 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung mit 25 ml 10%iger Salzsäure, 25 ml Wasser, 25 ml 10 %iger Natriumacetatlösung und 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, anschließend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂ und nachfolgend mit Essigsäureethylester als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird daraufhin erneut säulenchromatographisch an SiO₂ mit einem Gemisch aus Essigsäureethylester/Toluol im Verhältnis 1:2 als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisierte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute:	6.5 g (58%)
Fp:	49 – 50 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.25 (t, 3H, CH ₃ , ³ J _{HH} = 7.2 Hz); 1.30 (m, 8H, CH ₂); 1.44 (s, 27H, C(CH ₃) ₃); 1.61 (m, 4H, H-3, H-4); 1.97 (t, 6H, H-8, ³ J _{HH} = 7.8 Hz); 2.22 (t, 6H, H-9, ³ J _{HH} = 7.8 Hz); 2.09 und 2.28 (t, 4H, H-2, H-5); 4.12 (q, 2H, OCH ₂ , ³ J _{HH} = 7.2 Hz); 5.83 (s, 1H, NH)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 14.19 (CH ₃); 24.89; 25.69; 29.03; 29.09; 29.17; 29.83; 30.08 (CH ₂); 28.03 (C(CH ₃) ₃); 34.31 (C-2); 37.51 (C-5); 57.27 (C-7); 60.04 (OCH ₂); 80.53 (C(CH ₃) ₃); 172.45 (C-1); 172.84 (C-10); 173.71 (C-6)
IR (KBr):	cm ⁻¹ : 2981 (s, ν _{as} CH ₃); 2934 (s, ν _{as} CH ₂); 2857 (m, ν _s CH ₂); 1732 (s, br, νC=O, Ester); 1649 (s, νC=O, Amid I); 1540 (s, δN-H, Amid II); 1456 (m, δ _s CH ₂ , δ _{as} CH ₃); 1391 (m, δ _s CH ₃); 1368 (s, δ _s CH ₃); 1155 (s, νC-C-O)
Molmasse:	C ₃₄ H ₆₁ NO ₉ Ber.: 627.86 g/mol Gef.: 650.4 [M+Na] ⁺ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	C ₃₄ H ₆₁ NO ₉ Ber.: C 65.04 % H 9.79 % N 2.23 % Gef.: C 65.07 % H 9.98 % N 2.21 %

3,3',3''-[N-(Ethoxycarbonyl-nonanoylamino)-methantriyl]trispropansäure (**26**)

5.0 g (8 mmol) **25** werden in 30 ml Ameisensäure gelöst und 3 d bei RT gerührt. Anschließend erfolgt unter vermindertem Druck die Entfernung der Ameisensäure. Der Rückstand wird nachfolgend in Toluol aufgenommen und erneut vom Lösungsmittel befreit. Während der Destillation ist eine starke Schaumbildung zu beobachten. Um die Ameisensäure restlos zu entfernen, wird die Prozedur fünfmal wiederholt. Das resultierende, ölige Rohprodukt wird im Anschluss in Essigsäureethylester gelöst, mit Petrolether (40/60) versetzt und zur vollständigen Fällung einige Stunden im Tiefkühlschrank belassen. Die Verbindung kristallisierte in der Kälte in Form eines weißen, pulvrigen Feststoffes aus.

Ausbeute: 3.3 g (90%)

Fp: 89 – 93 °C

$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4): δ = 1.25 (t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz); 1.33 (m, 8H, CH_2); 1.60 (m, 4H, H-3, H-4); 2.02 (t, 6H, H-8); 2.19 und 2.29 (m, 10H, H-2, H-5, H-9); 4.10 (q, 2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz)

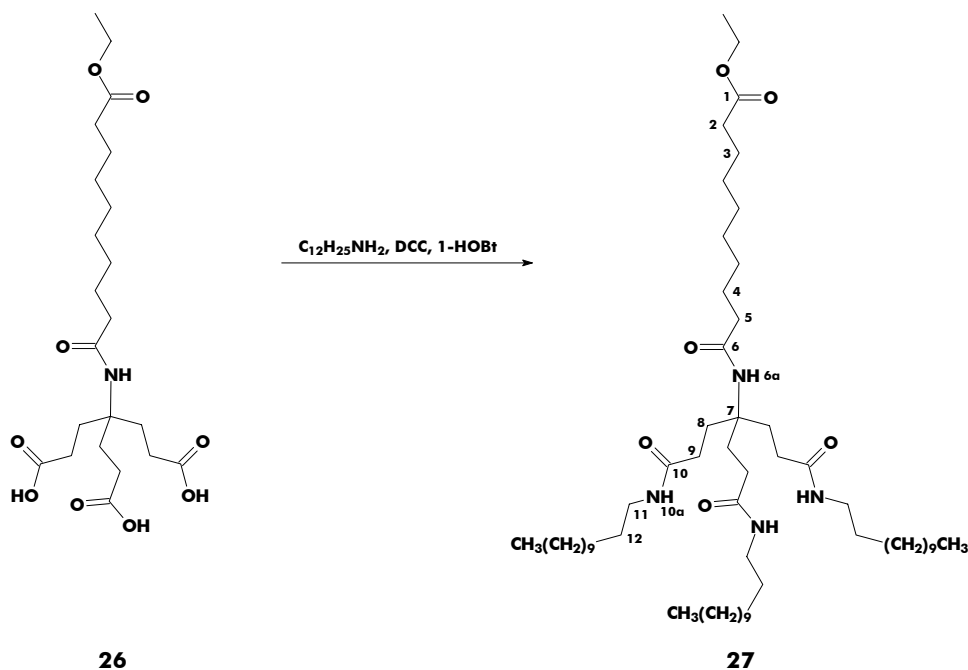
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH- d_4): δ = 14.57 (CH_3); 26.04; 27.12; 29.26; 30.10; 30.25; 30.53 (CH_2); 35.13 (C-2); 37.69 (C-5); 58.56 (C-7); 61.39 (OCH_2); 175.69 und 175.96 (C-1, C-6); 177.07 (C-10)

IR (KBr): cm^{-1} : 3100 (br, s, $\nu_{\text{O-H}}$); 2981 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2929 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2857 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1730 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Ethylester); 1699 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Carbonsäure); 1629 (m, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1458 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1375 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1307 (m, $\nu_{\text{C-O}}$ (dimer)); 1177 (s, $\nu_{\text{C-C-O}}$)

Molmasse: $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_9$ Ber.: 459.54 g/mol
Gef.: 460.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-MS, pos.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_9$ Ber.: C 57.50 % H 8.12 % N 3.05 %
Gef.: C 57.53 % H 8.34 % N 3.05 %

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(ethoxycarbonyl-nonanoylamino)-methantriyl]trispropanamid (**27**)



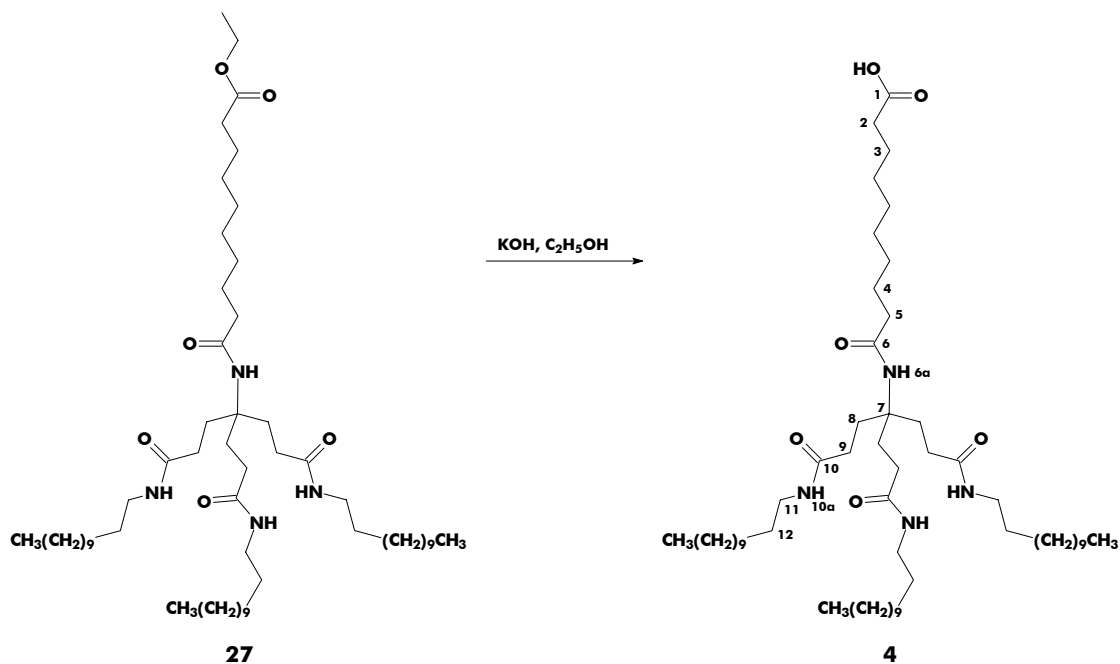
Ansatz: 2.8 g (6.1 mmol) 3,3',3''-[N-(Ethoxycarbonyl-nonanoylamino)-methantriyl]trispropanensäure (**26**)
 3.78 g (18.3 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 2.47 g (18.3 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 3.4 g (18.3 mmol) Dodecylamin
 130 ml THF abs.

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Nach beendeter Reaktion wird zunächst das THF i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und im Anschluss daran zweimal mit je 25 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit je 25 ml destilliertem Wasser und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 und nachfolgend mit Essigsäureethylester als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird daraufhin erneut säulenchromatographisch an SiO_2 mit einem Gemisch aus CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (5:2:1) als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisierte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus. Die Ausbeuteberechnung bezieht sich auf diese Synthesevorschrift.

Die Darstellung der Verbindung **27** erfolgte parallel durch 1:1 Umsetzung der Komponente **16** mit Ethyl-9-chlorcarbonylnonanoat (**24**) in Chloroform unter Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Die Reinigung wird, wie oben beschrieben durchgeführt.

