

Synthese und Aggregationsverhalten amphiphiler Calix[4]arene

Inauguraldissertation

zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Michael Strobel
aus Wehr/Deutschland

Basel, 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von

Prof. Dr. Wolfgang Meier

und

Prof. Dr. Georg Gescheidt

Basel, den 19. Oktober 2004

Prof. Dr. Jakob Wirz
Dekan

Danke

Bei Prof. Dr. Wolfgang Meier bedanke ich mich dafür, dass ich diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte.

Bei Prof. Dr. Georg Gescheidt bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats.

Mein ganz besonderer Dank gilt Corinne Vebert für ihre Hilfe bei der Korrektur und ihre Einführung in die Lichtstreuung. Ohne ihren Beistand in den Tiefs wäre diese Arbeit vielleicht nie vollendet worden.

Herrn Prof. Dr. Hans-Friedrich Eicke danke ich für die persönliche Unterstützung und seine stete Diskussionsbereitschaft in physikalisch-chemischen Fragen.

Urs Buser danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und die interessanten Unterhaltungen über Computer- und Lebensfragen.

Danke auch an Holger Hammerich, der immer mit Rat und Tat zur Stelle war.

Thomas Haefele und Daniel Streich haben mir durch ihre freundliche und unkonventionelle Art den Aufenthalt an diesem Institut erleichtert.

Für das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei der „Bürobesatzung“ Katarzyna Kita-Tokarczyk, Sandrine Poux, Chantal Schmitt, Diana Sebök und Ekaterina Rakhmatullina bedanken.

Für das Korrekturlesen des Manuskripts bedanke ich mich bei Markus Schwörer.

Ich danke meinen Eltern, dass sie mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

Danke auch an die, die hier nicht namentlich genannten sind und mich während dieser Zeit unterstützt haben.

„It is not enough that you should understand about applied science in order that your work may increase man's blessings. Concern for the man himself and his fate must always form the chief interest of all technical endeavors; concern for the great unresolved problems of the organization of labor and the distribution of goods in order that the creations of our mind shall be a blessing and not a curse to mankind. Never forget this in the midst of your diagrams and equations“

Albert Einstein

„If the doors of perception were cleansed every thing would appear to man as it is infinite. For man has closed himself up, till he sees all things thro' narrow chinks of his cavern.“

William Blake, "The Marriage of Heaven and Hell"

Diese Arbeit wurde mit OpenOffice erstellt, damit sie nicht mit Microsoft Word geschrieben werden musste.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Calixarene.....	1
1.2 Motivation und Aufgabenstellung.....	3
2 Theorie	4
2.1 Zur Synthese der Calixarene.....	4
2.1.1 Einstufen-Synthese.....	4
2.1.1.1 Zum Mechanismus der baseninduzierten Kondensation	4
2.1.2 Mehrstufensynthesen.....	6
2.1.3 Konformere.....	6
2.1.4 Modifikation der Calix[4]arene.....	7
2.2 Amphiphile Calixarene.....	8
2.2.1 Calix[6]aren bildet vesikuläre Membranen.....	9
2.2.2 Calix[n]arene mit kurzen Alkylketten.....	10
2.2.3 Feste Lipid-Nanopartikel (SLN).....	12
2.2.4 Langkettige Calixresorcarene.....	13
2.2.5 Flüssigkristalline Calixarene.....	14
2.3 Selbstorganisation von Amphiphilen.....	16
2.4 Langmuirsche Isotherme.....	18
2.5 Oberflächenpotential.....	20
2.6 Brewsterwinkel Mikroskopie.....	23
2.7 Röntgenbeugung.....	24
2.8 Lichtstreuung.....	26
2.8.1 Statische Lichtstreuung.....	26
2.8.1.1 Zimm-Auftragung.....	29
2.8.2 Dynamische Lichtstreuung.....	30
2.8.3 Kumulantenanalyse.....	32
2.8.4 Kohlrausch-Williams-Watts-Methode.....	33
2.8.5 Inverse Laplace-Transformation (CONTIN).....	34
3 Resultate und Diskussion	35
3.1 Synthesen.....	35

3.1.1	Synthese der Modellverbindungen.....	35
3.1.2	tetra(<i>p</i> -Natriumsulfo)calix[4]arene.....	35
3.1.3	Sulfonierungsversuche an verethernten Calixarenen.....	38
3.1.4	Calixarene mit quarternärer Ammoniumkopfgruppe.....	39
3.1.5	Calixarene mit aromatischen Aminkopfgruppen.....	40
3.1.6	Calixarene mit Carboxylkopfgruppen.....	42
3.2	Aggregationsverhalten der amphiphilen Calix[4]arene bei kleinen Konzentrationen..	43
3.2.1	Löslichkeitsverhalten.....	43
3.2.2	Lichtstreuung.....	45
3.2.3	Elektronenmikroskopie.....	48
3.2.4	Langmuir - Isotherme.....	49
3.2.5	Brewsterwinkel Mikroskopie.....	54
3.3	Aggregationsverhalten der amphiphilen Calix[4]arene bei hohen Konzentrationen...	57
3.3.1	Polarisationsmikroskopie.....	58
3.3.2	Röntgenbeugung.....	59
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	61
5	Experimenteller Teil.....	63
5.1	Synthesen.....	63
5.1.1	Verwendete Geräte und Lösungsmittel.....	63
5.1.2	<i>p</i> -Octyloxyphenylsulfonsäurenatriumsalz.....	66
5.1.3	<i>p</i> -(3-Hydroxypropyl-1-oxy)phenylsulfonsäurenatriumsalz.....	66
5.1.4	<i>p</i> -(11-Hydroxyundecyl-1-oxy)phenylsulfonsäure-natriumsalz.....	67
5.1.5	<i>p</i> -(11-Methacrylundecyl-1-oxy)phenylsulfonsäure-natriumsalz.....	67
5.1.6	25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren.....	68
5.1.7	5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4]aren.....	68
5.1.8	5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28-tetrakis(acetoxypentyloxy)calix[4]aren.....	69
5.1.9	5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren.....	69
5.1.10	Veretherungsversuch von 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,-28-tetrahydroxycalix [4]aren.....	70
5.1.11	5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4]aren.....	70
5.1.12	5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(acetoxypentyloxy)calix[4]aren.....	70
5.1.13	Nitrierungsversuch mit Essigsäure.....	71
5.1.14	5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4]aren.....	71
5.1.15	5,11,17,23-Tetra(tetramethylamino)-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4] aren iodid.....	72

5.1.16 25,26,27,28-Tetrakis(octyloxy)calix[4]aren.....	72
5.1.17 25,26,27,28-Tetra- <i>n</i> -dodecyloxy-calix[4]aren.....	72
5.1.18 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz. 73	
5.1.19 25,26,27,28-Tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz.....	74
5.1.20 Versuche zur Sulfonierung von Calix[4]arenalkyl-ethern.....	75
5.1.21 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -octyloxy)calix[4]aren.....	76
5.1.22 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> -dodecyloxy)calix[4]aren..	77
5.1.23 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> - octyloxy)calix[4]arenchlorid.....	77
5.1.24 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(<i>n</i> - dodecyloxy)calix[4]arenchlorid.....	78
5.1.25 25,26,27,28-Tetra- <i>n</i> -dodecyloxy-calix[4]arene-5,11,17,23-tetrabromid.....	78
5.1.26 25,26,27,28-Tetra- <i>n</i> -dodecyloxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetracarbonsäure.....	78
5.1.27 5,11,17,23,29,35,41,47-octa- <i>tert</i> -butyl-49,50,51,52,53,-54,55,56- octaundecenoyloxy-calix[8]arene.....	79
5.1.28 5,11,17,23,29,35,41,47-octa- <i>tert</i> -Butyl-49,50,51,52,53,-54,55,56-octa[11- (dodecylthio)undecanoyloxy]calix[8]arene.....	79
5.2 Charakterisierung.....	81
5.2.1 Statische und dynamische Lichtstreuung.....	81
5.2.2 Langmuir-Isotherme und Langmuir-Monolayer.....	81
5.2.3 Brewster-Winkel Mikroskopie.....	82
5.2.4 Polarisationsmikroskopie.....	82
5.2.5 Röntgenstreuung.....	82
5.2.6 Elektronenmikroskopie.....	82
5.2.6.1 TEM.....	82
5.2.6.2 Cryo-TEM.....	82
5.2.7 DSC.....	83
6 Literatur.....	84

Liste der verwendeten Abkürzungen und Bezeichnungen

AFM	Kraftfeldmikroskop (Atomic Force Microscope)
BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
cmc	kritische Mizellkonzentration
CPK	Corey-Pauling-Koltun Modell
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential-Raster-Kalorimetrie
d	Tage
h	Stunde
LC	Flüssigkristall (Liquid Crystal)
N	Normalität
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
PDI	Polydispersitätsindex
PTC	Phasentransferkatalyse
REM	Raster-Elektronen Mikroskop
RT	Raumtemperatur
SAXS	Kleinwinkel Röntgenstreuung (Small Angle X-Ray Scattering)
SLN	Feste Lipid Nanopartikel (Solid Lipid Nanoparticle)
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskop
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

1 Einleitung

1.1 Calixarene

Die Calixarene sind schalenförmige Makrocyclen, die zur Gruppe der Metacyclophane gehören. Sie sind aus einer unterschiedlichen Zahl methylen-verbrückter Phényleinheiten aufgebaut. Von der Gestalt ihres kleinsten Vertreters, der sich aus vier Phenylgruppen zusammensetzt, leitet sich ihr Name ab. Die Form gleicht der eines Kelches, griechisch calix ($\chi\alpha\lambda\iota\xi$) = Kelch. Man kennt heute Vertreter mit 4 bis 20 aromatischen Ringen je Makrocyclus [1, 2]. Am wichtigsten sind jedoch die mit $n = 4, 6$ und 8 aromatischen Einheiten (**Abb. 1**).

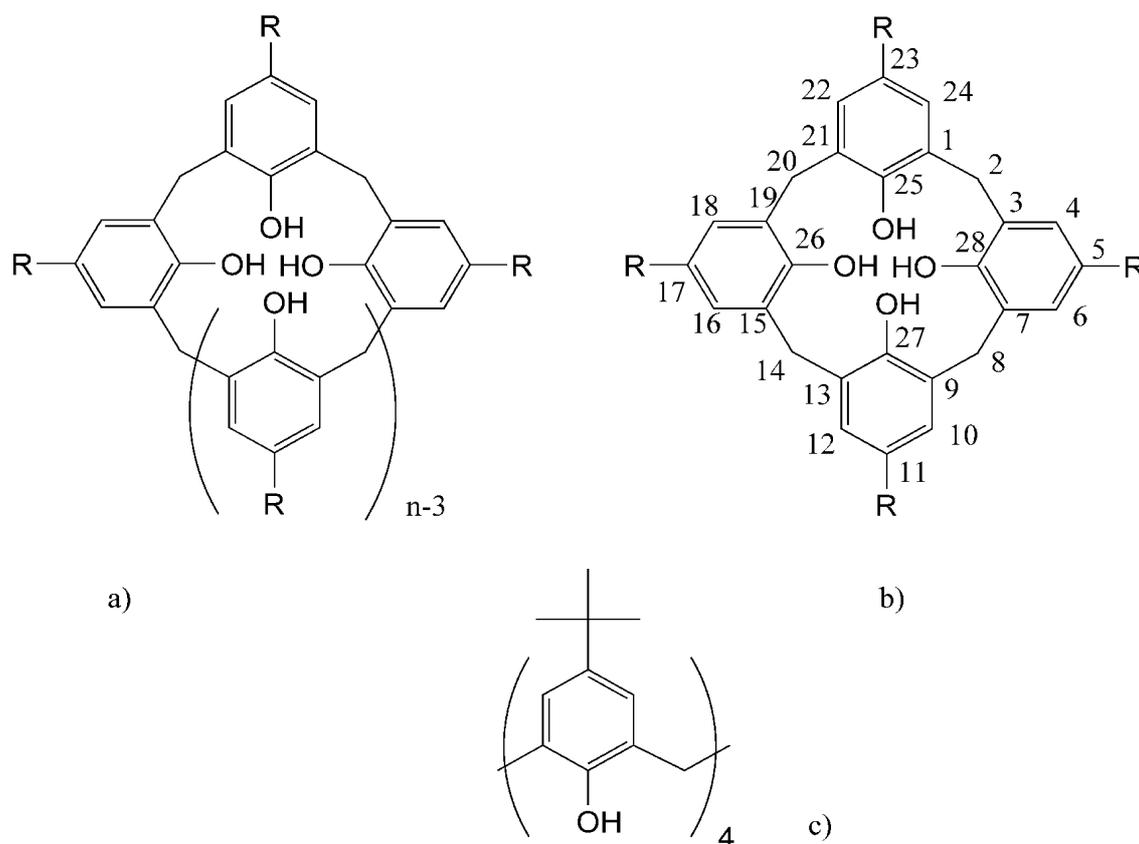


Abb. 1 Schematische Darstellung der Calix[n]arene (a) und Calix[4]arene (b, c)

Die ersten Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung im Jahr 1940 durch ZINKE fristeten die Calixa-

rene eher ein Schattendasein. Mit den damaligen Mitteln der Analytik war es nicht möglich, diese neu entdeckte Verbindungsklasse näher zu charakterisieren, oder in reiner Form zu erhalten. Erst seit den siebziger Jahren erregte die Calixaren-Chemie durch die wegweisenden Arbeiten von GUTSCHE das Interesse der Wissenschaft. Heute zählen die Calixarene neben z.B. Cyclodextrinen und Kronenethern zu den wichtigsten Bausteinen der Supramolekularen Chemie. Sie haben eine, im Gegensatz zu vielen natürlichen Substanzen wie z.B. Polysacchariden, klar definierte Zusammensetzung, besitzen wie die Cyclodextrine eine ausgeprägte dreidimensionale Struktur und lassen sich chemisch mannigfaltig modifizieren. Sie eignen sich daher als Modellsysteme, um nicht-kovalente Wechselwirkungen zu untersuchen.

Der systematische Name der Verbindung in **Abb. 1 b)** für R = *tert*-Butyl lautet 5,11,17,23-tetra-*tert*-Butyl-calix[4]aren-25,26,27,28-tetrol. Im weiteren wird meistens eine vereinfachte Nomenklatur ohne Nummerierung benutzt. Die oben erwähnte Verbindung wird deshalb als *tert*-Butyl-calix[4]aren bezeichnet. Im weiteren Text werden meist vereinfachte Formeldarstellungen wie in **Abb. 1 c)** verwendet.