Ausbeute:	1.6 g (27%)
Fp:	62 – 65 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.26 und 1.29 (m, 65H, CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1.48 (t, 6H, H-12); 1.60 (m, 4H, H-3, H-4); 2.01 (t, 6H, H-8); 2.12 und 2.28 (t, 4H, H-2, H-5); 2.19 (m, 6H, H-9); 3.19 (q, 6H, H-11); 4.12 (q, 2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz); 5.99 (t, 3H, H-10a); 7.15 (s, 1H, H-6a)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 14.06 (CH_3); 14.23 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 22.65; 24.92; 25.85; 26.96; 29.07; 29.12; 29.16; 29.25; 29.32; 29.56; 29.61; 29.63; 31.18; 31.81; 31.89 (CH_2); 34.33 (C-2); 37.58 (C-5); 39.74 (C-11); 57.92 (C-7); 60.12 (OCH_2); 173.16 (C-10); 173.54 und 173.80 (C-1, C-6)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3296 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2955 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1737 (s, $\nu\text{C=O}$, Ethylester); 1645 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1550 (s, br, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1376 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1168 (m, $\nu\text{C-C-O}$, Ester); 721 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{58}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: 961.55 g/mol Gef.: 961.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-TOF, pos.); 983.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{58}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_6$ Ber.: C 72.45 % H 11.74 % N 5.83 % Gef.: C 72.54 % H 11.70 % N 5.91 %

N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(carboxynonanoylamino)-methantriyl]trispropanamid (4**)**



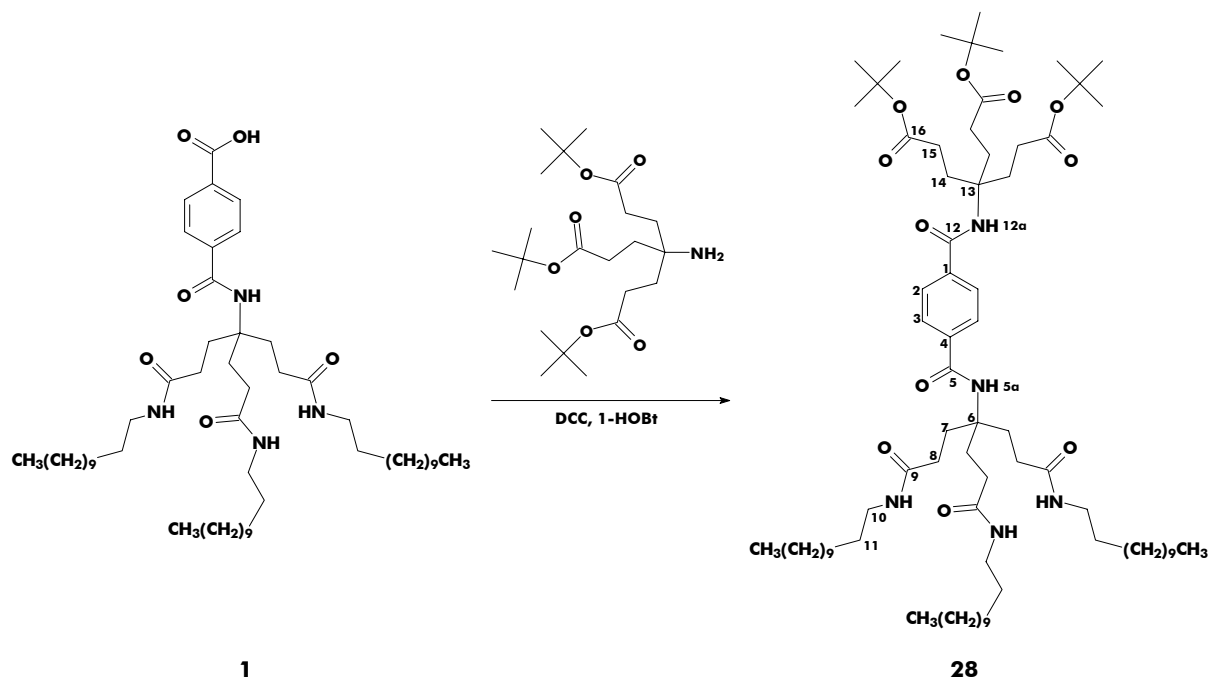
Eine Lösung aus 3.4 g (3.5 mmol) **27** in 100 ml Ethanol wird mit 30 ml 1 N Kaliumhydroxidlösung versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Filtration der noch warmen Lösung und Entfernung des Ethanols. Daraufhin wird der erhaltene Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert sowie mit Wasser gewaschen und erneut i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des resultierenden, öligen Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an SiO₂. Als Eluens findet zunächst ein Gemisch aus CH₂Cl₂/Essigsäureethylester 1:1 und nachfolgend aus CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/ Methanol im Verhältnis 7:2:1 Anwendung. Die Verbindung wird im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt und kristallisiert im Tiefkühlschrank aus. Um Wasser- bzw. Lösungsmittelreste zu entfernen, wird die Verbindung abschließend einige Tage über P₄O₁₀ i. Vak. getrocknet.

Ausbeute:	2.2 g (67%)
Schmelzbereich:	60 – 80 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.88 (t, 9H, CH ₃); 1.26 (s, 62H, CH ₂); 1.48 (m, 6H, H-12); 1.58 (m, 4H, H-3, H-4); 2.01 (t, 6H, H-8); 2.14 und 2.30 (m, 4H, H-2, H-5); 2.24 (m, 6H, H-9); 3.16 (q, 6H, H-11); 6.89 (t, 3H, H-10a); 7.31 (s, 1H, H-6a)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 13.98 (CH ₃); 22.56; 24.89; 25.76; 26.94; 28.70; 28.75; 29.27; 29.37; 29.56; 30.80; 31.45; 31.80 (CH ₂); 34.37 (C-2); 37.17 (C-5); 39.70 (C-11); 58.08 (C-7); 173.72 (C-10); 173.96 (C-6); 176.66 (C-1)
IR (KBr):	cm ⁻¹ : 3296 (br, ν _{N-H} , (trans)); 2955 (m, ν _{as} CH ₃); 2924 (s, ν _{as} CH ₂); 2857 (s, ν _s CH ₂); 1713 (m, ν _{C=O} , Carbonsäure); 1646 (s, ν _{C=O} , Amid I); 1553 (s, br, δ _{N-H} , Amid II); 1460 (m, δ _s CH ₂ , δ _{as} CH ₃); 1377 (w, δ _s CH ₃); 720 (w, δCH ₂ rocking, -(CH ₂) _n - (n>6), Amid V)
Molmasse:	C ₅₆ H ₁₀₈ N ₄ O ₆ Ber.: 933.50 g/mol Gef.: 934 [M+H] ⁺ (DEI-MS, pos.)
Elementaranalyse:	C ₅₆ H ₁₀₈ N ₄ O ₆ Ber.: C 72.05 % H 11.66 % N 6.00 % Gef.: C 72.03 % H 11.48 % N 5.95 %

7.4 Synthese der bidendritischen Amphiphile in der 1. Generation

7.4.1 Zielverbindungen mit starrer Spacereinheit

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-tert.-butyloxycarbonyl-ethyl)-methyl]terephthaldiamid (**28**)



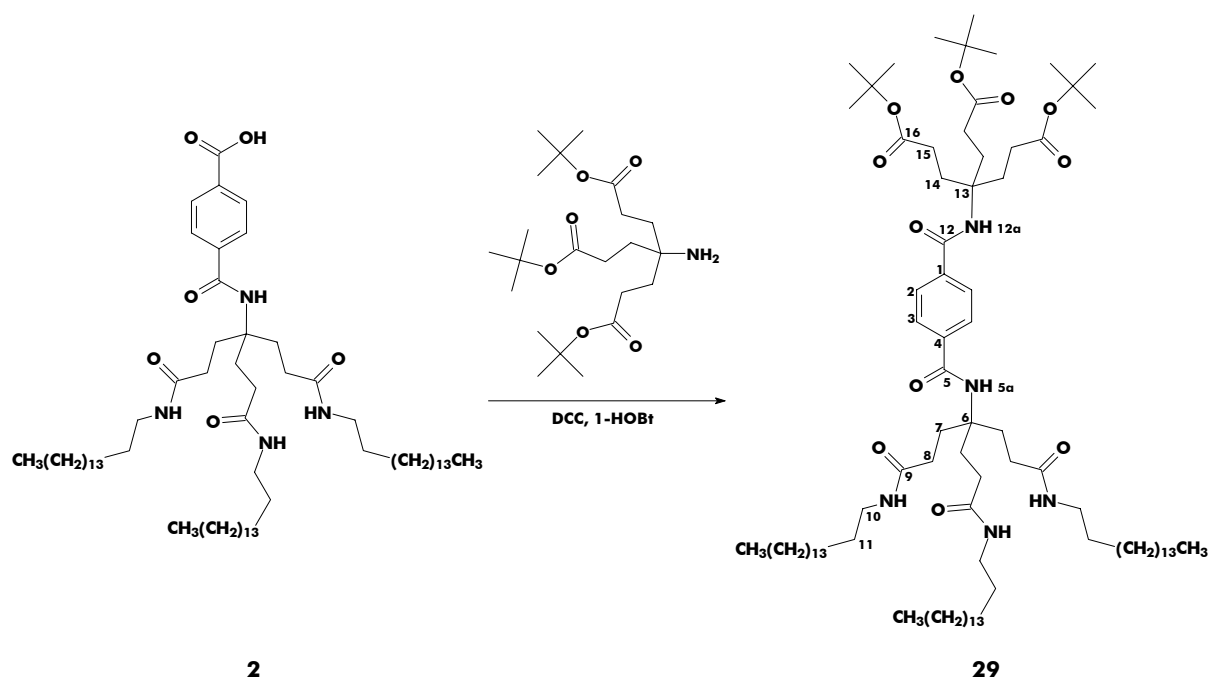
Ansatz: 3.24 g (3.61 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonyl-amino)-methantriyl]-trispropanamid (**1**)
 0.75 g (3.61 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 0.49 g (3.61 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 1.5 g (3.61 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 100 ml CH₂Cl₂ abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird daraufhin erneut säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens gereinigt und im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert das Produkt in Form weißer Blättchen aus.

Ausbeute: 2.8 g (60 %)
 Fp: 115 – 117 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	$\delta = 0.88$ (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 54H, CH_2); 1.44 (s, 33H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H-11) 2.15 und 2.29 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.19 (q, 6H, H-10); 5.93 (t, 3H, NHCH_2); 7.13 (s, 1H, H-5a); 7.84 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 7.92 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz); 8.25 (s, 1H, H-12a)		
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	$\delta = 14.07$ (CH_3); 22.65; 26.94; 29.32; 29.53; 29.61; 29.95; 30.24; 31.21; 31.77; 31.89 (CH_2); 28.08 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 39.76 (C-10); 57.98 und 58.51 (C-6, C-13); 80.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 127.10 und 127.31 (C-2, C-3); 137.33 und 137.52 (C-1, C-4); 165.93 und 166.39 (C-5, C-12); 173.06 und 173.09 (C-9, C-16)		
IR (KBr):	cm^{-1} : 3301 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2957 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2929 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2856 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1730 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester); 1643 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1541 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1396 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1367 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1154 (s, $\nu\text{C-C-O}$); 848 (w, $\gamma\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, (oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)		
Molmasse:	$\text{C}_{76}\text{H}_{135}\text{N}_5\text{O}_{11}$	Ber.: 1294.94 g/mol	
		Gef.: 1317.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.);	
		670.0 $[\text{M}+\text{Na}]^{2+}$ (ESI-TOF, pos.)	
Elementaranalyse:	$\text{C}_{76}\text{H}_{135}\text{N}_5\text{O}_{11}$	Ber.: C 70.49 %	H 10.51 % N 5.41 %
		Gef.: C 70.39 %	H 10.56 % N 5.47 %

N-[Tris-(2-hexadecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-tert.-butyloxycarbonyl-ethyl)-methyl] terephthaldiamid (**29**)

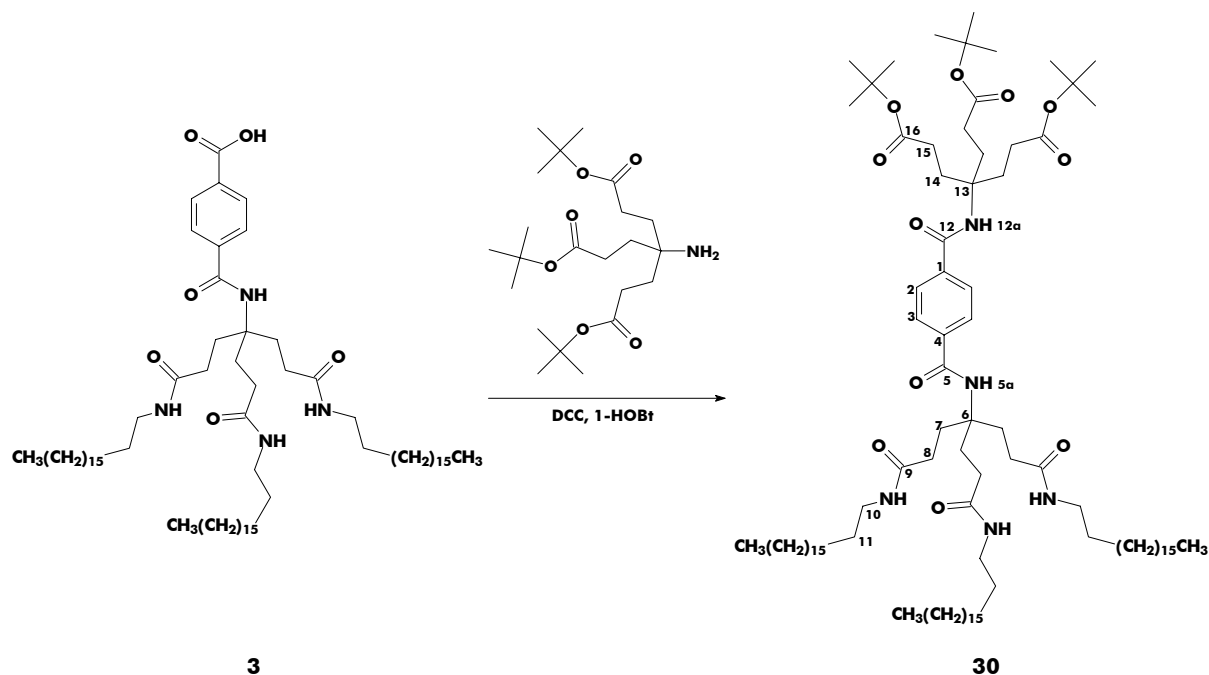


Ansatz: 5.73 g (5.38 mmol) N,N',N''-Trihexadecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonyl-amino)-methantriyl]-trispropanamid (**2**)
 1.11 g (5.38 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 0.73 g (5.38 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 2.23 g (5.38 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 200 ml CH₂Cl₂ abs.

Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und danach mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel gereinigt. Im Anschluss erfolgt eine erneute säulenchromatographische Reinigung an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens. Darauf folgend wird das Produkt mit n-Pentan ausgerührt und kristallisiert im Tiefkühlschrank in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute: 2.95 g (56 %)
 Fp: 92 – 94 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.25 (s, 78H, CH₂); 1.44 (m, 33H, C(CH₃)₃, H-11); 2.15 und 2.29 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.19 (q, 6H, H-10); 5.92 (t, 3H, NHCH₂); 7.12 (s, 1H, H-5a); 7.84 (d, 2H, H-3, ³J_{HH} = 8.0 Hz); 7.92 (d, 2H, H-2, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 8.24 (s, 1H, H-12a)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃); 22.67; 26.95; 29.32; 29.34; 29.55; 29.61; 29.66; 29.69; 29.96; 30.26; 31.23; 31.78; 31.91 (CH₂); 28.09 (C(CH₃)₃); 39.77 (C-10); 58.00 und 58.53 (C-6, C-13); 80.81 (C(CH₃)₃); 127.11 und 127.32 (C-2, C-3); 137.34 und 137.54 (C-1, C-4); 165.94 und 166.39 (C-5, C-12); 173.06 und 173.11 (C-9, C-16)
 IR (KBr): cm⁻¹: 3441 (br, H₂O_{KBr}); 2958 (s, ν_{as}CH₃); 2924 (s, ν_{as}CH₂); 2851 (s, ν_sCH₂); 1729 (s, νC=O, tert.-Butylester); 1645 (s, νC=O, Amid I); 1542 (s, δN-H, Amid II); 1466 (m, δ_sCH₂, δ_{as}CH₃); 1391 (m, δ_sCH₃); 1365 (s, δ_sCH₃); 1155 (s, νC-C-O); 847 (w, γC_{ar}-H, (oop)); 721 (w, δCH₂ rocking, -(CH₂)_n- (n>6), Amid V)
 Molmasse: C₈₈H₁₅₉N₅O₁₁ Ber.: 1463.26 g/mol
 Gef.: 1486.3 [M+Na]⁺ (ESI-TOF, pos.);
 754.6 [M+Na]²⁺ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: C₈₈H₁₅₉N₅O₁₁ Ber.: C 72.23 % H 10.95 % N 4.79 %
 Gef.: C 72.15 % H 10.96 % N 4.75 %

N-[Tris-(2-octadecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-tert.-butyloxycarbonyl-ethyl)-methyl] terephthaldiamid (**30**)



Ansatz: 2.0 g (1.74 mmol) N,N',N''-Trioctadecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonyl-amino)-methantriyl]-trispropanamid (**3**)
 0.36 g (18.3 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 0.24 g (18.3 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 0.73 g (18.3 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 80 ml CH₂Cl₂ abs.

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird wiederholt säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Eluens gereinigt. Im Anschluss erfolgt die Feinreinigung erneut säulenchromatographisch an SiO₂. Als Eluens findet ein Gemisch aus CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol im Verhältnis 20:2:1 Anwendung. Abschließend wird das Produkt mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

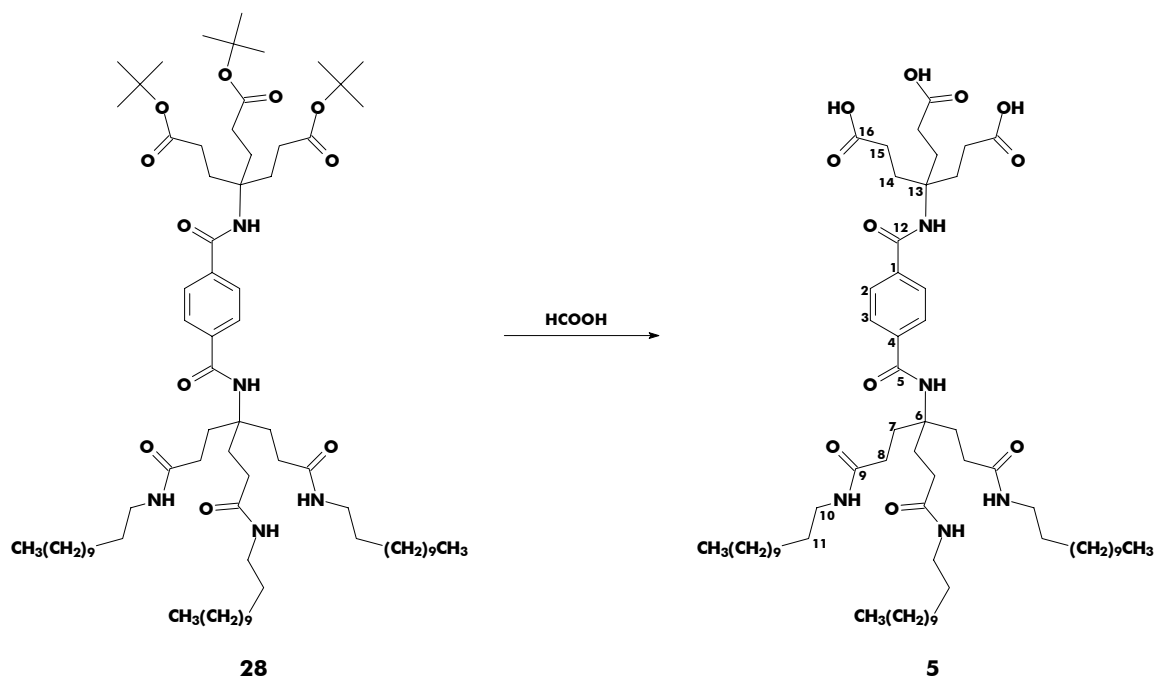
Ausbeute: 1.35 g (50 %)

Fp: 93 – 95 °C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.25 (s, 90H, CH₂); 1.44 (m, 33H, C(CH₃)₃, H-11); 2.15 und 2.29 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.20 (q, 6H, H-10); 5.81 (t, 3H, NHCH₂); 7.10 (s, 1H, H-5a); 7.85 (d, 2H, H-3, ³J_{HH} = 8.0 Hz); 7.92 (d, 2H, H-2, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 8.24 (s, 1H, H-12a)

^{13}C -NMR (CDCl_3):	$\delta = 14.04$ (CH_3); 22.63; 26.95; 29.30; 29.54; 29.61; 29.66; 29.93; 30.18; 31.08; 31.63; 31.87 (CH_2); 28.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 39.74 (C-10); 57.97 und 58.51 (C-6, C-13); 80.74 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 127.08 und 127.29 (C-2, C-3); 137.39 und 137.51 (C-1, C-4); 166.01 und 166.47 (C-5, C-12); 173.04 und 173.10 (C-9, C-16)		
IR (KBr):	cm^{-1} : 3302 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2957 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1730 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester); 1641 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1540 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1467 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1391 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1366 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1155 (s, $\nu\text{C-C-O}$); 850 (w, $\gamma\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, (oop)); 724 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>6$), Amid V)		
Molmasse:	$\text{C}_{94}\text{H}_{171}\text{N}_5\text{O}_{11}$	Ber.: 1547.42 g/mol	Gef.: 1569.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{94}\text{H}_{171}\text{N}_5\text{O}_{11}$	Ber.: C 72.96 % H 11.14 % N 4.53 %	Gef.: C 73.06 % H 11.18 % N 4.65 %

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-carboxyethyl)-methyl]terephthalamid (**5**)



2.2 g (1.7 mmol) **28** werden in 30 ml Ameisensäure gelöst und 4 d bei RT gerührt. Daraufhin wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch an Sephadex LH-20 mit Methanol als Eluens gereinigt. Im Anschluss daran erfolgt die Feinreinigung durch Umkristallisation aus Aceton. In der Kälte kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute: 1.6 g (84 %)

Schmelzbereich: 162 – 196 °C

$^1\text{H-NMR}$

(MeOH- d_4 , CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3); 1.27 (s, 54H, CH_2); 1.49 (m, 6H, H-11); 2.15, 2.21, 2.22 und 2.33 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.15 (t, 6H, H-10); 7.83 und 7.88 (d, 4H, H-2, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$

(MeOH- d_4 , CDCl_3): δ = 14.21 (CH_3); 23.00; 27.36; 29.64; 29.70; 29.99; 30.55; 30.95; 31.49; 32.27 (CH_2); 40.07 (C-10); 58.73 und 59.05 (C-6, C-13); 127.63 und 127.74 (C-2, C-3); 138.18 (C-1, C-4); 168.84 (C-5, C-12) 174.65 (C-9); 176.19 (C-16)