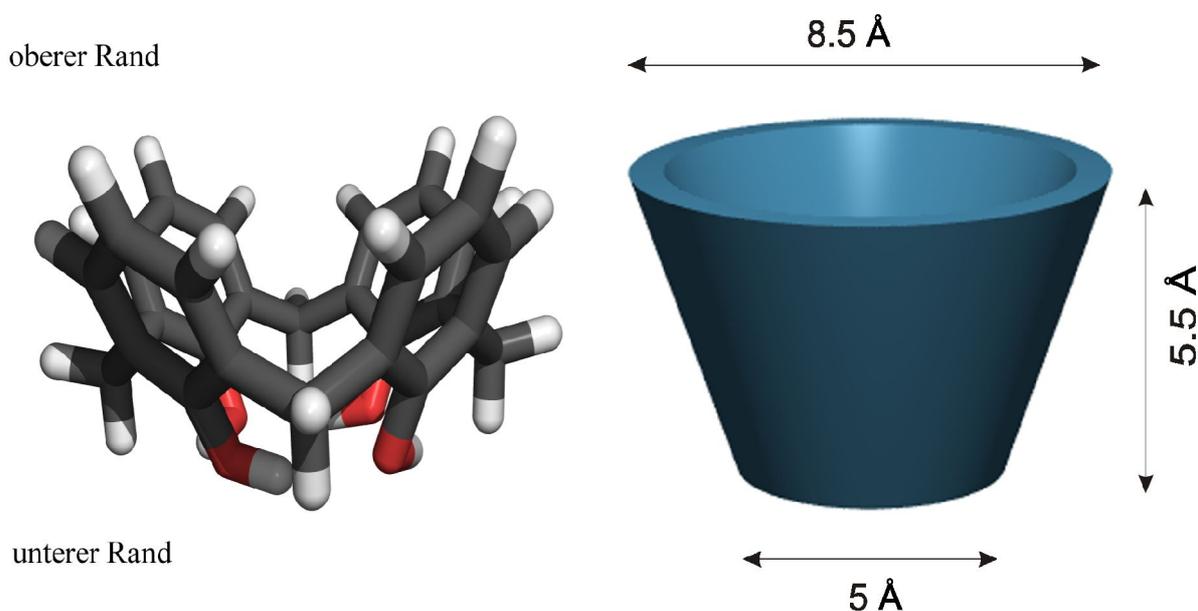


Abb. 2 Dimension von Calix[4]aren

Die dreidimensionale Gestalt und die ungefähre Grösse des Calix[4]arens sind in **Abb. 2** dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass das Calix[4]aren trotz seiner schalenförmigen Gestalt als einzelnes Molekül zu klein ist um z.B. als Container oder synthetische Pore für grössere Moleküle zu dienen. Gleichwohl wurden geeignet modifizierte Calix[4]arene als molekulare Kapseln für kleine Verbindungen und als artifizielle Poren sowohl in gasdurchlässigen Polymermembranen als auch in Phospholipid-Doppelschichten verwendet [3-12, 105].

1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Die systematische Erforschung der Chemie und Physik der Calixarene stellt nach wie vor ein expandierendes Feld in den Naturwissenschaften dar. Viele Eigenschaften der Calixarene lassen sie als attraktive Modellverbindungen für komplexe natürliche Systeme erscheinen. Aber auch ihr Potential für die Anwendung in der Sensorik und Analytik [13-20], als Grundkörper zur Herstellung von Katalysatoren [21-23] und zur Reinigung von Fullerenen [24-27] machen sie zu einem interessanten Forschungsobjekt. Nicht zuletzt stellen sie mit ihrer ausgeprägten dreidimensionalen Gestalt ein ästhetisches und physikalisch interessantes Objekt dar. Vor allem auf dem Gebiet der wasserlöslichen, amphiphilen Calixarene sind noch viele Fragen offen. Bisher wurden als Amphiphile meist nur polare bzw. ionische Calix[4]arene mit kleinem hydrophoben Rest synthetisiert und deren Eigenschaften charakterisiert. Zudem wurden für den hydrophoben Teil überwiegend nur einfache Alkylketten eingeführt, die keine weiteren Modifikationen mehr zulassen. Viele der Arbeiten beschäftigen sich mit der Untersuchung von Monofilmen [28, 29, 53, 103, 110-112]. Studien über das Aggregationsverhalten langkettiger amphiphiler Calix[4]arene findet man eher selten [113]. Gerade für die Bildung supramolekularer Strukturen sind solche Substanzen aber besonders interessant. Wünschenswert ist zudem nicht nur eine schwer modifizierbare Alkylkette als hydrophoben Rest zur Verfügung zu haben. Durch reaktive Gruppen wie Hydroxy-, Carboxy- oder Thiol-Gruppen (alle evt. in einer geschützten Form) eröffnen sich zusätzliche Möglichkeiten in der Bildung supramolekularer Aggregate, z.B. durch polymerisierbare Endgruppen [30], Fixierung auf Oberflächen [31-34, 116], selektive Komplexierung etc. In dieser Arbeit wird versucht, ausgehend vom einfachsten Calixaren, dem *tert*-Butylcalix[4]aren, unterschiedliche amphiphile Calix[4]arene zu synthetisieren. Am oberen Rand wird durch geeignete Reaktionen eine polare, respektive ionische Kopfgruppe eingeführt, der untere Rand wird mit langkettigen, hydrophoben Resten modifiziert. Durch physikalische Untersuchungsmethoden soll das Aggregationsverhalten untersucht und aufgeklärt werden.

2 Theorie

2.1 Zur Synthese der Calixarene

Für die Synthese von Calixarene stehen bislang drei etablierte Synthesestrategien zur Verfügung:

- 1) Einstufen-Synthese („Eintopf“-Synthese)
- 2) nicht-konvergente Mehrstufensynthese
- 3) konvergente Mehrstufensynthese

2.1.1 Einstufen-Synthese

Bei dieser Art der Synthese wird ein p-Alkylphenol unter stark basischen Bedingungen mit Formaldehyd umgesetzt. Man arbeitet meist bei hohen Temperaturen in einem hochsiedenden, inerten Lösungsmittel wie Xylol oder Diphenylmethan. Als Basen werden Alkalihydroxide eingesetzt. Je nach Reaktionsbedingungen lassen sich die geradzahligen Calix[n]arene (mit $n = 4, 6, 8$) meist in guten Ausbeuten herstellen [35-37]. Als Alkylreste eignen sich nur sperrige Gruppen wie *tert*-Butyl, *tert*-Pentyl und *tert*-Octyl. Andere Alkylsubstituenten führen oft zu Mischungen unterschiedlicher Ringgröße. Weitaus interessanter als reine Alkylgruppen sind Substituenten wie z.B. Carboxyl-, Amin-, Nitro- und Cyanogruppen. Diese eignen sich zum Aufbau amphiphiler Calixarene bzw. lassen sich leicht weiter modifizieren. Leider reagieren Phenole mit elektronenanziehenden Gruppen nicht zu Calixarenen. Um solche Substituenten in das Molekül einzuführen, muss man eine Mehrstufensynthese durchführen (Kapitel 2.1.2), oder die Grundkörper existierender Calixarene weiter funktionalisieren (s. Kapitel 2.1.4).

2.1.1.1 Zum Mechanismus der baseninduzierten Kondensation [38]

Die Reaktion erfolgt zuerst unter Bildung eines 4-Alkyl-2-(hydroxymethyl)-phenols, das wahrscheinlich über ein 6-Methylen-cyclohex-2,4-dion-Intermediat zum entsprechenden Di-

phenylmethan reagiert (**Abb. 3**). Weitere Kondensationschritte führen zu linearen Oligomeren unterschiedlicher Länge. Unter den herrschenden Reaktionsbedingungen cyclisieren diese zu Calix[n]arenen. Die Schwierigkeit besteht darin, Bedingungen zu finden, unter denen sich

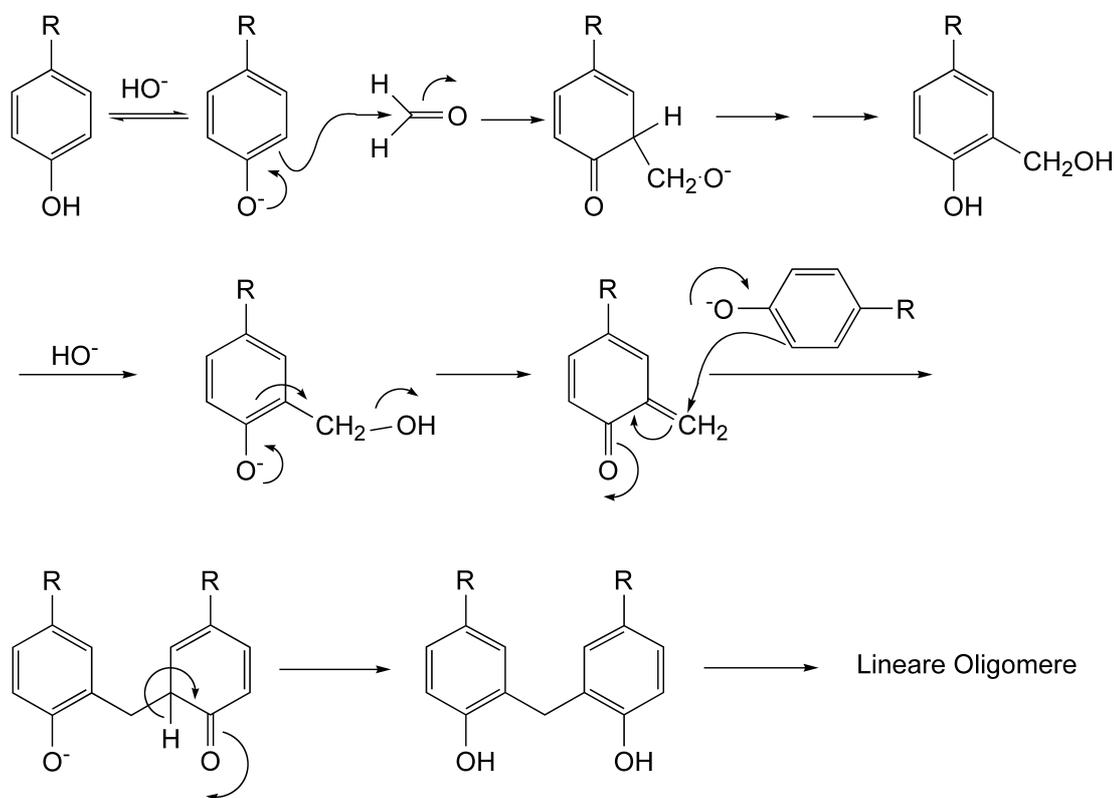


Abb. 3 Mechanismus der baseninduzierte Kondensation von Formaldehyd mit *p*-Alkylphenolen

ein bestimmtes Calixaren bevorzugt bildet. Andernfalls lassen sich die entstehenden Reaktionsmischungen nur mühsam reinigen. Am besten untersucht ist die Reaktion für *p*-*tert*-Butylphenol. Dort nimmt man an, dass unter kinetischer Kontrolle zuerst *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren gebildet wird. Das thermodynamisch stabilere *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren bildet sich dann aus diesem grösseren Vorläufermolekül. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass reines *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren bzw. reines *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren beim Erhitzen unter basischen Bedingungen *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren bildet. Neben der Temperatur und der Dauer der Reaktion spielt auch das Metallion der Base, und das verwendete Lösungsmittel eine Rolle. Es wird ein Templateffekt der verwendeten Metallionen diskutiert [39, 40].

Der Vorteil dieser Reaktion liegt in der leichten Durchführbarkeit, den fast beliebigen Ansatzgrößen und in den meist recht guten Ausbeuten. Man hat dabei jedoch keinen grossen Spielraum in der Wahl der Substituenten. Bei der Ringgröße ist man im wesentlichen auf

vier, sechs bzw. acht Phenyleinheiten beschränkt und es können immer nur einheitlich substituierte Calixarene erhalten werden.

2.1.2 Mehrstufensynthesen

Auf die Mehrstufensynthesen [41, 42], die für die Gewinnung der Grundkörper nur untergeordnete Bedeutung besitzen, soll hier nur kurz eingegangen werden. Man verwendet diese Synthese, um Calixarene mit unterschiedlichen *para*-Substituenten und die sonst kaum zugänglichen Calixarenen mit ungeradzahligem Ringgrößen zu synthetisieren. Bei dem nicht-konvergenten Ansatz wird ein lineares Vorläufermolekül hergestellt, welches zum Schluß cyclisiert wird. Im Gegensatz dazu werden bei der konvergenten Route zwei geeignete Fragmente synthetisiert, die dann zum Calixaren reagieren. Für diese Synthesen sind i.A. viele Stufen nötig, und die Gesamtausbeute ist daher gering. Vor allem die Ringschlussreaktionen bereiten, ähnlich wie bei der Synthese der Catenane und Rotaxane, erhebliche Schwierigkeiten. Die benötigten Calixarene können auf diesem Weg nur in kleinen Mengen erhalten werden.

2.1.3 Konformere [43-46]

Es wurden Kernresonanzspektren von *tert*-Butylcalix[4]aren in CDCl_3 bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Bei tiefer Temperatur sieht man für die Methylenbrücken-Protonen ein Paar eines Doubletts. Erhöht man die Temperatur degeneriert das Doublett-Paar zu einem Singulett. Dies kann durch eine Ringinversion des Calix[4]arens erklärt werden (**Abb. 4**).

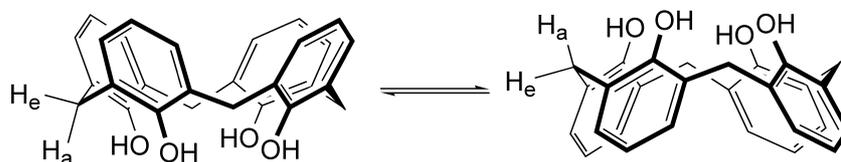


Abb. 4 Ringinversion des Calix[4]arens

Durch ein Kern-OVERHAUSER-Experiment konnte dem Tieftemperaturspektrum die Cone-Struktur zugeordnet werden (**Abb. 5**). Das Doublett bei tiefem Feld stammt von den axialen Wasserstoffatomen, das bei hohem Feld von den äquatorialen [47].

Die Koaleszenztemperatur wird kaum von dem Substituenten R beeinflusst, hängt jedoch sehr stark von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Wird statt CDCl_3 Pentadeuteropyridin verwendet, sinkt die Koaleszenztemperatur stark ab. Ein Indiz, das auf die Stabilisierung der Cone-Struktur durch Wasserstoffbrücken hindeutet. Für den Tetramethylether findet man bei allen zugänglichen Temperaturen nur noch ein Singulett, da keine Stabilisierung mehr erfolgen kann. Alkylsubstituenten, die länger als drei Kohlenstoffatome sind, können aus sterischen Gründen nicht mehr durch die Öffnung des unteren Randes (**Abb. 2**) gedreht werden. Die unterschiedlichen Konformere werden dadurch quasi eingefroren.