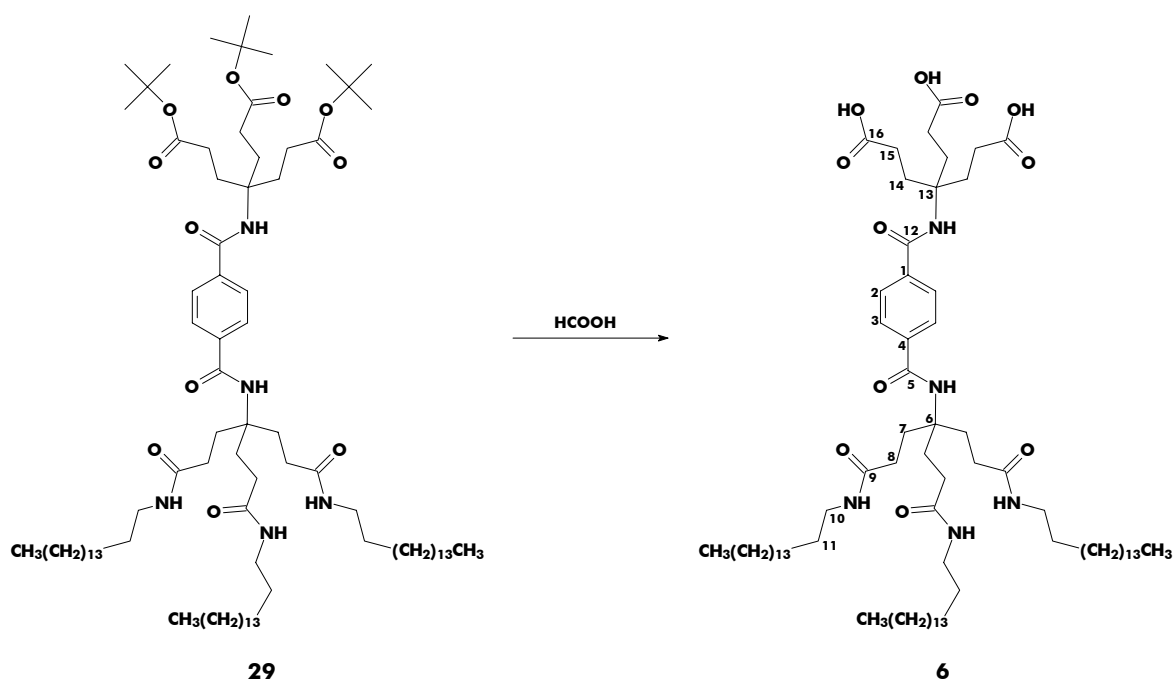
(DMSO- d_6): δ = 127.98 (C-2, C-3); 138.23 (C-1, C-4); 166.39 und 166.93 (C-5, C-12); 173.46 (C-9); 176.69 (C-16)

IR (KBr): cm^{-1} : 3312 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2960 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2855 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1710 (s, $\nu\text{C=O}$, Carbonsäure); 1648 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1545 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1379 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1296 (br, $\nu\text{C-O}$ (dimer)); 868 (w, $\gamma\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$, (oop)); 724 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse: $\text{C}_{64}\text{H}_{111}\text{N}_5\text{O}_{11}$ Ber.: 1126.61 g/mol
Gef.: 1126.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-TOF, pos.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{64}\text{H}_{111}\text{N}_5\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ber.: C 66.12 % H 9.97 % N 6.02 %
Gef.: C 66.08 % H 9.63 % N 6.03 %

N-[Tris-(2-hexadecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-carboxyethyl)-methyl]terephthal-diamid (**6**)



2.5 g (1.7 mmol) **29** werden in 35 ml Ameisensäure gelöst und 4 d bei RT gerührt. Daraufhin wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch an Sephadex LH-20 mit Methanol als Eluens gereinigt. Im Anschluss daran erfolgt die Feinreinigung durch Umkristallisation aus Aceton. In der Kälte kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute: 1.7 g (77 %)

Schmelzbereich: 105 – 115 °C

$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4): δ = 0.90 (t, 9H, CH_3); 1.29 (s, 78H, CH_2); 1.48 (m, 6H, H-11); 2.15; 2.21; 2.25 und 2.35 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.14 (t, 6H, H-10); 7.82 und 7.86 (d, 4H, H-2, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$

(MeOH- d_4 , CDCl_3): δ = 14.41 (CH_3); 23.55; 27.87; 29.21; 30.20; 30.28; 30.60; 31.33; 31.86; 32.88 (CH_2); 40.50 (C-10); 59.31 und 59.75 (C-6, C-13); 128.30 und 128.38 (C-2, C-3); 138.89 (C-1, C-4); 169.04 (C-5, C-12) 175.36 und 176.85 (C-9, C-16)

(Aceton- d_6): δ = 127.63 und 128.33 (C-2, C-3); 137.48 und 138.48 (C-1, C-4); 166.93 und 167.39 (C-5, C-12); 174.52 (C-9); 176.65 (C-16)

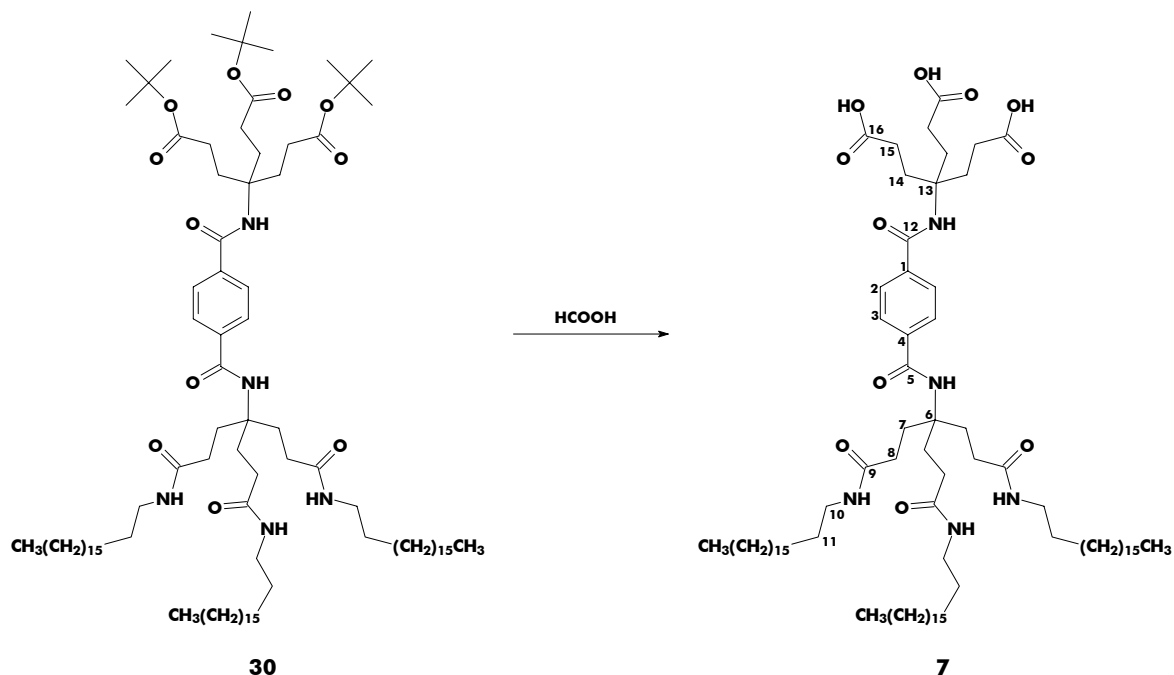
IR (KBr): cm^{-1} : 3293 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans)); 2957 (m, ν_{asCH_3}); 2924 (s, ν_{asCH_2}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1712 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Carbonsäure); 1643 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1541 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1467 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1376 (w, δ_{sCH_3}); 1290 (br, $\nu_{\text{C-O}}$ (dimer)); 868 (w, $\gamma_{\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}}$, (oop)); 722 (m, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse: $\text{C}_{76}\text{H}_{135}\text{N}_5\text{O}_{11}$ Ber.: 1294.94 g/mol

Gef.: 645.9 $[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$; 430.2 $[\text{M}-3\text{H}]^{3-}$
(ESI-TOF-MS, neg.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{76}\text{H}_{135}\text{N}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ber.: C 69.53 % H 10.52 % N 5.33 %
Gef.: C 69.52 % H 10.43 % N 5.38 %

N-[Tris-(2-octadecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-carboxyethyl)-methyl]terephthal-
diamid (**7**)



1.0 g (0.65 mmol) **30** werden in 25 ml Ameisensäure gelöst und 4 d bei RT gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation erfolgt aus Aceton und liefert die Verbindung in Form eines weißen, pulvrigen Feststoffes.

Ausbeute: 0.7 g (79 %)

Schmelzbereich: 105 – 135 °C

¹H-NMR

(MeOH-d₄, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 9H, CH₃); 1.28 (s, 90H, CH₂); 1.48 (m, 6H, H-11); 2.16; 2.20; 2.24 und 2.36 (m, 24H, H-7, H-8, H-14, H-15); 3.15 (t, 6H, H-10); 7.82 und 7.86 (d, 4H, H-2, H-3, ³J_{HH} = 8.0 Hz)

¹³C-NMR

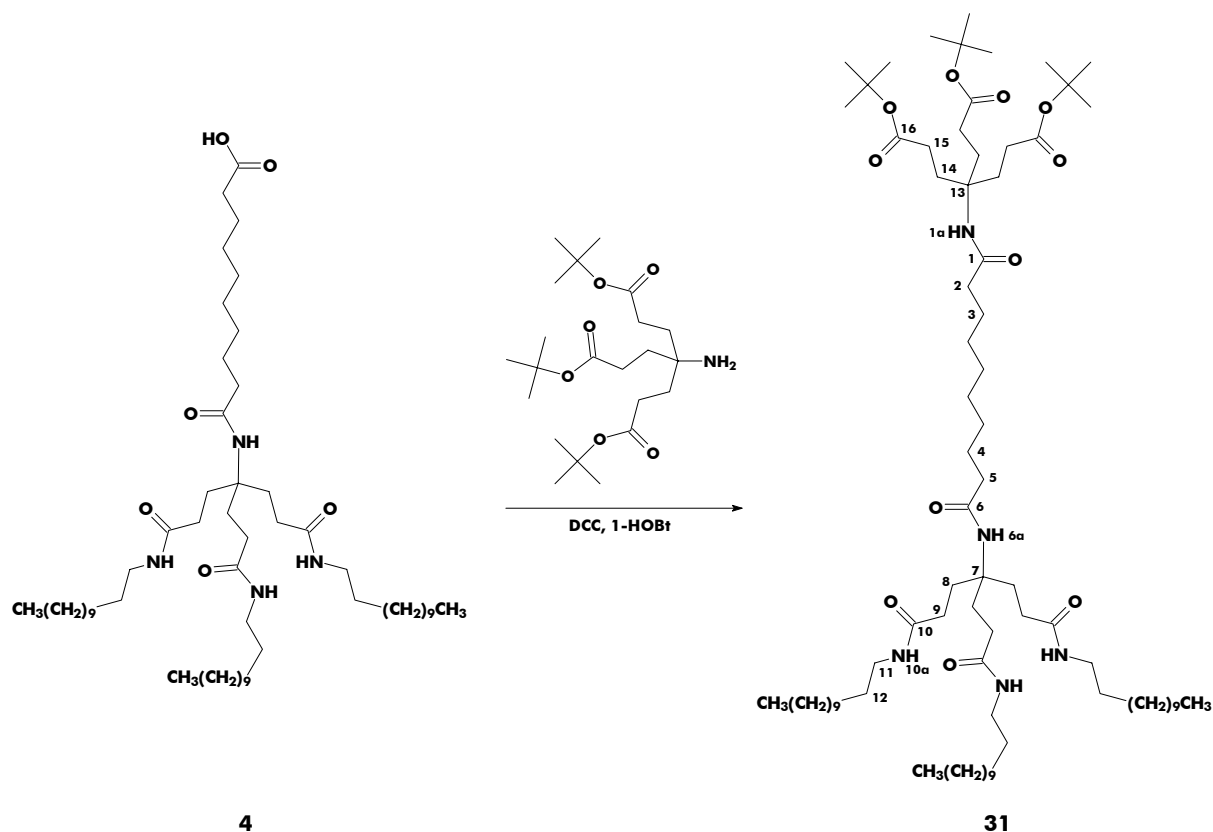
(MeOH-d₄, CDCl₃): δ = 14.39 (CH₃); 23.39; 27.71; 30.01; 30.10; 30.34; 30.43; 31.22; 31.75; 32.69 (CH₂); 40.37 (C-10); 59.07 und 59.51 (C-6, C-13); 128.09 und 128.15 (C-2, C-3); 138.49 und 138.65 (C-1, C-4); 168.66 und 168.68 (C-5, C-12); 175.20 (C-9); 176.77 (C-16)