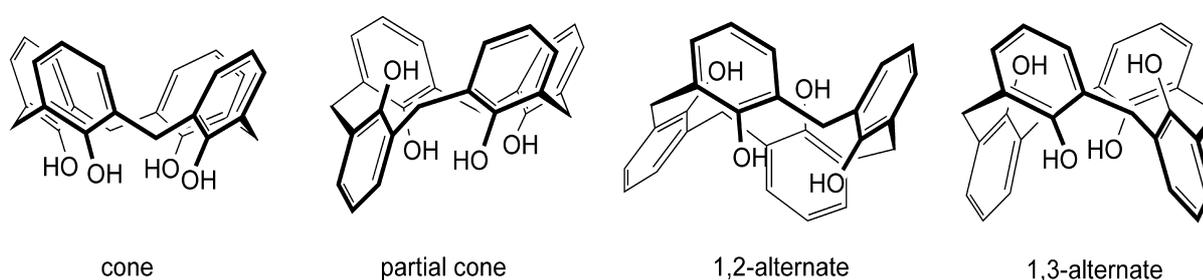


Abb. 5 Die Konformere von Calix[4]aren

Bei Calix[4]aren sind insgesamt vier unterschiedliche Konformere möglich (**Abb. 5**), die durch geeignete Reaktionen an der phenolischen Hydroxylgruppe fixiert werden können. Das hat Konsequenzen für die Synthese. Will man den unteren Rand (**Abb. 2**) modifizieren, muss man Reaktionsbedingungen finden, die nur ein Konformer favorisieren. Entstehende Mischungen mehrerer Konformere können nur noch schwer aufgetrennt werden.

2.1.4 Modifikation der Calix[4]arene

Nur die Einstufen-Synthese liefert Calixarene im Gramm-Maßstab. Aber damit sind, wie vorher erläutert, nur einfach substituierte Calixarene (wie z.B. *tert*-Butylcalix[4]aren) zugänglich. Die weitere Modifikation dieser Grundkörper ist deshalb die einzige Möglichkeit komplexere Calixarene in grösserem Maßstab zu synthetisieren.

Ein generelles Problem bei der Synthese von Calixarenen stellt ihre Polyfunktionalität dar. Selbst im einfachsten Fall, der Einführung identischer Substituenten, ist eine quantitative Reaktionen erforderlich. Andernfalls entstehen nur schwer trennbare Reaktionsmischungen. Dieser Effekt ist natürlich bei den höheren Calix[n]arenen ausgeprägter, da dort mehr Gruppen reagieren müssen. Bei den kleinsten Vertretern, den Calix[4]arenen, tritt dagegen eine hohe sterische Beanspruchung auf, da die Reaktionsorte vor allem am unteren Rand, in

enger räumlicher Nachbarschaft liegen.

Für die Studien in dieser Arbeit wird *tert*-Butylcalix[4]aren als Ausgangssubstanz verwendet. Als zusätzliche Vorteile zu nennen sind käufliche Erwerbbarkeit, respektive einfacher synthetischer Zugang sowie eine einfache Fixierung der Konformere.

Die wichtigsten Stellen zur Modifikation der Calix[4]arene sind der untere und obere Rand, genauer die phenolische Hydroxylgruppe und die dazu *para* ständige Position am Aromaten dar (**Abb. 1**, **Abb. 2**). Viele chemische Umsetzungen an der Hydroxygruppe bzw. am aromatischen Ring können so realisiert werden.

Wird als Ausgangssubstanz das *tert*-Butylcalix[4]aren verwendet, kann die *tert*-Butylgruppe durch eine Retro-FRIEDEL-KRAFT-Alkylierung [48] entfernt werden. Die frei werdende *para*-Position des Aromaten steht dadurch für weitere Modifikationen zur Verfügung. Die zu synthetisierenden amphiphilen Calix[4]arene sollen am oberen Rand die polare Gruppe tragen, und der untere Rand wird mit einem langen apolaren Rest modifiziert. Dies hat zum einen synthetische Gründe: Die chemischen Reaktionen am Aromaten führen einfacher zu polaren Gruppen als die an der phenolischen Hydroxygruppe. Daneben hat das entstehende Molekül mit langen hydrophoben Resten am unteren Rand eher eine Zylindergeometrie als wenn sie sich am oberen Rand befinden. Als polare Gruppen sollten anionische und kationische Substituenten eingeführt werden. Attraktiv erschienen für die anionischen Amphiphile die Sulfonsäure- und die Carbonsäuregruppe. Als kationische Kopfgruppen sollte die aromatische und aliphatische Aminogruppe eingeführt werden. Zur einfachen Modifikation des unteren Randes bieten sich die Veretherung und die Veresterung der phenolischen Hydroxygruppe an. Für eine Veretherung spricht neben der höheren Stabilität der gebildeten Bindung, vor allem die Vollständigkeit der Reaktion [49], und die bessere Kontrolle darüber, welche Konformere gebildet werden. Durch die härteren Reaktionsbedingungen bei einer Veretherung ist man aber in der Wahl möglicher funktioneller Gruppen stärker eingeschränkt als bei einer Veresterung.

2.2 Amphiphile Calixarene

Schon bald nach der Synthese der ersten wasserlöslichen Calixare, den Calixarensulfonaten wurden Versuche unternommen, die freien phenolischen Hydroxylgruppen zu verethern. Für die Calix[6]aren- und Calix[8]aren-sulfonate gelang die Veretherung mit Alkylhalogeniden bis zu einer Kettenlänge von C₁₂ [50, 114, 115]. Für die Calix[4]aren-sulfonate findet man nur Synthesen bis hin zu fünf Kohlenstoffatomen.

Im Laufe der Zeit wurde eine breite Palette amphiphiler Calixarene synthetisiert. Die **Abb. 6** zeigt einige Beispiele.

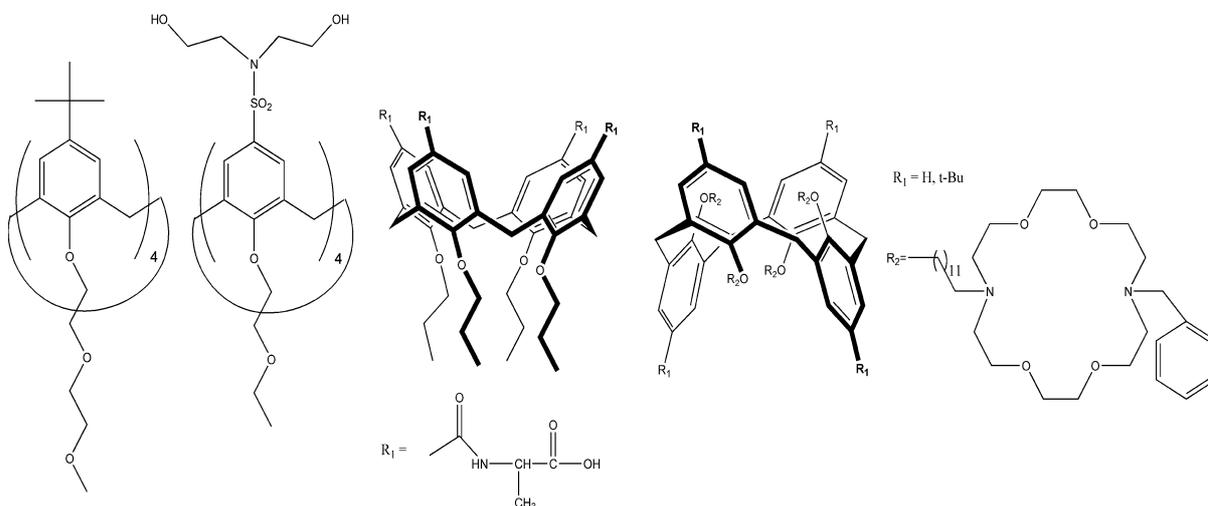


Abb. 6 Einige amphiphile Calix[4]arene

Im Folgenden wird kurz auf einige Beispiele aus der Literatur eingegangen in denen verschiedene supramolekulare Aggregationsformen näher untersucht wurden.

2.2.1 Calix[6]aren bildet vesikuläre Membranen

Schon die unmodifizierten Calixarengrundkörper zeigen amphiphiles Verhalten. Die polaren phenolischen Hydroxygruppen wirken hierbei als polare Kopfgruppe, die aromatischen Ringe bilden den lipophilen Teil. Injiziert man eine THF-Lösung von Calix[6]aren in Wasser, so erhält man eine transparente Dispersion von Vesikeln [51]. Sie wurden durch DLS und TEM charakterisiert. Man findet Partikeldurchmesser zwischen 50 nm und 100 nm. Die Wandstärke liegt bei 2 nm. Die Dispersionen sind für mehr als eine Woche stabil. Lösungen von *tert*-Butylcalix[6]aren bilden unter gleichen Bedingungen nur einen Niederschlag. Hier verhindert die durch die tertiären Butylgruppen gespreizte Form der Moleküle die Ausbildung einer lamellaren Phase [51]. Aus Experimenten mit Monofilmen kann man sowohl bei Calix[6]aren [51] als auch bei *tert*-Butylcalix[6]aren [52, 53] (im Gegensatz zum früher veröffentlichten Artikel [51]) auf eine rechtwinklige Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche Wasser / Luft schliessen (**Abb. 7**). Für *tert*-Butylcalix[6]aren erhält man für die mittlere Fläche eines Moleküls bei paralleler Orientierung 260 \AA^2 , bei rechtwinkliger Orientierung ca. 180 \AA^2 . Das stimmt gut mit Werten aus CPK-Modellen überein. Für Calix[6]aren sagen

CPK-Modelle bei paralleler Orientierung 150 \AA^2 , bei rechtwinkliger Orientierung ca. 90 \AA^2 voraus. Die gemessenen ca. 70 \AA^2 je Molekül [51] deuten eher auf rechtwinklige Orientierung hin.

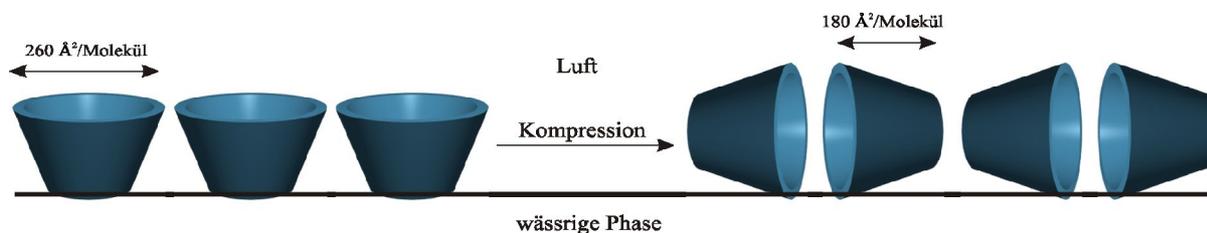


Abb. 7 Parallele (links) und rechtwinklige (rechts) Orientierung von *t*-Butylcalix[6]aren an der Wasser-Luft-Grenzfläche

2.2.2 Calix[n]arene mit kurzen Alkylketten

Calixarene mit ionischen Kopfgruppen und unterschiedlich langen Alkylketten am unteren Rand wurden schon bald von S. SHINKAI synthetisiert. Er untersuchte ihr Aggregationsverhalten in wässriger Lösung [54-57]. Als polare Kopfgruppen wurden Sulfonate und quarternäre Ammoniumreste verwendet. Als Kohlenstoffketten wurden Alkylreste mit einem bis zwölf Kohlenstoffatomen verwendet.

In **Abb. 8** sind zwei Beispiele aufgeführt.

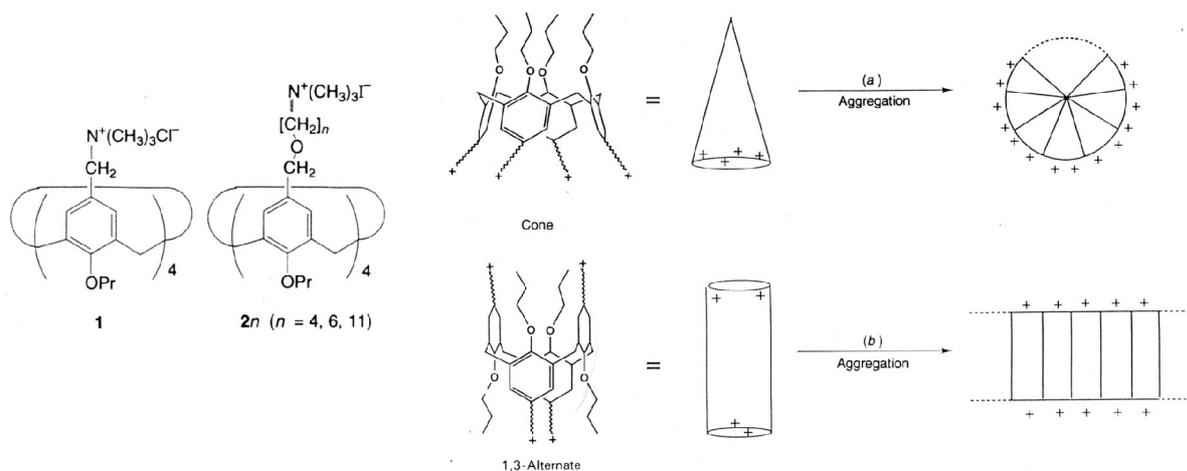


Abb. 8 Aggregationsmöglichkeiten kurz-kettiger Calix[4]arene

Nur die Calix[6]- und Calix[8]arene wurden mit langkettigen Alkylresten verethert, Calix[4]arene wurden nur bis zu einer Länge von C₄ untersucht. Auf Grund der Experimente kam SHINKAI zum Ergebnis, dass anionische und kationische Calix[n]arene in der *cone*-Konformation in drei Gruppen unterteilt werden können:

Calix[n]arene ohne lange Alkylketten (bis C ₃):	zeigen keine cmc.
Calix[n]arene mit moderat langen Alkylketten (C ₃ -C ₈):	weisen eine cmc im Bereich 10 ⁻⁴ M auf.
Calix[n]arene mit langen Alkylketten (> C ₈):	bilden sog. unimolekulare Mizellen.

Nur Calixarene die mit C₃ bis C₈ verethert sind sollen also in der Lage sein grössere Überstrukturen auszubilden. Die gebildeten Mizellen werden von 6-15 Calixarenen gebildet. Die Verbindung **1** in **Abb. 8** bildet z.B. Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm [54]. Unter unimolekularen Mizellen versteht SHINKAI die Aggregation der Alkylketten eines oder zweier Calixarene mit sich selbst. Dies erscheint bei der starren Geometrie der ringförmigen Moleküle und der günstigen, fixierten Lage der Alkylschwänze bis zu einem gewissen Grad nicht unwahrscheinlich. Kurzkettige, ionische Calixarene zeigen eine gute Wasserlöslichkeit und liegen monomolekular in Lösung vor. Untersuchungen mit SAXS ergaben jedoch für Dodecyloxycalix[6]sulfonat grössere, elliptische Mizellen mit einer Aggregationszahl im Bereich 100 – 200 [58].