IR (KBr): cm⁻¹: 3307 (br, ν_{N-H}, (trans)); 2957 (m, ν_{as}CH₃); 2924 (s, ν_{as}CH₂); 2851 (s, ν_sCH₂); 1710 (s, νC=O, Carbonsäure); 1641 (s, νC=O, Amid I); 1540 (s, δ_{N-H}, Amid II); 1466 (m, δ_sCH₂, δ_{as}CH₃); 1376 (w, δ_sCH₃); 1291 (br, νC-O (dimer)); 866 (w, γ_{C_{ar}-H}, (oop)); 721 (w, δCH₂ rocking, -(CH₂)_n- (n>6), Amid V)

Molmasse:	$C_{82}H_{147}N_5O_{11}$	Ber.: 1379.1 g/mol
		Gef.: 1379.2 $[M+H]^+$ (ESI-TOF, pos.);
		1401.2 $[M+Na]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$C_{82}H_{147}N_5O_{11}$	Ber.: C 71.42 % H 10.74 % N 5.08 %
		Gef.: C 71.33 % H 10.83 % N 5.19 %

7.4.2 Zielverbindung mit flexibler Spacereinheit

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-tert.-butyloxycarbonyl-ethyl)-methyl] dodecansäurediamid (**31**)

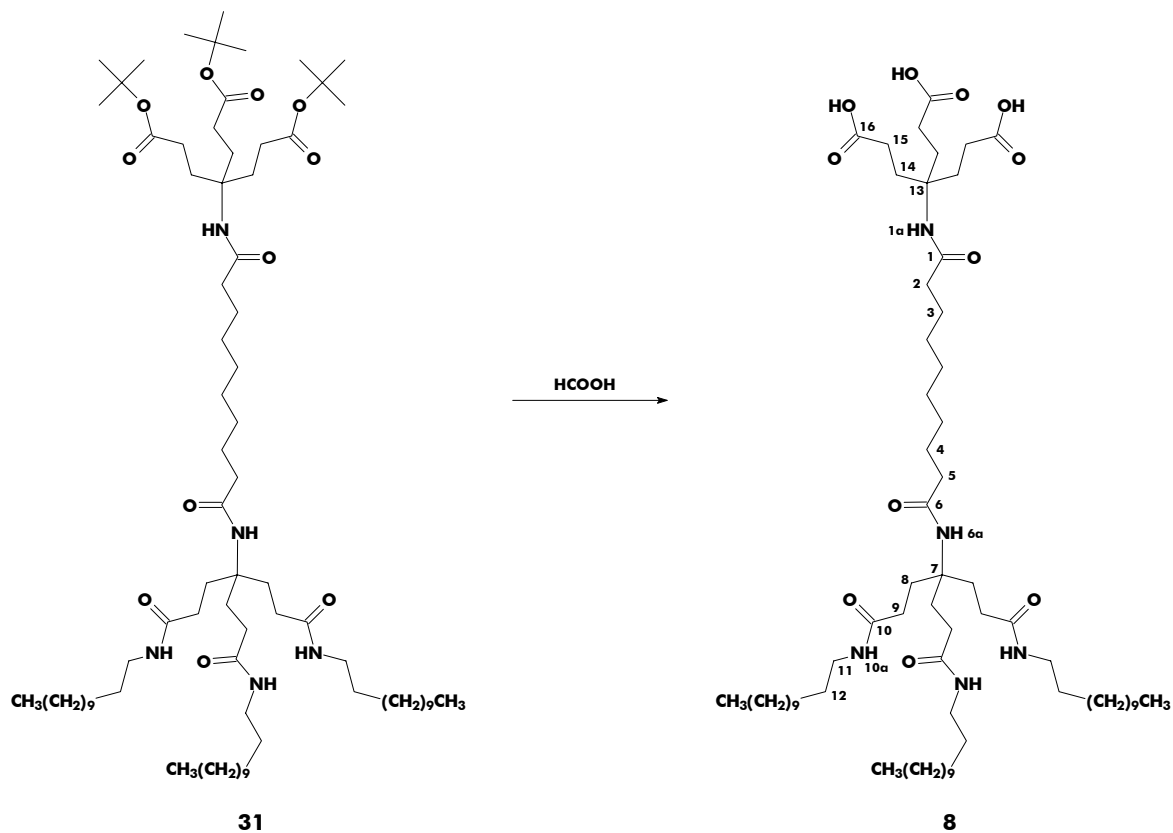


Ansatz: 1.7 g (1.82 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(carboxynonanoylamino)-methantriyl]-trispropanamid (**4**)
 0.38 g (1.82 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 0.25 g (1.82 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 0.76 g (1.82 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 75 ml THF abs.

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird wiederholt säulenchromatographisch an SiO_2 gereinigt. Als Eluens findet ein Gemisch aus CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) Anwendung. Abschließend wird das Produkt mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute:	1.84 g (76 %)
Fp:	59 – 62 °C
^1H -NMR (CDCl_3):	δ = 0.81 (t, 9H, CH_3); 1.19 (s, 62H, CH_2); 1.36 (m, 33H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H-12); 1.49 (m, 4H, H-3, H-4); 1.91; 2.04 und 2.14 (m, 28H, H-2, H-5, H-8, H-9, H-14, H-15); 3.09 (m, 6H, H-11); 6.24 (s, 1H, H-1a); 6.83 (t, 3H, H-10a); 7.37 (s, 1H, H-6a)
^{13}C -NMR (CDCl_3):	δ = 13.98 (CH_3); 22.69; 25.70; 25.87; 27.11; 29.01; 29.07; 29.37; 29.44; 29.68; 29.91; 29.99; 30.92; 31.46; 31.93 (CH_2); 28.10 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 37.28 und 37.36 (C-2, C-5); 39.77 (C-11); 57.25 und 57.94 (C-7, C-13); 80.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 172.87; 172.95; 173.46 und 173.64 (C-1, C-6, C-10, C-16)
IR (KBr):	cm^{-1} : 3296 (br, $\nu\text{N-H}$, (trans)); 2958 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2924 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2851 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1732 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester); 1641 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1547 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1466 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1391 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1365 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1154 (s, $\nu\text{C-C-O}$); 722 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)
Molmasse:	$\text{C}_{78}\text{H}_{147}\text{N}_5\text{O}_{11}$ Ber.: 1331.05 g/mol Gef.: 1353.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{78}\text{H}_{147}\text{N}_5\text{O}_{11}$ Ber.: C 70.39 % H 11.13 % N 5.26 % Gef.: C 70.22 % H 11.10 % N 4.96 %

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-[tris-(2-carboxyethyl)-methyl]dodecan-säurediamid (**8**)



1.4 g (1.05 mmol) **31** werden in 20 ml Ameisensäure gelöst und 4 d bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO_2 . Als Eluens findet ein Gemisch aus CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) Anwendung. Das erhaltene Rohprodukt wird daraufhin erneut säulenchromatographisch an Sephadex LH-20 mit Methanol als Elutionsmittel gereinigt und im Anschluss daran mit n-Pentan ausgerührt. In der Kälte kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute: 0.85 g (70%)

Schmelzbereich: 103 – 115 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.87 (t, 9H, CH_3); 1.25 (s, 62H, CH_2); 1.44 (m, 6H, H-12); 1.52 (m, 4H, H-3, H-4); 2.05; 2.13 und 2.34 (m, 28H, H-2, H-5, H-8, H-9, H-14, H-15); 3.19 (m, 6H, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.12 (CH_3); 22.71; 25.99; 27.11; 28.71; 29.18; 29.40; 29.71; 31.36; 31.95 (CH_2); 36.72 (C-2, C-5); 40.42 (C-11); 58.06 und 58.47 (C-7, C-13); 174.89 (C-10); 175.66 (C-1, C-6); 176.52 (C-16)

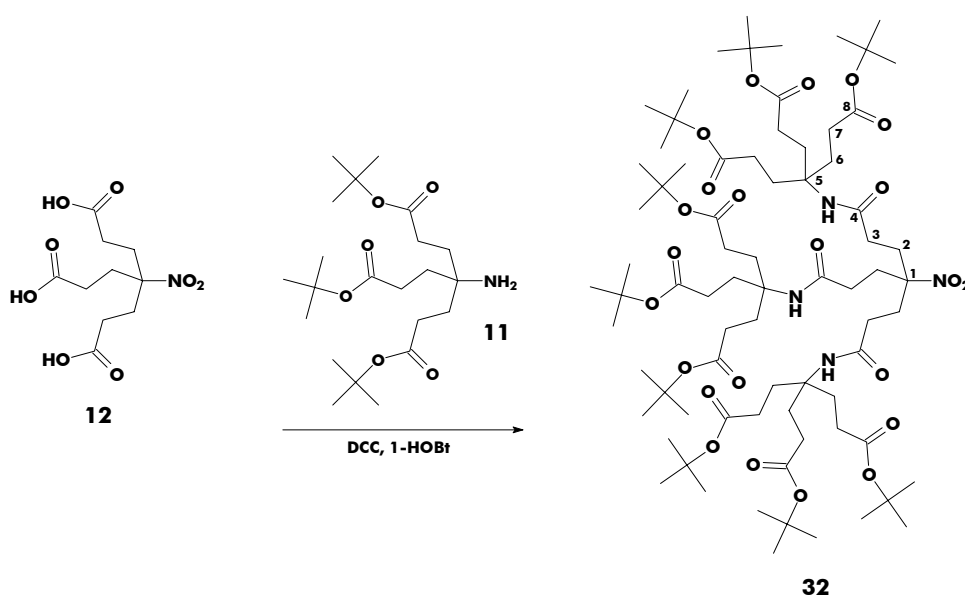
IR (KBr): cm^{-1} : 3312 (br, $\nu_{\text{N-H}}$, (trans)); 2957 (m, ν_{asCH_3}); 2924 (s, ν_{asCH_2}); 2851 (s, ν_{sCH_2}); 1711 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Carbonsäure); 1648 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amid I); 1548 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, Amid II); 1458 (m, δ_{sCH_2} , δ_{asCH_3}); 1374 (w, δ_{sCH_3}); 1301 (br, $\nu_{\text{C-O}}$ (dimer)); 722 (w, δ_{CH_2} rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 6$), Amid V)

Molmasse:	$C_{66}H_{123}N_5O_{11}$	Ber.: 1162.73 g/mol
		Gef.: 1184.9 [M+Na] ⁺ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$C_{66}H_{123}N_5O_{11} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	Ber.: C 66.63 % H 10.67 % N 5.89 %
		Gef.: C 66.75 % H 10.46 % N 5.87 %

7.5 Synthese der bidendritischen Amphiphile in der 2. Generation

7.5.1 Vorstufen – Synthese der Dendren

N,N',N''-Tris-{tris-[2-(tert.-butoxycarbonyl)-ethyl]-methyl}-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**32**)



Ansatz¹⁸: 2.5 g (9 mmol) 3,3',3''-(1-Nitromethantriyl)trispropansäure (**12**)
 5.6 g (27.1 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 1.2 g (9.1 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 11.2 g (27 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 100 ml THF abs.