Anders verhält es sich mit den 1,3-alternate Konformeren. Diese Moleküle besitzen annähernd zylinderförmige Geometrie und sollten daher zur Ausbildung lamellarer Strukturen prädestiniert sein. Die etwas komplizierter, mit einem zusätzlichen flexiblen, hydrophoben Spacer aufgebauten Calixarene **2n** (**Abb. 8**) bilden jedoch sowohl in der *cone* als auch der 1,3-alternate Konformation Aggregate. Die Partikelgrösse nimmt dabei mit der Anzahl n der Methylengruppen zu. Für n = 11 beträgt der Teilchendurchmesser 115 nm für das *cone*-Isomer und 146 nm für die 1,3 - alternate - Verbindung. Aber nur für die 1,3-alternate - Form konnten TEM-Aufnahmen erhalten werden, die polydisperse, vesikuläre Aggregate zeigen [54].

2.2.3 Feste Lipid-Nanopartikel (SLN)

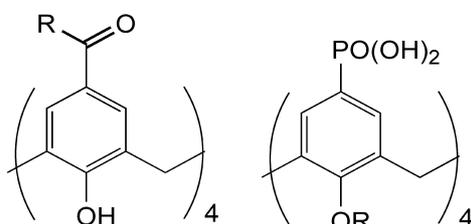


Abb. 9 Calixarene die feste Lipid-Nanopartikel bilden

Die in **Abb. 9** gezeigten Moleküle bilden in wässriger Umgebung feste Lipid-Nanopartikel [59-65, 106]. Feste Lipid Nanopartikel werden in der Pharmazeutischen Industrie zur gesteuerten Wirkstofffreisetzung von Pharmazeutika verwendet. Es werden bei Raumtemperatur feste Lipide (wie z.B. Glycerintripalmitat), bestimmte Additive (zur Beeinflussung des Schmelzpunktes, der Viskosität, Antioxidantien etc.) und der Wirkstoff aufgeschmolzen, in einem Lösungsmittel dispergiert und abgekühlt. Es entsteht so eine feste Lipidmatrix, die über weite Bereiche in der Grösse variiert werden kann, mit eingebetteten Wirkstoffen (**Abb. 10**). Durch Variation der Lipide und der Additive kann eine breite Palette von Wirkstoffen eingeschlossen werden und die retardierte Freisetzung des Wirkstoffs gesteuert werden.

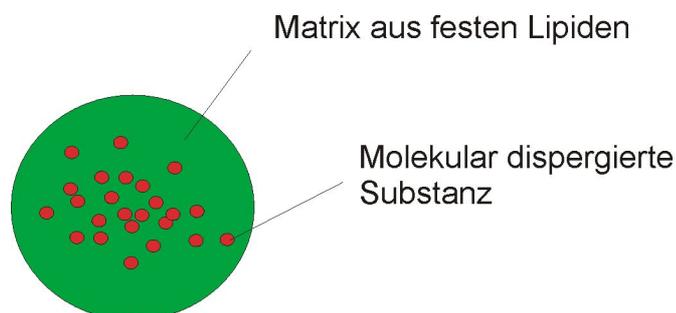


Abb. 10 Aufbau eines festen Lipid Nanopartikels zur Wirkstofffreisetzung

Als Reste R wurden für das *para*-Acylcalix[4]aren Alkylketten mit C₅, C₇, C₉ und C₁₁ verwendet. Die Dihydroxyphosphonylcalix[4]arene wurden mit C₁₀ und C₁₂ Ketten synthe-

tisiert [62]. Die Aggregate wurden durch die Methode der Lösungsmittelverdrängung aus THF-Stammlösungen hergestellt. Die Charakterisierung erfolgte durch Lichtstreuung, AFM und Röntgenstreuung. Die untersuchten Partikel sind sehr monodispers und zeigen einen Durchmesser von ca. 130 - 170 nm für beide Verbindungsklassen. Für die Acylcalixarene wird ein PDI von 0.1 angegeben. Im Gegensatz zu den Dihydroxyphosphonylcalix[4]arenen zeigen die Acylcalixarene kaum eine Grössenabhängigkeit von der Art und Konzentration eines zugesetzten Salzes. Hier fungieren auch die kaum dissoziierten Hydroxygruppen als polarer Teil. Die Röntgenstreuung für das Acylcalixaren mit $R = C_{11}$ zeigt zwei deutliche Peaks bei $2\theta = 6.80^\circ$ (13.0 Å) und 7.68° (11.5 Å). Sie unterscheiden sich von den Daten für die kristalline Substanz.

Die in diesen Studien verwendeten Acylcalix[4]arene sind schon länger für ihre Fähigkeit zur Selbstaggregation bekannt. SHINKAI stellte schon 1993 fest [66], dass das Octadecanoylcalix[4]aren und die Dodecanoyl- und Octadecanoylcalix[8]arene hervorragende Verdickungsmittel für organische Lösungsmittel sind. Sie können über Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden, wofür sowohl die freien Hydroxygruppen, als auch der Carbonylsauerstoff Voraussetzung sind. Die entsprechenden Calix[6]arene weisen jedoch überraschender Weise keine verdickenden Eigenschaften auf.

2.2.4 Langkettige Calixresorcarene

Calix[6]aren war bisher der einzige Vertreter der Calixarengruppe der in reiner Form vesikuläre Strukturen ausbildet. Von den strukturell ähnlichen Calixresorcarenen sind die zwei in **Abb. 11** dargestellten Verbindungen in der Lage, vesikuläre Strukturen auszubilden [67].

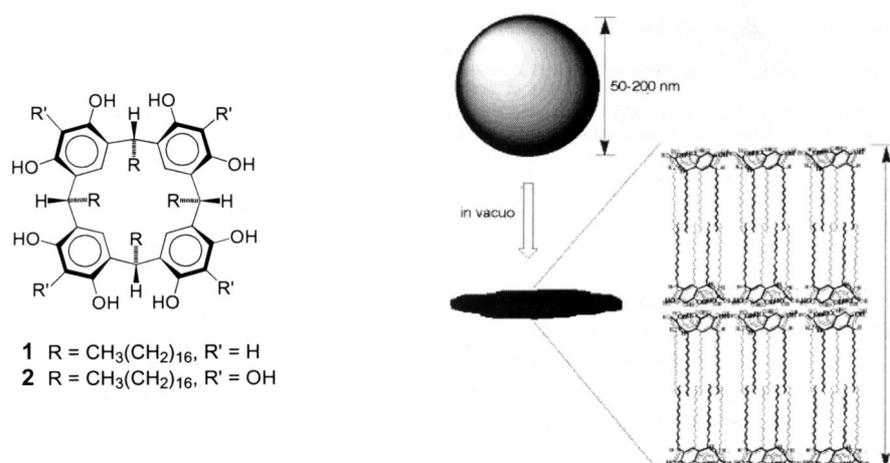


Abb. 11 Calixresorcarene **1** und **2** bilden vesikuläre Strukturen

Die durch eine Injektionstechnik gebildeten Vesikel sind in Puffer einige Monate stabil. Die so gebildeten Aggregate wurden durch DLS, TEM und AFM charakterisiert. Sie haben einen Durchmesser zwischen 30 und 240 nm, wobei die grösste Population bei 53 nm liegt

2.2.5 Flüssigkristalline Calixarene

Geeignet modifizierte Calixarene sind in der Lage, flüssigkristalline Phasen zu bilden [68-70]. Die bisher veröffentlichten Arbeiten beschäftigten sich alle mit thermotropen Flüssigkristallen in denen Calix[4]arene nur als konischer Grundkörper zur Kopplung gängiger mesogener Einheiten dient (**Abb. 12**). Die aufgeführten Calix[4]arene bilden columnare Flüssigkristalle.

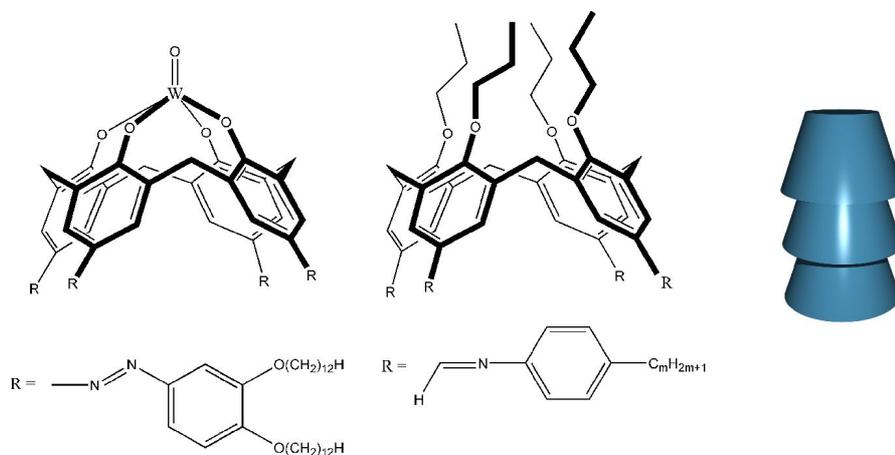


Abb. 12 Columnare Flüssigkristalle

Die flüssigkristallinen Phasen ohne Wolfram zeigen, je nach Kettenlänge der mesogenen Einheit ($m = 8 - 16$) eine Phasenumwandlungstemperatur in eine isotrope Flüssigkeit von $171 - 138$ °C. In der Literatur findet man bisher keine Untersuchungen über die Bildung lyotroper Flüssigkristalle aus amphiphilen Calixarenen.

2.3 Selbstorganisation von Amphiphilen

In **Abb. 13** sind einige Aggregationsformen von Amphiphilen in Abhängigkeit des Packungs-

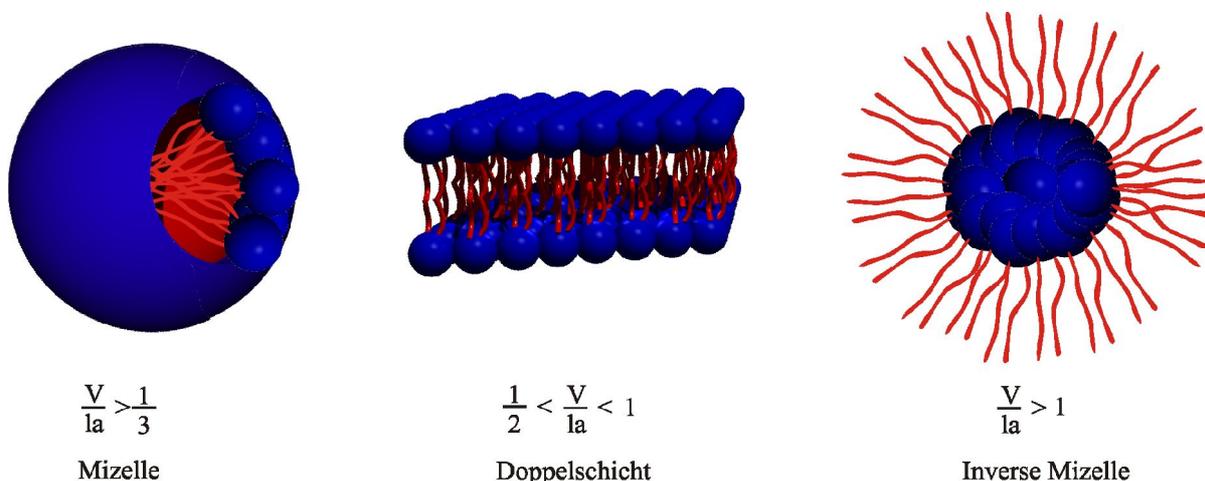


Abb. 13 Einige Aggregationsformen von Amphiphilen

Parameters $P = \frac{V}{lA}$ dargestellt [71-73]. V ist das Volumen des Kohlenwasserstoffschwanzes, l dessen Länge und A die Fläche der hydrophilen Kopfgruppe. Der Packungs-Parameter ist ein Mass für die lokale Krümmung an der Aggregat-Lösungsmittel Berührungsfläche. Wenn er sich im Bereich 0.5 bis 1.0 bewegt, sollten sich lamellare Doppelschichten ausbilden. Dies entspricht in etwa einer Zylinder-Geometrie des Amphiphils. Dieses Modell simplifiziert die Eigenschaften der aufbauenden Moleküle aber zu stark. Haben die Amphiphile selbst eine ausgeprägte dreidimensionale Gestalt und / oder sind sie sehr rigide oder haben ionische bzw. stark polare Gruppen sind Vorhersagen auf Grund dieses einfachen Modells schwierig. Die Konzentration der Amphiphile wird auch nicht berücksichtigt, spielt aber eine wichtige Rolle. Molekulardynamische Simulationen sind für diese Systeme aber bis heute nur eingeschränkt möglich, da man sehr viele Moleküle (Amphiphile **und** Lösungsmittel), teilweise sehr grosse Moleküle (Amphiphile) und grosse Zeiträume (ms-Bereich) zu berücksichtigen hat. Dabei stösst man schnell an die Grenzen der verfügbaren Rechenkapazität [74]. Führt man die Berechnung des Packungs-Parameters für das CarboxyCalixC12 (**Abb. 38 Kap. 3.2.4**) mit einem Volumen V von 2590 \AA^3 , der Länge 19.5 \AA und der Fläche $a = 176 \text{ \AA}^2$ (Werte s. **Kap. 3.2.4**) durch, so ergibt sich ein Wert von etwa 0.75. Langkettige, amphiphile Calix[4]arene sollten also nach diesem einfachen Modell in der Lage sein lamellare Doppelschichten auszubilden. Die Fläche ionischer Kopfgruppen ist allerdings stark vom Gegenion

und der Elektrolytkonzentration des Lösungsmittels abhängig. Die lamellaren Doppelschichten können sich in Form von vesikulären Strukturen, d.h. in abgeschlossenen Hohlstrukturen ausbilden (**Abb. 14**).