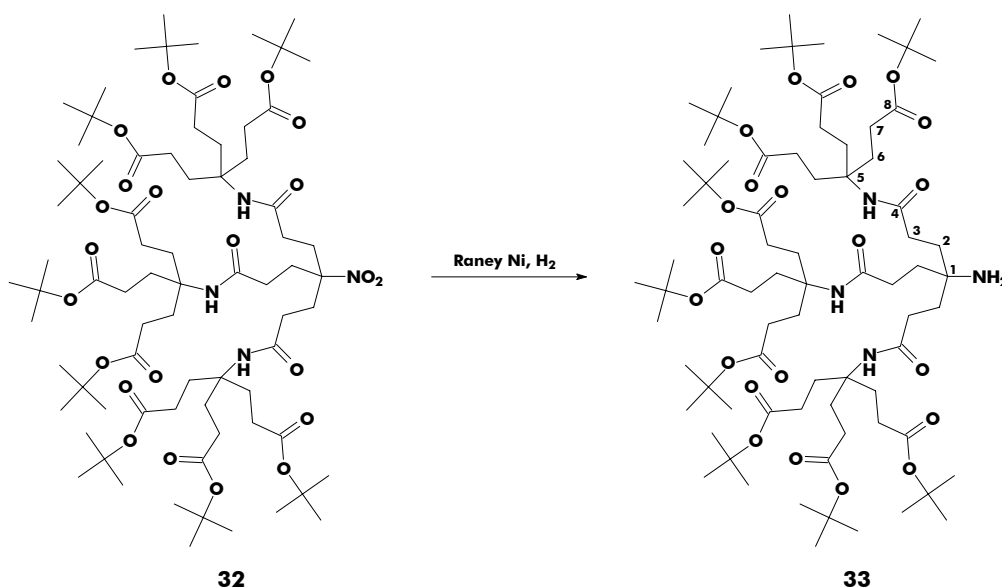
Die Präparation erfolgt auf der Grundlage der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Daraufhin wird die Reaktionsmischung 6 d bei RT unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Abtrennung des entstandenen Niederschlags. Anschließend wird das Lösungsmittel i.

¹⁸ C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1857.

Vak. entfernt, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Filtrat zweimal mit je 25 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit je 25 ml destilliertem Wasser und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung der Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des erhaltenen Rohproduktes erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO_2 mit einem Gemisch aus CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (4:1) als Elutionsmittel. Abschließend wird das ölige Produkt mit n-Pentan ausgerührt und in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

Ausbeute:	6.8 g (51 %)
Schmelzbereich:	176 – 181 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	$\delta = 1.44$ (s, 81H, CH_3); 1.96; 2.12 und 2.20 (m, 48H, CH_2); 6.08 (s, 3H, CONH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	$\delta = 28.06$ (CH_3); 29.79 und 29.97 (C-6, C-7); 31.27 und 31.32 (C-2, C-3); 57.63 (C-5); 80.62 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 92.58 (C-1); 170.32 (C-4); 172.72 (C-8)
IR (KBr):	cm^{-1} : 2976 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2929 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 1729 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester); 1680 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1538 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II, $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$); 1455 (m, $\delta_s\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1392 (m, $\delta_s\text{CH}_3$); 1366 (s, $\delta_s\text{CH}_3$); 1156 (s, $\nu\text{C-C-O}$)
Molmasse:	$\text{C}_{76}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_{23}$ Ber.: 1469.89 g/mol Gef.: 1469.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-TOF, pos.); 1491.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{76}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_{23}$ Ber.: C 62.10 % H 9.05 % N 3.81 % Gef.: C 61.83 % H 8.96 % N 3.77 %

N,N',N''-Tris-{tris-[2-(tert.-butyloxycarbonyl)-ethyl]-methyl}-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-tris-propanamid (**33**)



Ansatz: 1.0 g (0.68 mmol) N,N',N''-Tris-{tris-[2-(tert.-butyloxycarbonyl)-ethyl]-methyl}-3,3',3''-(1-nitromethantriyl)-trispropanamid (**32**)
200 ml Toluol abs.

Katalysator: 9.0 g Raney-Nickel-Legierung, 150 ml 10%ige NaOH

Parameter: $p_{H_2} = 0.35 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Die Reinigung erfolgt durch Ausrühren aus Pentan und lieferte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 0.7 g (71 %)

Fp: 186 – 190 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 81H, CH_3); 1.95; 2.12 und 2.21 (m, 48H, CH_2); 6.10 (s, 3H, CONH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.98$ (CH_3); 29.71 und 29.87 (C-6, C-7); 31.18 und 31.24 (C-2, C-3); 57.55 (C-1, C-5); 80.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 170.24 (C-4); 172.65 (C-8)

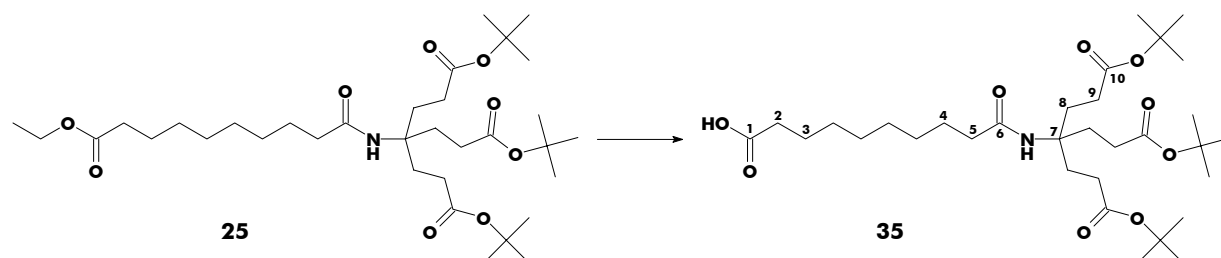
IR (KBr): cm^{-1} : 3374 (br, νNH , (trans), Amin); 2975 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2934 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2882 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1729 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester); 1680 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1536 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1456 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1390 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1367 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1155 (s, $\nu\text{C-C-O}$)

Molmasse: $\text{C}_{76}\text{H}_{134}\text{N}_4\text{O}_{21}$ Ber.: 1439.91 g/mol
Gef.: 1439.9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ESI-TOF, pos.);
1461.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{76}\text{H}_{134}\text{N}_4\text{O}_{21}$ Ber.: C 63.40 % H 9.38 % N 3.89 %
Gef.: C 63.59 % H 9.17 % N 3.98 %

7.5.2 Vorstufen – Synthese der Ankergruppen

Tri-tert.-butyl-3,3',3''-[N-(carboxynonanoylamino)-methantriyl]trispropanoat (**35**)

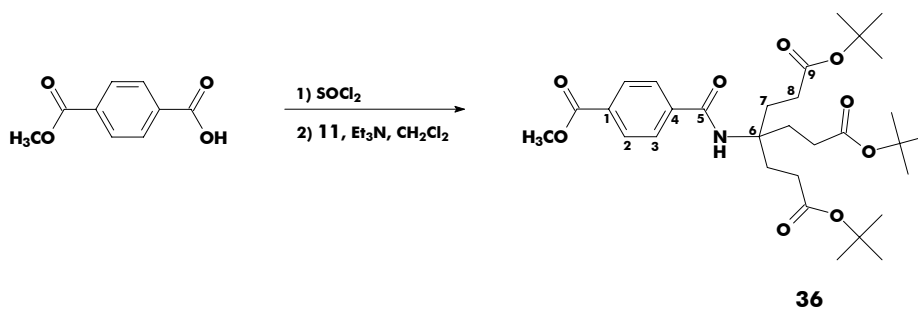


Eine Lösung von 5.16 g (8.2 mmol) **25** in 15 ml Methanol wird mit 15 ml 1 N Natriumhydroxid-lösung versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Abkühlung auf RT. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger wässriger Zitronensäure angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt

säulenchromatographisch an SiO_2 mit Toluol/Essigsäureethylester/iso-Propanol als Eluens im Verhältnis 6:2:0.5.

Ausbeute:	0.15 g (3 %)
Fp:	82 – 85 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.32 (m, 8H, CH_2 -Kette); 1.44 (s, 27H, CH_3); 1.59 (m, 4H, H-3, H-4); 1.98 (t, 6H, H-8); 2.11 (m, 2H, H-5); 2.21 (t, 6H, H-9); 2.35 (m, 2H, H-2); 5.88 (s, 1H, CONH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 24.53; 25.63; 28.78; 28.94; 29.89 und 30.09 (CH_2 -Kette, C-8, C-9); 28.08 (CH_3); 33.58 und 37.53 (C-2, C-5); 57.34 (C-7); 80.73 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 172.72 (C-6); 173.08 (C-10); 177.02 (C-1)
IR (KBr):	cm^{-1} : 2976 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2934 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2857 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1731 (s, br, $\nu\text{C}=\text{O}$, tert.-Butylester, Signal verdeckt, $\nu\text{C}=\text{O}$, Carbonsäure); 1648 (s, $\nu\text{C}=\text{O}$, Amid I); 1543 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1458 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1392 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1368 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1156 (s, $\nu\text{C-C-O}$); 955 [w, $\delta\text{O-H}\cdots\text{O}$ (dimer, o.o.p.)]; 726 [w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>6$)]
Molmasse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{NO}_9$ Ber.: 599.81 g/mol
Elementaranalyse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{NO}_9$ Ber.: C 64.08 % H 9.58 % N 2.34 % Gef.: C 64.16 % H 9.59 % N 2.32 %

Tri-tert.-butyl-3,3',3''-[N-(4-methoxycarbonylphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanoat (**36**)



Ansatz: 2.0 g (11 mmol) Terephthalsäuremonomethylester
 60 ml Thionylchlorid
 4.57 g (11 mmol) Tri-tert.-butyl-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)trispropanoat (**11**)
 5 ml Triethylamin
 200 ml CH_2Cl_2 abs.

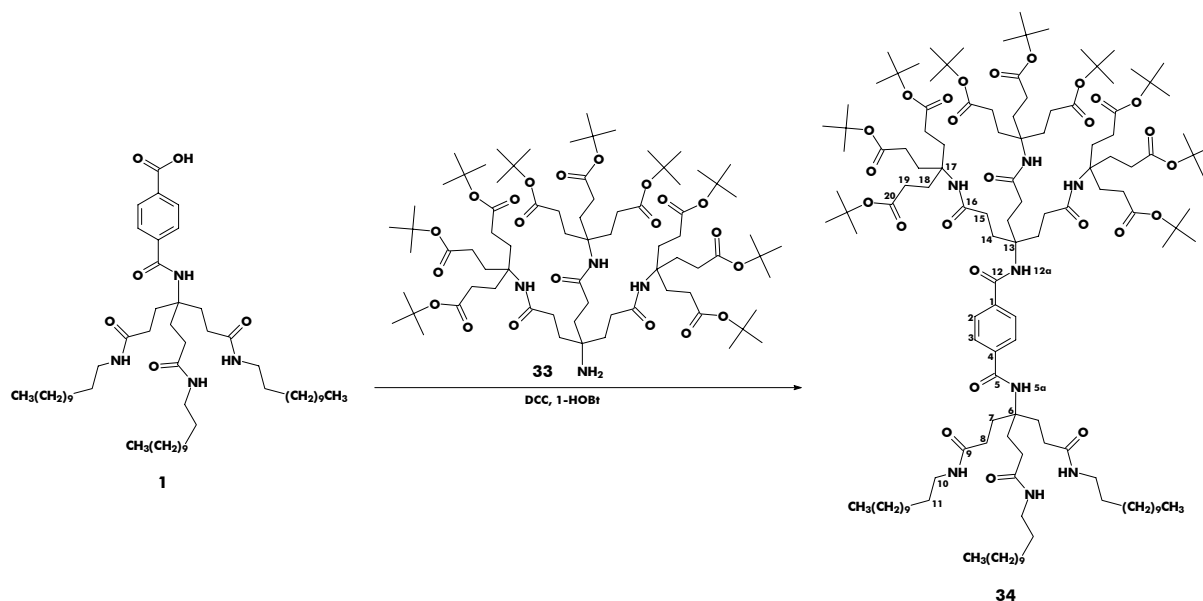
Die Darstellung basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2 /Essigsäureethylester (1:1) als Eluens gereinigt und

im Anschluss mit n-Pentan ausgerührt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers aus.