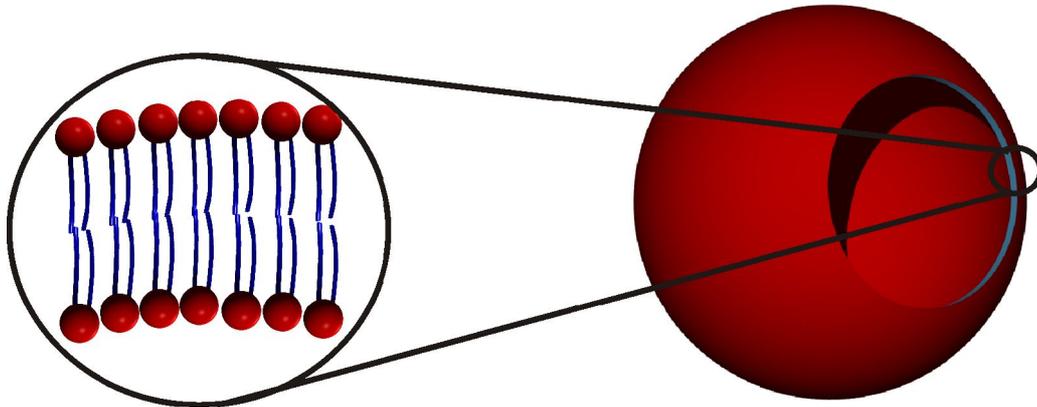


Abb. 14 Schema eines vesikulären Aggregats

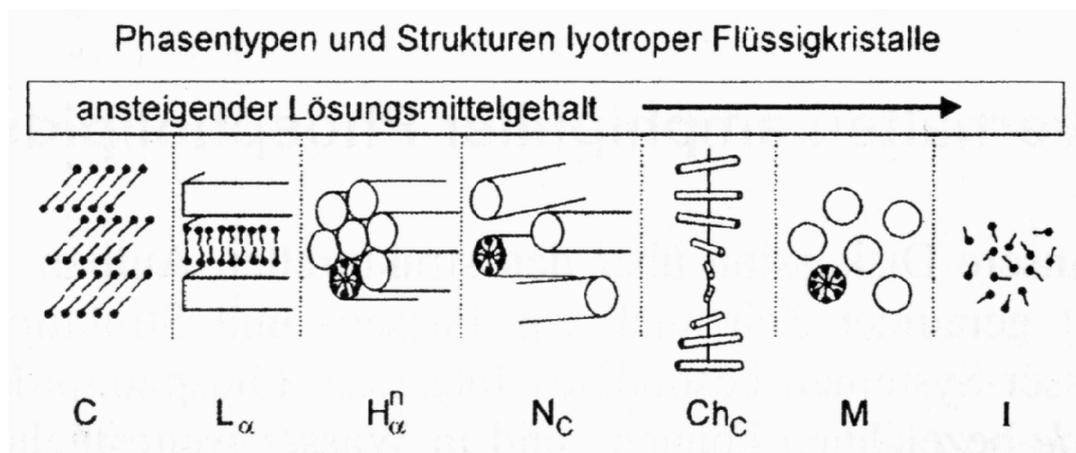


Abb. 15 Vereinfachtes Schema der Phasentypen lyotroper Flüssigkristalle

I = isotrope Flüssigkeit, M = Mizellen, Ch_c = lyotrop cholesterische Phase, N_c = lyotrop nematische Phase, H_{α}^n = normal hexagonale Phase, L_{α} = lamellare Phase, C = kristalline Phase

Erhöht man die Konzentrationen der Amphiphile, können sie höher geordnete Strukturen ausbilden. Es können sich lyotrope Flüssigkristalle mit z.B. lamellarer Phase formen. In **Abb. 15**

sind in sehr stark vereinfachter Form einige Möglichkeiten der Aggregation amphiphiler Moleküle in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

2.4 Langmuirsche Isotherme

Wasserunlösliche bzw. schwer lösliche Substanzen können sich auf Wasser unter bestimmten Voraussetzungen zu monomolekularen Schichten ausbreiten – „spreiten“. Das passiert, wenn der resultierende Spreitungsdruck positiv ist, also Arbeit gewonnen wird:

$$\pi_e = \sigma_{\text{sub}} - (\sigma_{\text{sol}} + \sigma_N) \quad (2.1)$$

π_e : Spreitungsdruck

σ_{sub} : Oberflächenspannung der Subphase

σ_{sol} : Oberflächenspannung der spreitenden Substanzen

σ_N : Oberflächenspannung der neu entstandenen Grenzfläche

Um reproduzierbare Messungen zu erhalten müssen die zu messenden Substanzen bipolar und nicht, oder nur in geringem Maßstab wasserlöslich sein.

Der Oberflächendruck Π_O

$$\Pi_O = \sigma_W - \sigma_M \quad (2.2)$$

Π_O : Oberflächendruck

σ_W : Oberflächenspannung Wasser

σ_M : Oberflächenspannung Monolayer auf Wasser

wird durch eine Kraftmessung am WILHELMY-Plättchen bestimmt. Misst man Π_O in Abhängigkeit von der Fläche, die der Monolage zur Verfügung steht (**Abb. 16**), so kann man Aussagen über das Kompressionsverhalten der monomolekularen Schicht machen. Es können so verschiedene Bereiche die durch unterschiedliche Ordnung gekennzeichnet sind unterschieden werden. Die **Abb. 17** zeigt zwei typische Kompressionskurven. Im gasanalogen Zustand (**Abb. 17**, rechte, kleine Kompressionskurve) ist der Oberflächendruck nur gering, die Mono-

lage kann wie ein Gas leicht komprimiert werden. In der linken Kurve (**Abb. 17**) werden nacheinander drei unterschiedliche Zustände durchlaufen. Der flüssig-expandierte Zustand (M^e) entspricht dem einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Bei weiterer Kompression geht er in den flüssig-kondensierten Zustand (M^l) über, der einem sehr stark fehlgeordneten zweidimensionalen Festkörper gleicht. Der Übergang kann, wie im Schaubild gezeigt, von einem Bereich konstanten Drucks begleitet sein. Beide Phasen koexistieren dort. Der flüssig-kondensierte Zustand geht bei weiterer Druckerhöhung in eine fest-kondensierte Phase (M^{sc}) über, die einem fehlgeordneten Festkörper entspricht. Extrapoliert man diesen Kurvenabschnitt auf den Oberflächendruck $\Pi_0=0$, so erhält man die mittlere Querschnittsfläche der Kohlenwasserstoffketten A_0 . Weitere Kompression führt sehr schnell zum Filmkollaps.

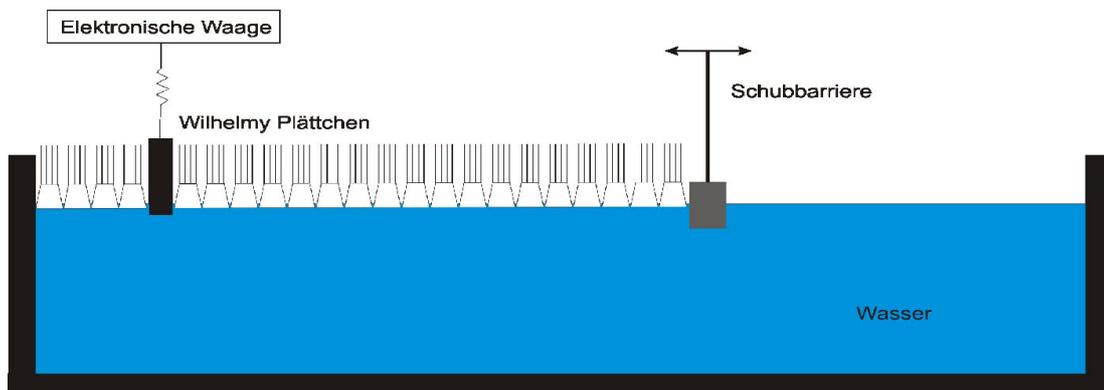


Abb. 16 Messung des Oberflächendrucks amphiphiler Substanzen

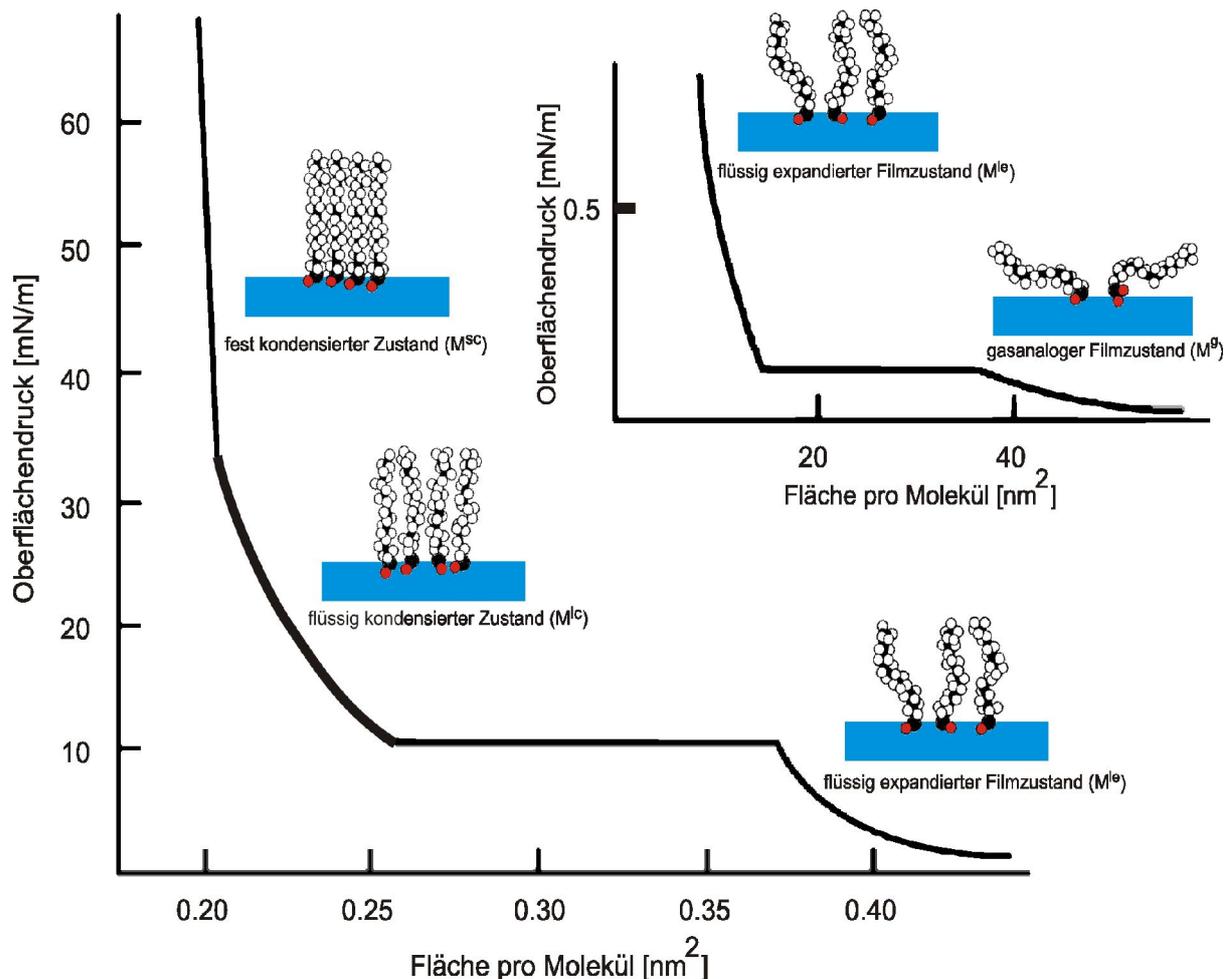


Abb. 17 Typische Kompressionskurven und zugehörige Orientierungen der Amphiphile

2.5 Oberflächenpotential

Neben der reinen Kompressionsisothermen kann während der Kompression noch mehr Information gewonnen werden. Eine Möglichkeit besteht in der gleichzeitigen Aufzeichnung des Oberflächenpotentials der Monoschicht.

Adsorbierte Moleküle können die elektrischen Eigenschaften einer Grenzfläche z.B. zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase ändern. Die an der Oberfläche orientierten Moleküle beeinflussen durch ihre Dipolmomente bzw. elektrischen Ladungen das Oberflächenpotential der Grenzfläche. Im einfachsten Fall betrachtet man den Oberflächenfilm als Dielektrikum eines Plattenkondensators (HELMHOLTZ-Modell). Misst man das Oberflächenpotential in einem LANGMUIR-Trog während eines Kompressionsvorgangs, so kann man Änderungen des Oberflächenpotentials feststellen. Diese Änderungen werden durch

Orientierungsänderungen der amphiphilen Moleküle an der Grenzfläche Wasser-Luft hervorgerufen. Dabei spielen die Ausrichtung der Amphiphile, Domänenbildung und Änderungen der Hydratstruktur der angrenzenden Wasserphase eine Rolle. Aus dem Oberflächenpotential kann das mittlere vertikale Dipolmoment der Amphiphile bestimmt werden. Man erhält für das Oberflächenpotential ΔV :

$$\Delta V = \frac{Q}{C} = \frac{d \cdot Q}{\epsilon_0 \epsilon_r A} = \frac{n \mu_{ver}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.3)$$

ΔV : Oberflächenpotential

Q: Ladungen

C: Kapazität

A: Fläche der Elektrode

ϵ : Dielektrizitätskonstante der Monolage

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante

n: Zahl der Moleküle

μ_{ver} : mittlere vertikale Dipolmoment je Molekül

Das vertikale Dipolmoment der Moleküle an der Grenzfläche unterscheidet sich von ihrem permanenten Dipolmoment „in Substanz“ durch ihren Neigungswinkel, nur die vertikale Komponente trägt dazu bei. Zusätzlich beeinflussen die oben erwähnten Ordnungphänomene (z.B. Ausrichtung der Wasser-Dipole, Ordnung der Kohlenwasserstoffketten) die Größe des gemessenen vertikalen Dipolmoments.

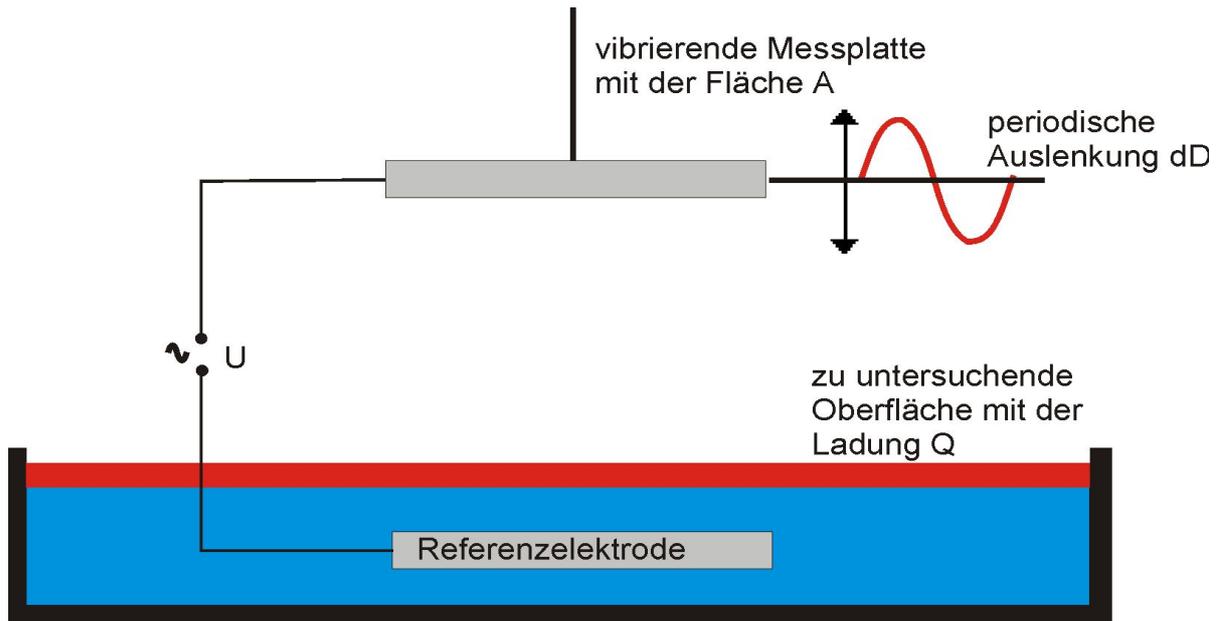


Abb. 18 Prinzip der Vibrationsplattenmethode

Die Messung wird mit der Schwingkondensator-Methode (**Abb. 18**) [75, 76] durchgeführt. Dabei bestimmt man die Potentialdifferenz zwischen einer Referenzelektrode in der Subphase des LANGMUIR-Trogs und einer dicht über der Grenzfläche schwingenden Elektrode. Durch die Abstandsänderung dieser mit 200 – 1000 Hz schwingenden Sonde, wird ein Wechselstrom erzeugt, der proportional der Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten ist. Durch das Spreiten der amphiphilen Substanz ändert sich die Kapazität und somit der Strom respektive die Spannung. Das Oberflächenpotential der Monolage ist dann einfach die Potentialänderung in Bezug zur filmfreien Grenzfläche: $\Delta V = V_M - V_0$

V_M : Oberflächenpotential mit Monolage

V_0 : Oberflächenpotential ohne Monolage

Für die genauere Analyse einer Grenzschicht aus ionischen Amphiphilen muss noch die elektrische Doppelschicht, die sich durch die Dissoziation der Ionen ergibt, berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten qualitativen Messungen bleibt dies jedoch unberücksichtigt.

2.6 BREWSTERWINKEL MIKROSKOPIE [69, 77]

Statt der simultanen Messung des Oberflächenpotentials kann man auch über die Polarisation von reflektiertem Licht zusätzliche Informationen über die Monolage gewinnen.

Tritt ein unpolarisierter Lichtstrahl von einem Medium in ein anderes über, so kommt es zu teilweiser Reflexion und dadurch zu teilweiser Polarisierung des reflektierten Lichts. Den Einfallswinkel, unter dem das reflektierte Licht vollständig polarisiert ist nennt man den BREWSTERWINKEL θ_B :

$$\Theta_B = \arctan\left(\frac{n_{tr}}{n_{in}}\right) \quad (2.4)$$

n_{in} = Brechungsindex des Mediums, durch den der Strahl einfällt

n_{tr} = Brechungsindex des Mediums, durch den der gebrochene Strahl austritt

Die Polarisation des reflektierten Lichts erfolgt senkrecht (s-polarisiert) zur Einfallsebene (die Ebene, die definiert ist durch den einfallenden Strahl und der Flächennormale der Grenzschicht). Für die Grenzfläche Luft-Glas beträgt er ca. 56.5° , zwischen Luft-Wasser 53.1° . Wenn das eingestrahlte Licht nicht unpolarisiert, sondern parallel zur Einfallsebene polarisiert ist (p-Polarisation), beobachtet man keine Reflexion (**Abb. 19**).

Dies gilt nur für ideale Systeme. Für reale Systeme beobachtet man in diesem Fall ein Minimum der Intensität des reflektierten Lichts, jedoch kein totales Verschwinden. Der Grund ist: in realen Systemen, vor allem bei Vorliegen einer Monoschicht, erfolgt der Wechsel der Brechungsindizes nicht abrupt (FRESNEL-Grenzschicht) sondern kontinuierlich. Ist die Monoschicht optisch anisotrop, tritt auch dadurch Reflexion auf. Daneben verursacht auch die Rauheit der Oberfläche (durch thermische Fluktuationen), dass ein Teil des Lichts reflektiert wird.

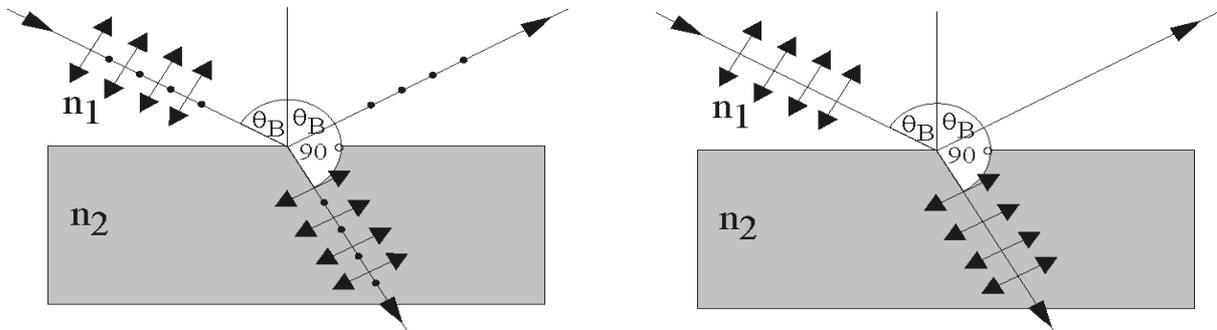


Abb. 19 Einstrahlen von unpolarisiertem (links) und *p*-polarisiertem Licht (rechts) unter dem BREWSTERwinkel. Nur im ersten Fall beobachtet man Reflexion.

Die Messung findet wieder bei gleichzeitiger Aufnahme einer Kompressionsisothermen statt. So ist es beispielsweise möglich Domänenstrukturen in Monofilmen zu beobachten. Die höher kondensierten Strukturen erscheinen auf Grund der höheren Oberflächendichte heller.

In **Abb. 20** ist der Aufbau eines BREWSTERwinkel-Mikroskops schematisch dargestellt. Als Lichtquelle dient ein Laser, dessen Lichtstrahl durch eine Faseroptik unter dem BREWSTERwinkel auf die Grenzfläche gerichtet ist. Das Mikroskop ist mit einer Videokamera und einer Möglichkeit zur digitalen Bilderfassung ausgestattet.

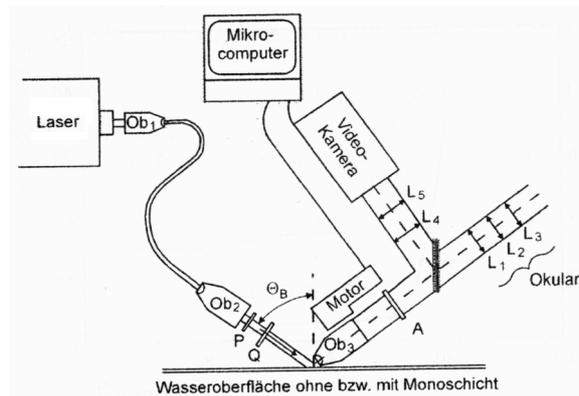


Abb. 20 Schematischer Aufbau eines BREWSTERwinkel-Mikroskops nach HÉNON und MEUNIER

2.7 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung bei Flüssigkristallen [78, 79] beruht auf demselben Prinzip wie die Beugung bei Kristallen. Bei herkömmlichen Kristallen wird die einfallende Röntgenstrahlung an den Atomen des Kristallgitters gestreut. Haben die Netzebenen einen Abstand d (**Abb. 21**) und

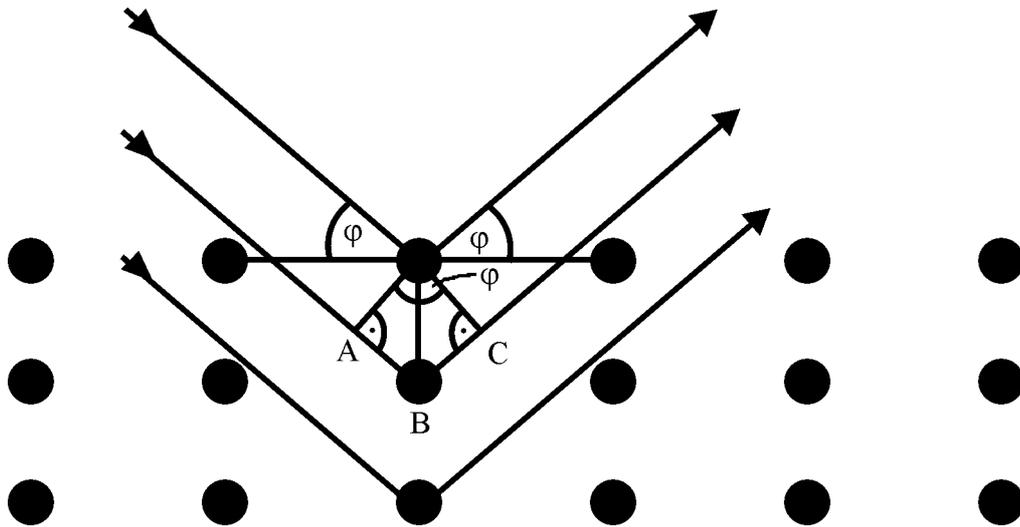


Abb. 21 Röntgenbeugung an einem Kristallgitter

fallen die Röntgenstrahlen unter dem Winkel φ ein, so gilt für den Gangunterschied der reflektierten Strahlen:

$$\overline{AB} + \overline{BC} n = 2d \sin \varphi \quad (2.5)$$

Für konstruktive Interferenz muss die BRAGGSche Bedingung erfüllt sein:

$$2d \sin \varphi = n\lambda \quad (2.6)$$

d.h. der Gangunterschied muss ein ganzes Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge λ sein.

In flüssigkristallinen Systemen amphiphiler Substanzen liegt, im Gegensatz zu Kristallen, keine kurzreichende ($< 5 \text{ \AA}$) Ordnung vor. Es herrscht jedoch eine weiter reichende Ordnung in einer, zwei oder drei Dimensionen. Ein typisches Röntgenbeugungsmuster eines lyotropen Flüssigkristalls zeigt eine Reihe scharfer Reflexe, die einem Abstand von $10 - 100 \text{ \AA}$ zugeordnet werden können. Sie sind in ihrer Form vergleichbar mit Reflexen, die in klassischen Kristallen vorkommen. Dann treten noch ein oder zwei breite Peaks auf, die Abständen von ca. 4.5 und 3.2 \AA^{-1} entsprechen. Den diffusen Reflex bei 4.5 \AA^{-1} beobachtet man allgemein

bei langkettigen Kohlenwasserstoffen. Dieser Reflex ist ein Anzeichen, aber kein Beweis, für den ungeordneten, d.h. flüssigkeits-ähnlichen Zustand der Kohlenwasserstoffketten. Die scharfen Peaks im Kleinwinkelbereich sind auf die Fernordnung im Flüssigkristall zurückzuführen. Form, Lage und Anzahl der Reflexe sind abhängig vom Amphiphil, der gebildeten Phase und der Zusammensetzung.

2.8 Lichtstreuung

Eine ausführliche Darstellung der Lichtstreuung würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen. Deshalb soll hier nur kurz auf die Theorie der Lichtstreuung, sowie die Möglichkeiten der Datenanalyse eingegangen werden. Der interessierte Leser sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.

2.8.1 Statische Lichtstreuung [80]

Durch das oszillierende elektromagnetische Feld wird in den Molekülen ein oszillierender Dipol induziert. Dies entspricht einem Sender von dem eine Sekundärstrahlung, die Streustrahlung ausgeht. Die Stärke des induzierten Dipolmomentes und damit auch die Stärke der Streustrahlung hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküls ab.

Für ein ideales Gas ergibt sich für die Streuintensität i_s eines einzelnen Moleküls (vertikal polarisiertes Primärlicht):

$$i_s = \frac{16 \cdot \pi^4 \cdot \alpha^2}{\lambda_0^4 \cdot r^2} \cdot I_0 \quad (2.7)$$

- i_s : Intensität des Streulichts
- I_0 : Intensität des eingestrahnten Primärlichts
- α : Polarisierbarkeit des Moleküls
- r : Abstand Detektor – Streuzentrum
- λ_0 : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts

Um Messungen leichter vergleichbar zu machen, normiert man die gemessene Streuintensität. Man definiert das sogenannte RAYLEIGH-Verhältnis.

RAYLEIGH-Verhältnis $R(\theta)$ für vertikal polarisiertes Primärlicht mit einem Streuzentrum:

$$R(\theta) = \frac{i_s r^2}{I_0} = \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot \alpha^2}{\lambda_o^4} \quad (2.8)$$

Betrachtet man reale Gase oder geht zu Flüssigkeiten bzw Lösungen über, ist diese vereinfachte Betrachtung nicht mehr zulässig.

Die Fluktuationen der Polarisierbarkeit kann auf die Fluktuationen der Dichte und der Konzentration der Lösung durch thermische Bewegung zurückgeführt werden [81, 82]. Nur durch lokale Unterschiede im Brechungsindex tritt Streuung auf.

Nach längerer Rechnung ergibt sich:

$$R(\theta) = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot R \cdot T \cdot c \cdot n_o^2}{N_A \cdot \lambda_o^4} \left[\rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) + c \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_T^2 \left(\frac{\partial c}{\partial \Pi} \right) \right] \cdot F(\theta) \quad (2.9)$$

R : Gaskonstante λ_o : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts

n_o : Brechungsindex Lösungsmittel ρ : Dichte

T : Temperatur Π : osmotischer Druck

N_A : AVOGADRO Konstante c : Konzentration

$F(\theta)$: Polarisationsfunktion

$F(\theta) = \cos^2(\theta)$ horizontal polarisiertes Primärlicht

$F(\theta) = 1$ vertikal polarisiertes Primärlicht

$F(\theta) = \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2}$ unpolarisiertes Primärlicht

Da man nur an der Streuung der gelösten Substanz interessiert ist, ist es sinnvoll, ein Exzess-RAYLEIGH-Verhältnis zu definieren:

$$R(\theta) = R(\theta)_{sol} - R(\theta)_{solv} \quad (2.10)$$

Das EXZESS-RAYLEIGH-Verhältnis ist durch die zeitgemittelte Schwankung der Exzess-Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$ bestimmt. Die Streuintensität, die durch Dichteschwankungen hervorgerufen wird, kann für verdünnte Lösungen ganz dem Lösungsmittel zugeschrieben werden. Die os-

osmotische Kompressibilität $\left(\frac{\partial c}{\partial \Pi}\right)$ kann für nicht ideale Lösungen durch eine Virialreihenentwicklung dargestellt werden.

$$\Pi = RTc \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2.11)$$

M : Molekulargewicht

A_i : i -ter Virialkoeffizient

Durch differenzieren nach der Konzentration und Abbruch nach dem zweiten Glied erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial c}\right)_T = RT \left(\frac{1}{M} + 2 A_2 c \right) \quad (2.12)$$

Für die Auswertung ist es günstiger das inverse RAYLEIGH-Verhältnis $\frac{Kc}{R(\theta)}$ aufzutragen, da der Verlauf länger linear bleibt als für das nicht invertierte RAYLEIGH-Verhältnis. Aus Gleichung (2.9) ergibt sich so:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c}\right)_T = \left[\frac{1}{M} + 2 A_2 c \right] \quad (2.13)$$

mit

$$K = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4 n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 F(\theta) \quad (2.14)$$

M : Molmasse (Gewichtsmittel M_w bei vorliegen polydispenser Systeme)

A_2 : zweiter Virialkoeffizient der osmotischen Kompressibilität
ist ein Mass für die Wechselwirkung der Molküle

$F(\theta)$: Polarisationsfunktion (Gleichung (2.9))