Ausbeute:	4.7 g (74 %)
Fp:	152 – 153 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.45 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.14 und 2.32 (t, 12H, H-7, H-8); 3.94 (s, 3H, O- CH_3); 7.86 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz); 8.07 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 28.04 (CH_3); 29.94 und 30.26 (C-7, C-8); 52.26 (O- CH_3); 58.04 (C-6); 80.85 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 127.03 (C-3); 129.61 (C-2); 132.41 (C-1); 139.05 (C-4); 165.79 und 166.37 (C-5, COOCH_3), 173.15 (C-9)
IR (KBr):	cm^{-1} : 2976 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2934 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2872 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$); 2857 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1733 (s, $\nu\text{C=O}$, tert.-Butylester und Methylester); 1644 (s, $\nu\text{C=O}$, Amid I); 1537 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1456 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1393 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1368 (s, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1279 (s, $\nu\text{C-C-O}$, Methylester); 1155 (s, $\nu\text{C-C-O}$, tert.-Butylester)
Molmasse:	$\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NO}_9$ Ber.: 577.72 g/mol Gef.: 600.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NO}_9$ Ber.: C 64.45 % H 8.20 % N 2.42 % Gef.: C 64.25 % H 8.25 % N 2.49 %

7.5.3 Zielverbindung mit starrer Spacereinheit

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-{N,N',N''-tris-[tris-(2-tert.-butyloxycarbonyl-ethyl)-methyl]-(aminocarbonyl-ethyl)-methyl}terephthaldiamid (**34**)

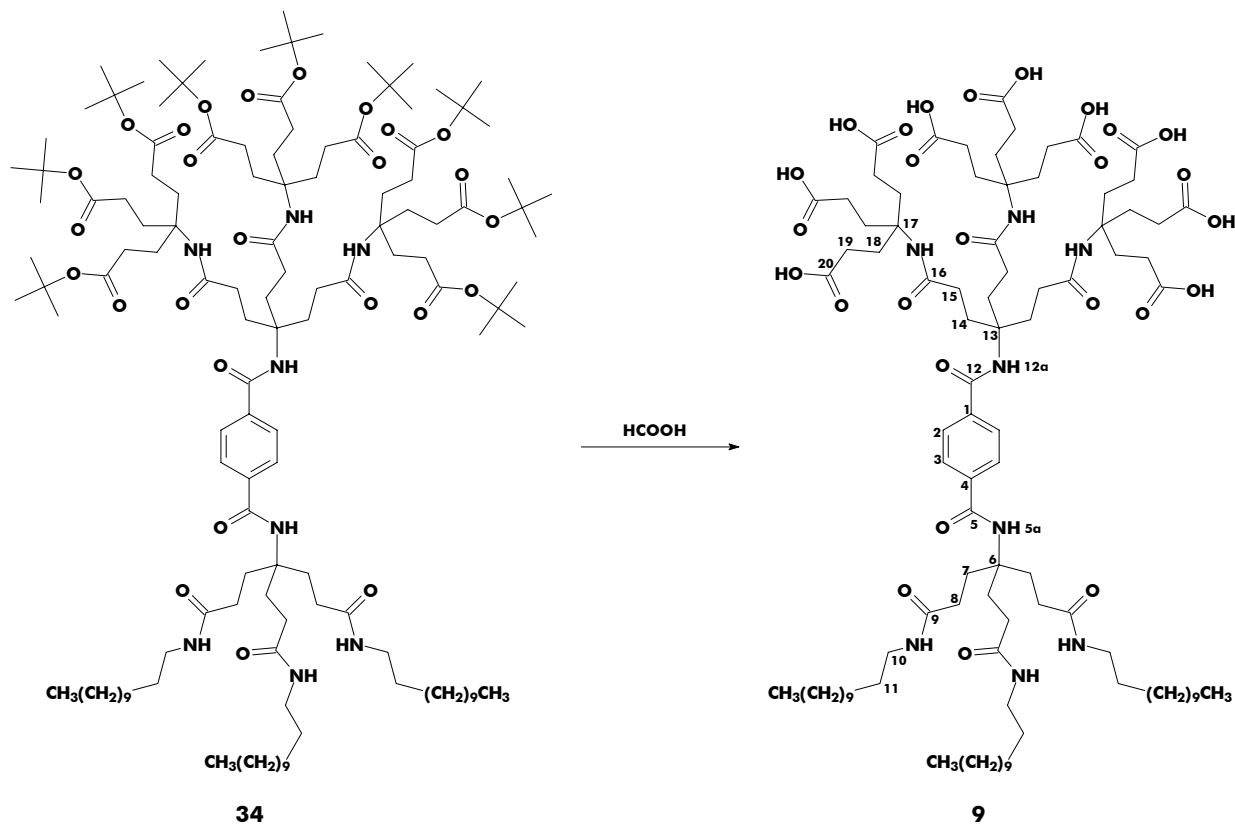


Ansatz: 0.75 g (8.4 mmol) N,N',N''-Tridodecyl-3,3',3''-[N-(4-carboxyphenyl-carbonylamino)-methantriyl]-trispropanamid (**1**)
 0.17 g (8.4 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
 0.11 g (8.4 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol
 1.21 g (8.4 mmol) N,N',N''-Tris-{tris-[2-(tert.-butyloxycarbonyl)-ethyl]-methyl}-3,3',3''-(1-aminomethantriyl)-trispropanamid (**33**)
 100 ml CHCl₃ abs.

Die Präparation basiert auf der allgemeinen Synthesevorschrift (3). Die Reinigung erfolgt zunächst säulenchromatographisch an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (1:1) und nachfolgend mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) als Elutionsmittel. Das erhaltene Rohprodukt wird wiederholt säulenchromatographisch an SiO₂ gereinigt. Als Eluens findet ein Gemisch aus CH₂Cl₂/Essigsäureethylester/Methanol (7:2:1) Anwendung. Abschließend wird das Produkt mit n-Pentan ausgerührt und die Verbindung in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 1,43 g (73 %)
 Fp: 55 – 58 °C
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (t, 9H, CH₃); 1.25 (s, 54H, CH₂); 1.44 (s, 87H, C(CH₃)₃, H-11); 1.95; 2.06; 2.19 und 2.28 (m, 60H, H-7, H-8, H-14, H-15, H-18, H-19); 3.20 (q, 6H, H-10); 6.00 (t, 3H, NHCH₂); 6.10 (s, 1H, H-16a); 7.41 (s, 1H, H-5a); 7.86 (d, 2H, H-3, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 7.98 (d, 2H, H-2, ³J_{HH} = 8.4 Hz); 8.72 (s, 1H, H-12a)
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.07 (CH₃); 22.65; 26.96; 29.32; 29.55; 29.61; 29.81; 29.94; 31.19; 31.53; 31.74; 31.89 (CH₂); 28.07 (C(CH₃)₃); 39.76 (C-10); 57.56 (C-17); 58.13 und 58.68 (C-6, C-13); 80.61 (C(CH₃)₃); 127.16 und 127.46 (C-2, C-3); 137.25 und 137.37 (C-1, C-4); 166.17 und 166.48 (C-5, C-12); 172.65 (C-20); 172.88 und 172.93 (C-9, C-16)
 IR (KBr): cm⁻¹: 2975 (m, ν_{as}CH₃); 2929 (s, ν_{as}CH₂); 2856 (m, ν_sCH₂); 1734 (s, νC=O, tert.-Butylester); 1648 (s, νC=O, Amid I); 1539 (s, δN-H, Amid II); 1458 (m, δ_sCH₂, δ_{as}CH₃); 1393 (m, δ_sCH₃); 1368 (s, δ_sCH₃); 1154 (s, νC-C-O); 721 (w, δCH₂ rocking, -(CH₂)_n- (n > 6), Amid V)
 Molmasse: C₁₃₀H₂₂₈N₈O₂₆ Ber.: 2319.28 g/mol
 Gef.: 2340.9 [M+Na]⁺ (ESI-TOF, pos.)
 Elementaranalyse: C₁₃₀H₂₂₈N₈O₂₆ Ber.: C 67.32 % H 9.91 % N 4.83 %
 Gef.: C 67.10 % H 9.71 % N 4.85 %

N-[Tris-(2-dodecylaminocarbonyl-ethyl)-methyl]-N'-{N,N',N''-tris-[tris-(2-carboxyethyl)-methyl]-(aminocarbonyl-ethyl)-methyl}terephthaldiamid (**9**)



0.95 g (0.41 mmol) **34** werden in 10 ml Ameisensäure gelöst und anschließend 4 d bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Die Verbindung wird nach Ausrühren aus n-Pentan in Form eines elfenbeinfarbenen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 0.62 g (84 %)

Schmelzbereich: 100 – 118 °C

$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4): δ = 0.89 (t, 9H, CH_3); 1.28 (s, 54H, CH_2); 1.49 (m, 6H, H-11); 2.02; 2.14 und 2.25 (m, 60H, H-7, H-8, H-14, H-15, H-18, H-19); 3.14 (m, 6H, H-10); 7.85 (d, 2H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz); 7.92 (d, 2H, H-2, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH- d_4): δ = 14.44 (CH_3); 23.73; 28.03; 29.30; 30.38; 30.45; 30.59; 30.73; 31.44; 31.91; 31.98; 32.11; 33.07 (CH_2); 40.58 (C-10); 58.67 (C-17); 59.77 und 59.99 (C-6, C-13); 128.58 (C-2, C-3); 138.96 und 139.17 (C-1, C-4); 169.11 und 169.53 (C-5, C-12); 175.63 und 175.72 (C-9, C-16); 177.08 (C-20)

IR (KBr):	cm^{-1} : 2957 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); 2929 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); 2856 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$); 1713 (s, $\nu\text{C}=\text{O}$, Carbonsäure); 1637 (s, $\nu\text{C}=\text{O}$, Amid I); 1542 (s, $\delta\text{N-H}$, Amid II); 1457 (m, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$); 1383 (w, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$); 1193 (br, $\nu\text{C-O}$ (dimer)); 724 (w, δCH_2 rocking, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n>6$), Amid V)		
Molmasse:	$\text{C}_{94}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{O}_{26}$	Ber.: 1814.31 g/mol	
		Gef.: 1836.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ESI-TOF, pos.)	
Elementaranalyse:	$\text{C}_{94}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{O}_{26} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.: C 61.02 % H 8.72 % N 6.06 %	
		Gef.: C 61.13 % H 8.69 % N 6.24 %	

8 Publikationen

Zeitschriftenbeiträge

- P. U. Müller, C. C. Akpo, K. W. Stöckelhuber, E. Weber, Adv. Colloid Interface Sci. **2005**, 114-115, 291 – 302.
- P. U. Müller, C. C. Akpo, E. Weber, Abschlussbericht zum Sonderforschungsbereich 285; Eds.: K. Husemann, K. Graichen, Shaker Verlag, Aachen, **2004**, S. 273 – 302.