Für Teilchen im Grössenbereich $\lambda/20 < r < \lambda$ kann man keinen punktförmigen Sender mehr annehmen. In diesen System tritt eine destruktive Interferenz der von unterschiedlichen Orten des gleichen Moleküls gestreuten Lichtes ein (ausgenommen das unter einem Winkel von 0°

detektierte Streulicht). Das Signal des gestreuten Lichts wird um den Formfaktor $P(q)$ reduziert.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{RT \cdot P(q)} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right)_T = \left[\frac{1}{M \cdot P(q)} + 2 A_2 c \right] \quad (2.15)$$

q : Streuvektor mit $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

Der Formfaktor $P(q)$ bzw. gemittelte Formfaktor $\overline{P(q)}$ lässt sich in Beziehung mit dem quadratischen Trägheitsradius R_g^2 setzen.

$$\overline{P(q)} = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (2.16)$$

Somit ergibt sich:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{R_g^2}{3} q^2 - \dots \right] + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 + \dots \quad (2.17)$$

Der Trägheitsradius ist definiert als der gemittelte Abstand der Massenpunkte eines Körpers zu seinem Schwerpunkt bzw. das Integral der Massenverteilung eines Körpers über sein Volumen:

$$R_g^2 = \frac{\int_V m(r_i) r_i^2 dV}{\int_V m(r_i) dV} \quad (2.18)$$

$m(r_i)$: Massenpunkt im Abstand r_i

2.8.1.1 Zimm-Auftragung

Trägt man $\frac{Kc}{R(\theta)}$ gegen $(q^2 + kc)$ auf und extrapoliert auf den Streuvektor $q=0$ und die Konzentration $c=0$, so kann man aus dem Ordinatenabschnitt die Molmasse M ermitteln. Aus den

Steigungen der Grenzgeraden erhält man den quadratischen Trägheitsradius R_g^2 und den zweiten Virialkoeffizient A_2 . Die Konstante k dient lediglich der Spreizung der Auftragung. Liegen, wie üblich, polydisperse Systeme vor so erhält man aus den Berechnungen das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i^N n_i M_i^2}{\sum_i^N n_i M_i} \quad (2.19)$$

M_i : Molmasse der i -ten Komponente

n_i : Anzahl der Moleküle der Komponente i

und das z-Mittel (Zentrifugalmittel) des quadratischen Trägheitsradius $R_{g,z}^2$

$$R_{g,z}^2 = \frac{\sum_i^N n_i M_i^2 R_{g,i}^2}{\sum_i^N n_i M_i^2} \quad (2.20)$$

2.8.2 Dynamische Lichtstreuung [107, 108]

Bisher wurden die streuenden Moleküle als im Raum fixiert betrachtet. Diese Annahme ist gerechtfertigt solange man die zeitgemittelte Streuintensität misst. Misst man die Streuintensität aber mit einer Auflösung von Milli- bzw. Mikrosekunden, gilt diese Annahme nicht mehr. Die Streuintensitäten variieren mit der Zeit. Diese Variation enthält Information über die zufällige Bewegung der Streuzentren (BROWNSche Bewegung) und somit über deren Diffusionskoeffizienten. Die Moleküle bewegen sich zufällig in unterschiedliche Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Zusätzlich erfolgen noch Rotationen und Schwingungen der Moleküle bzw. der Molekülgruppen. Da sich die molekularen Sender bewegen erhält man wegen des DOPPLER-Effektes ein ganzes Spektrum von Streulichtfrequenzen, das DOPPLER-Shift-Spektrum $J(q, \omega)$. Die Breite der Frequenzverteilung liegt bei wenigen Kilohertz bei einer Anregungsfrequenz in der Größenordnung von 10^{14} Hz. Dieser kleine Frequenzbereich kann interferometrisch nicht aufgelöst werden. Man kann dieses Problem umgehen indem man nicht die Intensitätsfluktuationen im Frequenzraum misst, sondern die

korrespondierende Funktion im Zeitraum. Dabei wird die Intensitätsfluktuationen des Streulichts in kurzen Intervallen über einen längeren Zeitraum registriert. Man erhält so die Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität $g_2(\tau)$. Nach dem WIENER-KHINTCHINE-Theorem [83] ist die Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität die inverse Fourier-Transformierte der spektralen Dichte des Streulichts.

Normierte Intensitäts-Zeitautokorrelationsfunktion g_2 :

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.21)$$

$I(t)$: Intensität des Streulichts zur Zeit t

Die Feld-Zeitautokorrelationsfunktion $g_1(t)$ ist mit der angewendeten homodynen Methode (d.h. man misst das reine Streulicht, ohne Überlagerung eines Teils des eingestrahnten Lichtes) nicht direkt experimentell bestimmbar. Durch die Siegert-Relation

$$g_2(\tau) = 1 + \xi [g_1(\tau)]^2 \quad (2.22)$$

kann sie aber aus g_2 berechnet werden. ξ ist eine apparative Konstante, die ungefähr 1 entspricht.

Für kleine, monodisperse Partikel gehorcht die Feld-Zeitautokorrelationsfunktion einem einfachen Exponentialgesetz:

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2.23)$$

wobei die Abklingrate $\Gamma = D_0 q^2$ den freien Translations-Diffusionskoeffizienten D_0 enthält. Aus dem Diffusionskoeffizienten D_0 kann für den Grenzfall unendlicher Verdünnung mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_0 = \frac{k_b T}{6 \pi \eta R_h} \quad (2.24)$$

der hydrodynamische Radius R_h bestimmt werden. Dabei nimmt man an, dass die Geometrie des Aggregats dem einer harten Kugel entspricht.

In der Realität betrachtet man jedoch polydisperse Systeme, Systeme mit nicht sphärischen oder miteinander wechselwirkenden Partikeln. Daher hat man nicht nur eine Abklingrate sondern eine Verteilung von Abklingraten zu berücksichtigen:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2.25)$$

Wobei die Verteilung der Γ -Werte, $G(\Gamma)$, normiert ist:

$$\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.26)$$

Für die Datenanalyse gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Drei werden hier etwas näher erläutert.

2.8.3 Kumulantenanalyse

Man setzt für die Autokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ eine Reihenentwicklung an. An die logarithmierte Autokorrelationsfunktion wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein Polynom angepaßt.

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma_1\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \dots} \quad (2.27)$$

Γ : erster Kumulant

μ_n : n -ter Kumulant

Der erste Kumulant Γ beschreibt eine reziproke Relaxationszeit. Mit ihm kann der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden:

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2.28)$$

Aus dem zweiten Kumulanten μ_2 lässt sich der Polydispersitätsindex (PDI) ermitteln:

$$PDI = \frac{\mu_2}{\Gamma^2} \quad (2.29)$$

Er beschreibt die Varianz der Verteilung. Im Idealfall eines monodispersen Systems nimmt der PDI den Wert Null an. Er ist neben der Uneinheitlichkeit U

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (2.30)$$

M_n : Zahlenmittel der Molmasse

ein Mass für die Breite der Molmassenverteilung. Durch den dritten Kumulanten erhält man Aussagen über die Assymetrie der Verteilung. Diese Methode ist eigentlich nur zur Analyse monomodaler, polydisperser Systeme geeignet.

2.8.4 KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS-Methode [84]

Bei dieser Methode wird eine exponentielle Modellfunktion direkt an die Autokorrelationsfunktion angepasst. Man geht davon aus, dass eine Mischung von an sich monodispersen Teilchen vorliegt. Um bis zu einem gewissen Grad der Polydispersität dieser Teilchen Rechnung zu tragen verwendet man gespreizte Exponentialfunktionen. Um in ihren Relaxationszeiten stark unterschiedliche Spezies zu berücksichtigen kann man zwei manchmal auch drei KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS Funktion verwenden:

$$g_1(\tau) = A_1 e^{-\left(\frac{\tau}{b_1}\right)^{\beta_1}} + A_2 e^{-\left(\frac{\tau}{b_2}\right)^{\beta_2}} + \dots \quad (2.31)$$

Aus der Modellfunktion kann die mittlere Relaxationszeit berechnet werden:

$$\langle \tau \rangle = \frac{b}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (2.32)$$

Γ ist die Gammafunktion von $\left(\frac{1}{\beta}\right)$, β ($0 < \beta \leq 1$) beschreibt die Breite des zu Grunde liegenden Relaxationszeitenspektrums und ist damit ein Mass für die Polydispersität der Probe. Für $\beta < 1$ ist das Spektrum verbreitert. Die Methode ist zur Auswertung multimodaler Spektren geeignet.

2.8.5 Inverse LAPLACE-Transformation (CONTIN)

Rein mathematisch, ohne Annahme eines physikalischen Modells erhält man durch die Inversion der LAPLACE-Transformation von Gleichung (2.25) die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $G(\Gamma)$. Die Inversion ist aber nicht eindeutig und man benötigt daher Kriterien, um die wahrscheinlichsten Lösungen zu wählen. Diese Bewertung wird von dem verwendeten Analysenprogramm CONTIN (hier in der Implementation von ALV Langen) automatisch durchgeführt. Der Nachteil dieser Methode ist ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Rauschen.

3 Resultate und Diskussion

3.1 Synthesen

3.1.1 Synthese der Modellverbindungen

Um die Durchführbarkeit der Synthesen zu testen und um acyclische Vergleichssubstanzen zur Verfügung zu haben werden die Verbindungen **7**, **8**, **9** und **10** (**Abb. 22**) hergestellt.

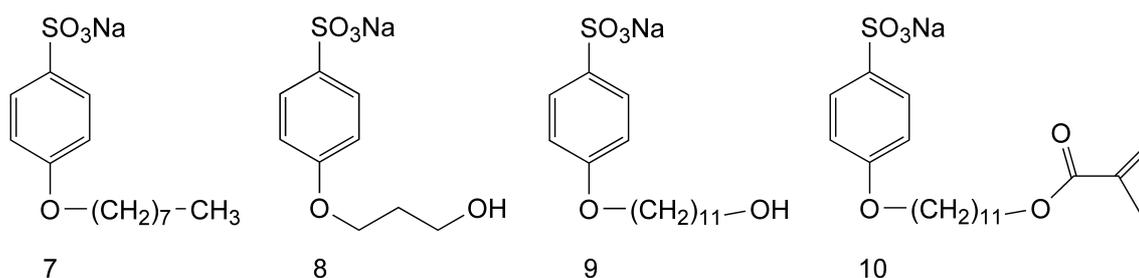


Abb. 22 Phenolsulfonsäureether

Verbindung **7** wird durch Verethern von Phenol-4-sulfonsäure Natriumsalz mit Octylbromid in DMSO/NaOH/Wasser erhalten. Für die Ether **8** und **9** wird Chlorpropanol bzw. Bromundecanol als Alkylierungsmittel eingesetzt. Es ist nicht nötig die Hydroxygruppe zu schützen. Die Substanzen können rein gewonnen werden. Den Methacrylsäureester **10** erhält man durch azeotropes Verestern von **3** mit Methacrylsäure in Benzol unter Zugabe von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor. Entstehendes Wasser wird durch Molekularsieb entfernt.

3.1.2 tetra(p-Natriumsulfo)calix[4]arene

Für die Synthese der tetra(p-Natriumsulfo)calix[4]arene sind zwei Vorgehensweisen denkbar (**Abb. 23**):

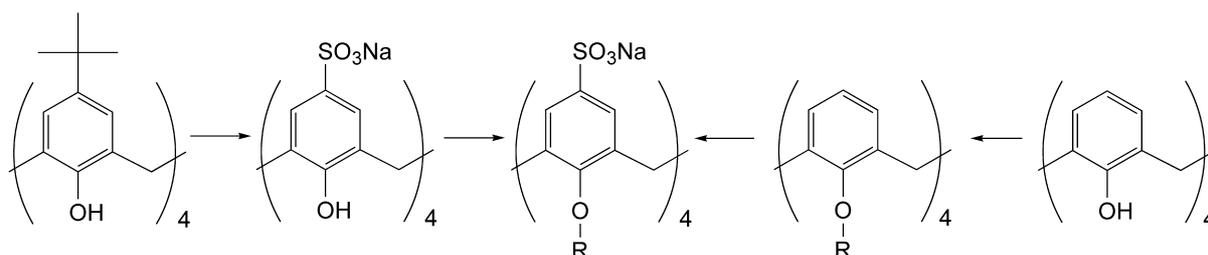


Abb. 23 Synthesemöglichkeiten alkylierter Calix[4]arensulfonate

Da eine Sulfonierung hohe Ansprüche an andere funktionelle Gruppen stellt, ist es günstig, den Sulfatrest gleich zu Beginn einzuführen. Aufgrund der positiv verlaufenden Vorversuche mit den acyclischen Verbindungen schien dieser Weg am attraktivsten, da man dadurch bei der Wahl der hydrophobe Reste R einen grösseren Spielraum erlangt. Für diese Synthese wird *tert*-Butyl-calix[4]aren durch eine *ipso*-Substitution mit konzentrierter Schwefelsäure direkt in **(3)** bzw. die freie Sulfonsäure überführt (**Abb. 24**).

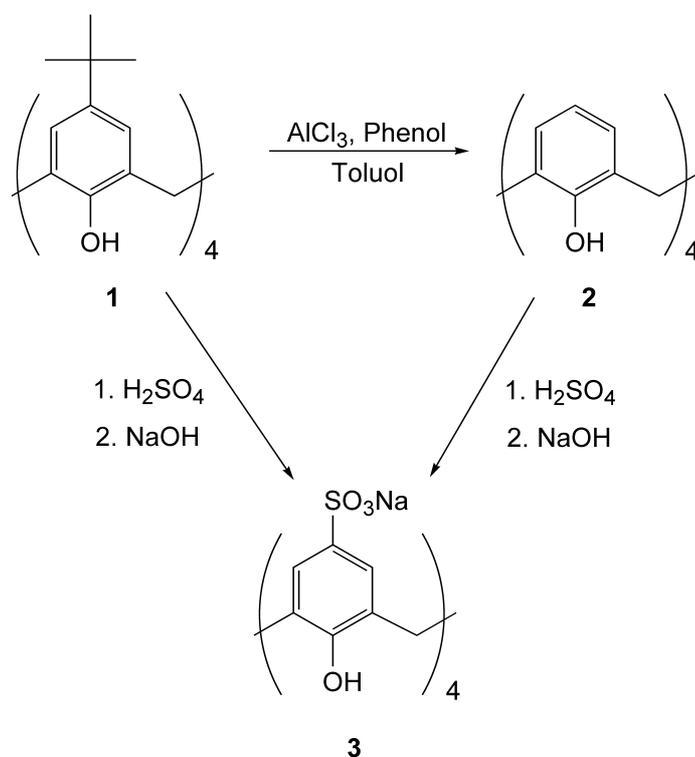


Abb. 24 Synthese von Calix[4]arensulfonat

Die Reaktion verläuft gut, als zweites Produkt entsteht aber das Natriumsalz der But-2-en-

1,4-disulfonsäure. Die beiden Salze sind nur schwierig voneinander zu trennen. Deshalb wird in einem zusätzlichen Schritt die *tert*-Butylgruppe durch eine Retro-FRIEDEL-CRAFTS-Synthese entfernt. Das erhaltene Calix[4]aren (**2**) wird unter den gleichen Bedingungen wie (**1**) sulfoniert. Beide Reaktionen verlaufen glatt und in guten Ausbeuten.