Vorträge

- C. Akpo, „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik“, Klausurtagung des SFB 285, Rathen, 13.-15.03.2002
- C. Akpo, „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik“, Herbstschule des SFB 285, Weissig, 05.-07.03.2003
- C. Akpo, „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik“, Klausurtagung des SFB 285, Krippen, 01.-02.04.2004

Posterpräsentationen

- C. Ziegert, E. Weber, „Bidendritische Molekülstrukturen mit spezifischen Ankergruppen zur maßgeschneiderten Haftvermittlung“, Workshop zur Projekt- und Partnerfindung, „Haftung – Enthftung in technischen Systemen“, Frankfurt, 09.-10.05.2000
- C. Akpo, E. Weber, „Bidendritische Amphiphile – Potenzielle Sammlerstrukturen für die Flotation“, Kolloquium des Sonderforschungsbereiches 258, TU Bergakademie Freiberg, 27.-29.09.2001
- C. Akpo, E. Weber, „Neuartige Amphiphile mit dendritischem Molekülaufbau“, 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Waschmittelchemie und 11. Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft e. V., „Strukturierte Oberflächen: Wasch- und Reinigungsprozesse im Blickpunkt neuer Materialien“, Würzburg, 08.-09.04.2002
- C. Akpo, E. Weber, „Neuartige Amphiphile mit dendritischem Molekülaufbau“, Abschlusskolloquium des Sonderforschungsbereiches 258, TU Bergakademie Freiberg, 22.-24.11.2004

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Claudia Constance Akpo, geb. Ziegert
Dammstr. 44
09599 Freiberg
geb. am 08. Dezember 1973 in Leipzig
verheiratet

Schulbildung:

09/1980 – 07/1990	Polytechnische Oberschule „Bruno Kühn“ in Leipzig
09/1990 – 07/1992	Erweiterte Oberschule „Friedrich List“ in Leipzig
07/1992	Erlangung der Hochschulreife (Abitur)

Studium:

10/1992 – 02/1999	Studium an der TU Bergakademie Freiberg, Fachrichtung Chemie
03/1998	Diplomprüfung
04/1998 – 02/1999	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der TU BA Freiberg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Weber, Thema: „Neue anionische Tenside mit bi-dendritischem Struktur-aufbau“
02/1999	Verteidigung der Diplomarbeit und Erlangung des Diploms
03/2000 – 06/2005	Anfertigung der Dissertation am Institut für Organische Chemie der TU BA Freiberg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Weber, Thema: „Neuartige anionische und selbst-assemblierbare Tenside mit dendritischem Molekülaufbau“

Berufliche Tätigkeit:

seit 03/1999	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der TU BA Freiberg mit den Hauptaufgaben: • Koordination, konzeptionelle Entwicklung und Realisierung spezieller Sektoren des Teilprojektes C3 „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Partikeltechnologie“ im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 285, • Präsentation der erzielten Resultate und anvisierten Ziele, • Leitung von Praktika und Seminaren, • Betreuung von Diplom- und Studienarbeiten.
--------------	--

Danksagung

Während der Mond vergnügt am Firmament blinzelt, huscht leise ein strahlendes Lächeln zwischen den dendritisch verzweigten Baumwipfeln des Zauberwaldes der Phantasie hindurch, verweilt für eine klitzekleine Sekunde auf der Lichtung des Verborgenen und lauscht aufmerksam dem Flüstern des Windes. Plötzlich tropfen vom Horizont des Alltäglichen kunterbunt schimmernde Fünkchen, die vom Wind getragen, in die Atmosphäre des Gedankenexpresses herüber wehen und für einen kostbaren Augenblick den hartnäckig anhaftenden Stressbären verscheuchen, den Blick mit Freude umhüllen, ihn einfach auf die kleinen unbeschreiblichen Dinge des Lebens lenken.

Während seiner Reise durch die unendlichen Weiten des faszinierend Unbekannten begegnete der Gedankenexpress, inmitten aller Oberflächlichkeiten, zuweilen ganz besonderen Menschen, die für einen Moment auf ihn aufsprangen, ihn durch das verwirrende Labyrinth begleiteten, Weichen stellten, Blickrichtungen veränderten und partiell das Streckennetz prägten.

Für die Möglichkeit in die vielfältigen Welten der Wissenschaften eintauchen zu dürfen, danke ich ganz besonders Herrn Prof. Dr. E. Weber. Sein entgegengebrachtes Vertrauen und die unterstützenden Vorwärtsschübe sowie seine geduldige Motivation die favorisierten Strecken nicht aus den Augen zu verlieren, trugen dazu bei, dass der Gedankenexpress nicht in den Rückwärtsgang schaltete und mit dem klaren Blick eines Maulwurfes den Horizont entdeckte, sondern voller Schwung unsichtbare Mauern durchbrach und sternenförmig Tunnelsysteme erforschte.

Gelegentlich nahm sich der Lokführer die Freiheit außerhalb des genormten Bahnsteiges anzuhalten, um einen wundervollen Sonnenstrahl, in dem sich alle Farben des Himmels spiegeln, zu bewundern. Dabei traf er auf ein ganz besonderes Lächeln, das zukünftig bedauerlicherweise nur noch aus der Ferne zu entdecken ist. In diesem Zusammenhang danke ich Herrn Prof. B. Thomas für die unzähligen humorvollen Augenblicke, vielfältigen Gespräche und die freundliche Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Frau Prof. B. Voit für die Freundlichkeit diese Arbeit zu begutachten.

Gerade in hektischen Momenten, in denen unser Blick viel zu oft an Fassaden hängen bleibt, unsere Augen nur das Nebensächliche wahrnehmen und sich das Wesentliche im Nebel versteckt, ist ein freundliches Lächeln einzigartig und ein lieber, aufbauender Blick etwas ganz Besonderes. Aus diesem Grund danke ich Birgitt Wandke für ihre unbeschreiblich tatkräftige Unterstützung und ihr inspirierendes Lächeln, das den Gedankenexpress auf seiner Spirale vorwärts trieb. Diese unbeschreiblichen Momente eroberten sich im Gepäckwagen der Erinnerungen einen festen Platz und brauchen nicht die Gefahr fürchten, als Ballast abgeworfen zu werden.

Darüber hinaus möchte ich nicht versäumen C. Pöschmann für ihre unendliche Geduld bei der Aufnahme diverser NMR-Spektren und B. Süßner für die freundliche Zusammenarbeit meinen Dank auszusprechen.

Während der intensiven Gedankenreise durch die verrückte Welt der Buchstaben, schummelte sich oft ein freches Lächeln, mit einer unheimlich anregenden und einem Hauch Inspiration versehenen Tasse Kaffee, in meine Sphären, schubste mich fröhlich aus dem Fachbüchersumpf in Richtung Sonnenterrasse und versuchte mir zu vermitteln, dass die wahre Lebensweisheit in dem Genuss des Alltäglichen liegt. Für die wundervollen, schönen, glücklichen, traurigen, nachdenklichen sowie motivierenden Augenblicke möchte ich mich mit einem freudestrahlenden Lächeln bei „Onkel“ Rolf bedanken.

Zuweilen sind lächelnde Wellen in der Lage konstruktiv zu interferieren und schaukelten den Gedankenexpress über selbst kreierte Brücken in die Ferne. Dort traf er auf Menschen, die ihn unkompliziert, voller Geduld in die vielfältigen Geheimnisse der LB-Techniken einweihen und freundlich integrierten. Insbesondere Herrn Dr. J. Reiche von der Universität Potsdam und Herrn Dr. U. Oertel vom IPF Dresden möchte ich an dieser Stelle für die Nutzungsmöglichkeit des Reinraumequipments danken sowie für die wertvollen Erfahrungen und Eindrücke die ich sammeln durfte. Plötzlich spüre ich einen kitzelnden Hauch an meinem Ohr und vernehme aus greifbarer Nähe das unbeschwingte Lächeln von Frau B. Pilch. Mit ihrer lieben, verständnisvollen Art stand sie mir stets hilfreich mit Rat und Tat am IPF Dresden zur Seite und pustete mit ihrer Fröhlichkeit, insbesondere in den frühen Morgenstunden die Käfigatmosphäre kunterbunt. An diese schöne Zeit und die „Zucker-süßen“ Verführungen zu Weihnachten denke ich gern zurück. Darüber hinaus danke ich Frau H. Schaller vom IPF Dresden für die Bestimmung der Kontaktwinkel sowie Herrn B. Stiller von der Universität Potsdam für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen.

Im Laufe der Jahre verweilte der Gedankenexpress an unzähligen Orten, entdeckte in greifbarer Nähe und unerreichbarer Ferne Brücken der Freundschaft, erlebte glückliche Augenblicke voller Freude und genoss eine Welt, in der weder Mauern noch Türen existieren, nichts was einengt, gefangen hält, eine Welt, in der Zeit keine Rolle spielt und Wünsche sich ungeniert tummeln. Zu all den herum schwirrenden, einzigartigen Hummeln, zu all den unsichtbaren Geistern, die Spuren im Inneren des Gedankenexpresses hinterließen, fliegt in diesem Augenblick, umhüllt von einem strahlenden Lächeln, mein Dank. Insbesondere Angelika, Bernd, Ilse, Klaus, Steffi, Francis, Uta, Reinhard, Robert, Thorsten, Jürgen, Sylvia und Katrin umarme ich aus der Ferne.

Mit einem Rucksack voller Gefühle baumelt der Gedankenexpress, losgelöst von Raum und Zeit, weit über dem Boden des Alltäglichen und taucht in die familiäre Atmosphären ein. Meinen Eltern gebührt ein besonderes Danke. Es ist unglaublich schön, sich in die Hängematte ihres geduldigen Lächelns fallen lassen zu dürfen, ihre aufopferungsvolle, unterstützende Liebe zu spüren und gern erinnere ich mich an die vielen unvergesslichen Erlebnisse.

Trotz der perfekt kreierten Maske eines fleißigen Bienchens durchschaute Petra die geschickte Tarnung der ausgesprochen faulen Hummel und schubste den kleinen, mit hartnäckigen Varianten des Morgenmuffels behafteten, Faulpelz mit einem verschmitzten Blick zurück in die verrückte Welt der Buchstaben. Unermüdlich motivierte Sie dazu, weiße Seiten mit Kreativität zu besprühen sowie wirre Gedanken aus dem Kopf zu verscheuchen. An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich für die Rucksäcke voller Glücksmomente, ihre aufmunternden Worte und hilfreiche Unterstützung bedanken. Freundschaft ist in diesen hektischen Zeiten etwas Wundervolles und existiert unabhängig von Fassaden. Danke.

Langsam rollt der Gedankenexpress für einen Augenblick der Seelenruhe an einen unbekannten Ort, aber nicht ohne zuvor der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung innerhalb des Sonderforschungsbereiches 285 zu danken.

Jeder Schwierigkeit entweicht man
durch das hübsche Wort „vielleicht“.

Wilhelm Busch