Das *tetra*-(*p*-Natriumsulfo)calix[4]aren löst sich gut in Wasser, ein wenig in DMSO und DMF. In anderen, gebräuchlichen Solventien ist die Löslichkeit meist sehr schlecht. Durch Veretherung sollte das Natriumsulfonat (**3**) weiter umgesetzt werden (**Abb. 25**). Hier erweist sich die schlechte Löslichkeit, insbesondere des Phenolat-Ions, als Hindernis bei der Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen.

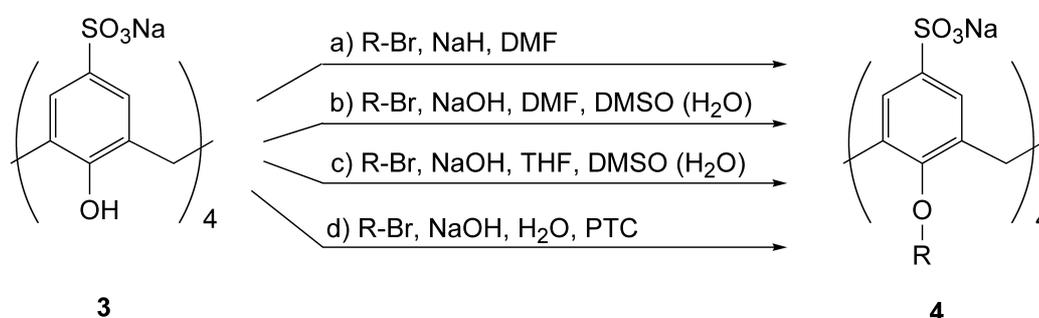


Abb. 25 Synthese *O*-alkylierter Calix[4]arensulfonate

Zuerst wurde versucht (**3**) in wasserfreiem DMF und NaH als Base mit Octylbromid zu verethern. Dies sind Standardbedingungen, die üblicherweise den entsprechenden *cone*-Ether in guten Ausbeuten liefern [85,86]. Leider ist das Phenolat-Ion von **3** kaum in DMF löslich und die Reaktion läuft in Suspension ab. Umsetzungen mit Alkylbromiden blieben erfolglos. Die in der Literatur [87] angeführten sterischen Gründe scheinen jedoch nicht allein ausschlaggebend für das Misslingen der Veretherung von **3** zu sein. Unter anderen Reaktionsbedingungen findet die Umsetzung nämlich durchaus statt. Ein Ersatz der Base durch Natriumhydroxid und des Lösungsmittels durch eine Mischung von DMF und DMSO ergibt keine Verbesserung. Erst die Verwendung einer DMSO-THF-Mischung und pulverisiertem Natriumhydroxid als Base ergeben teilweise Umsetzungen. THF dient wahrscheinlich als Phasenvermittler für das in DMSO schlecht lösliche Alkylhalogenid. Die gelungenen Synthesen lassen sich leider meistens nicht reproduzieren und sind daher ungeeignet.

Es werden auch Versuche unter Phasentransferkatalyse durchgeführt. Als Phasentransferkatalysator (PTC) wird Aliquat 336 (Tricaprylammoniumchlorid, ein

technisches Produkt) verwendet. Mit Aliquat 336 kann (**3**) zwar (teilweise) verethert werden, doch bereitet die Abtrennung des PTC Schwierigkeiten.

Die verwendeten Alkylhalogenide ermöglichen keine weitere Funktionalisierung des unteren Randes. Daher ist die geplante Verwendung von langkettigen α,ω -Halogenalkylacrylaten oder von THP-Ethern langkettiger α,ω -Halogenalkanole unter diesen Voraussetzungen nicht sinnvoll.

3.1.3 Sulfonierungsversuche an veretherten Calixarenen

Da mit dem Einführen der polaren Sulfonsäuregruppe die Löslichkeitseigenschaften negativ beeinflusst werden, wird nun versucht, diesen Schritt zu einem späteren Zeitpunkt durchzuführen. Zuerst wird Calix[4]aren **2** mit Octylbromid in DMF und mit NaH als Base verethert. Man erhält den Tetraoctylether **5** in guten Ausbeuten ausschließlich in der cone-Form [85]. Zur Einführung der Sulfonsäuregruppe wurden die Reaktionen in (**Abb. 27**) ausprobiert. In der Literatur gibt es Beispiele in denen Phenolether von Halogenalkanen oder ω -Halogencarbonsäureester in die entsprechenden Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurechloride überführt wurden [88]. Bei den Calixarenen wurden z.B. durch Chlorsulfonierung der entsprechenden Calix[4]arene in Chloroform folgende tetrakis(Chlorosulfonyl)calix[4]arene (**Abb. 26**) hergestellt [89]:

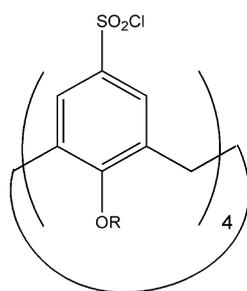


Abb. 26 tetrakis(Chlorosulfonyl)calix[4]arene

Analog zu den oben erwähnten Synthesen wurden folgende Umsetzungen versucht:

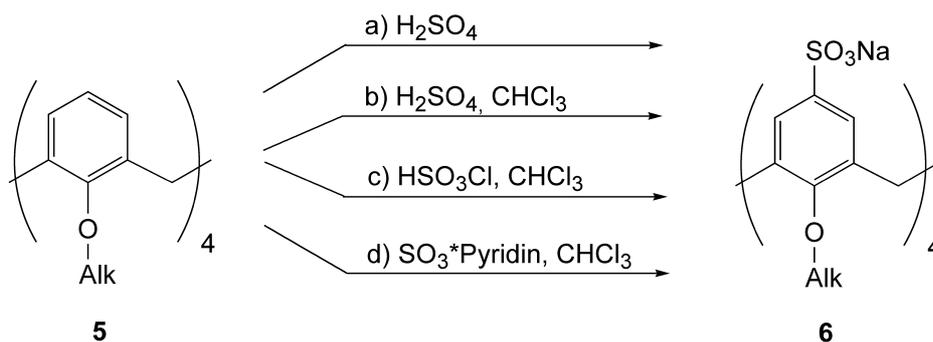


Abb. 27 Sulfonierungsversuche an *O*-Alkylierten Calix[4]arenen

Die Sulfonierung wird mit einem grossen Überschuss an Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Nach der Aufarbeitung und Isolierung wird vom erhaltenen Rohprodukt ein NMR-Spektrum angefertigt. Es ist im wesentlichen identisch mit dem unveretherten Calix[4]arensulfonat. In den typischen Bereichen für die Alkanprotonen und die $-\text{O}-\text{CH}_2$ -Protonen sind nur geringe Signalintensitäten zu beobachten. Durch die Schwefelsäure wird die phenolische Etherbindung fast quantitativ gespalten. Die Sulfonierung in Chloroform oder mit rauchender Schwefelsäure unter Eiskühlung bleibt ebenso erfolglos wie die Versuche der Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. In jedem Fall ist zumindest eine teilweise Abspaltung der Alkylketten zu verzeichnen. Der nicht so reaktiv wirkende Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex reagiert nicht. Es kann nur unverändertes Edukt isoliert werden.

3.1.4 Calixarene mit quarternärer Ammoniumkopfgruppe

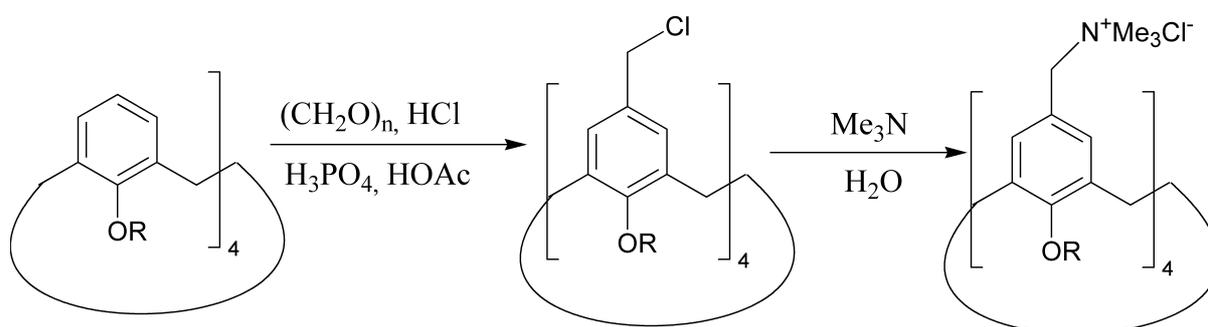


Abb. 28 Synthese *O*-alkylierter Calix[4]arene mit quart. Ammoniumkopfgruppen

Ausgehend von den leicht zugänglichen, langkettigen Calixarenethern kann durch umsetzen mit Paraformaldehyd und Salzsäure in einer Mischung von Dioxan/Essigsäure/Phosphorsäure eine Chlormethylierung der *para*-Position erreicht werden. Durch die relativ milden Bedingungen (Pufferung durch Phosphorsäure/Essigsäure) kann eine Etherspaltung

weitgehend vermieden werden. Die Reaktion verläuft mit zunehmender Länge der Alkylkette schwieriger, aber so kann auf den stark cancerogenen Chlormethylether oder den teuren Chloromethyl-octylether mit Zinntetrachlorid verzichtet werden. Zumal die Verwendung der starken Lewis-Säure Zinn(IV)chlorid wieder die Gefahr einer Etherspaltung in sich birgt. Die anschließende Umsetzung des erhaltenen Benzylchlorids wird mit gasförmigen Trimethylamin oder mit wässriger Trimethylaminlösung in THF durchgeführt. Das 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(octyloxy)calix[4]arentetrachlorid (**AmmoCalixC8**) und das 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(dodecyloxy)calix[4]arentetrachlorid (**AmmoCalixC12**) kann so in ausreichenden Mengen synthetisiert werden. Beide Möglichkeiten der Umsetzung liefern etwa die gleichen Ausbeuten. Aufgrund der unangenehmen Eigenschaften des gasförmigen Trimethylamins wird die Umsetzung mit wässriger Trimethylaminlösung bevorzugt. Trotz der für eine Chlormethylierung recht milden Reaktionsbedingungen bleibt nicht viel Spielraum bei der Wahl der Substituenten des unteren Randes. Möglich wäre z.B. die Verwendung eines langkettigen α,ω -Halogen-carbonsäureesters als Alkylierungsmittel. Wenn auch die Estergruppe während der Chlormethylierung gespalten wird, so sollte doch die Carboxylgruppe unverändert bleiben.

3.1.5 Calixarene mit aromatischen Aminkopfgruppen

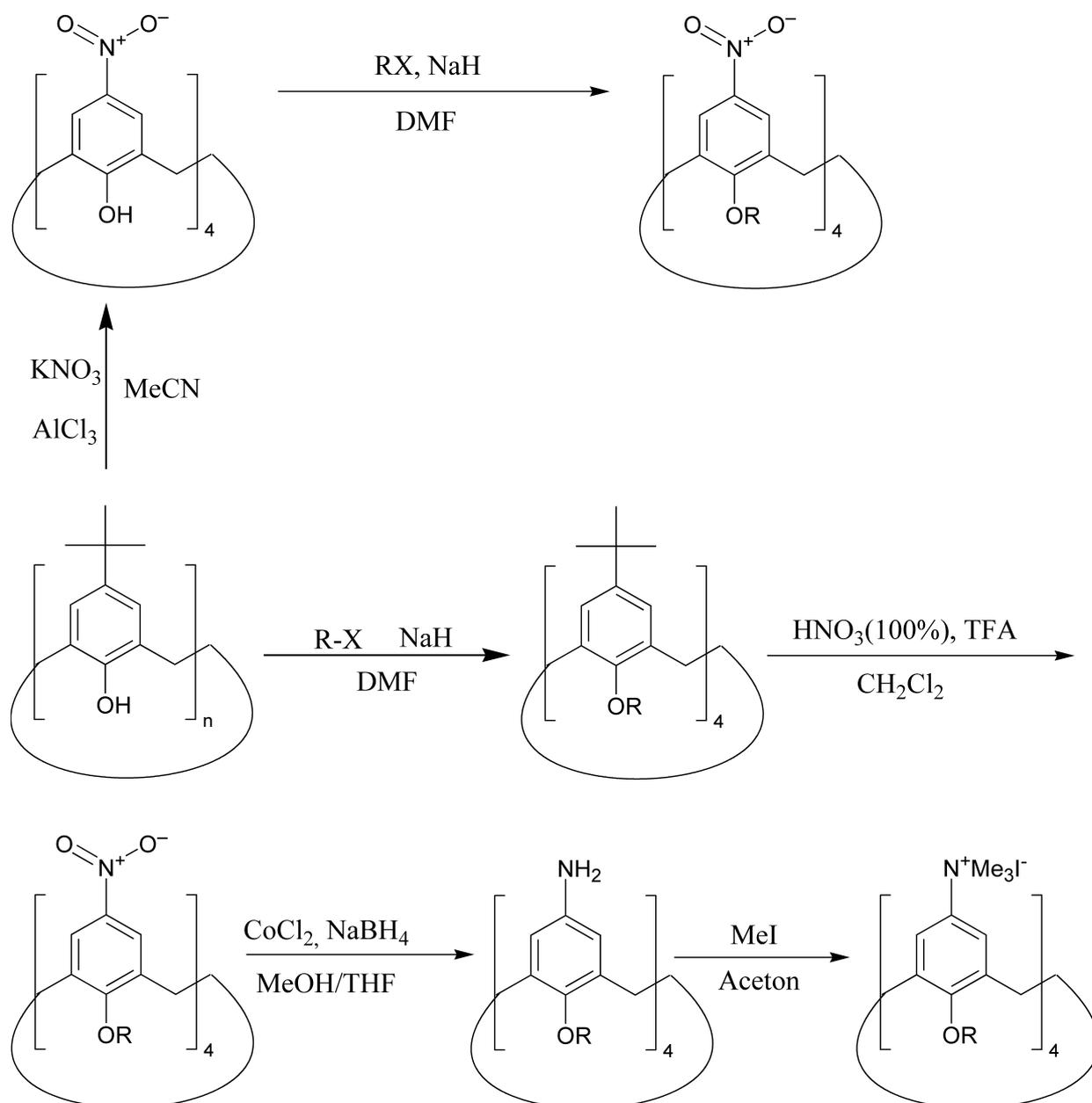


Abb. 29 Synthese der Anilino-calix[4]arene

Analog zu den Sulfocalixarenen wird zuerst das freie Calixaren in *para*-Position nitriert. Veretherungsversuche des tetra-Nitrocalix[4]arens mit Alkylbromiden unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen liefern aber immer Mischungen unterschiedlicher Konformere. Scheinbar ist die Stabilisierung des cone-Konformeren durch die verwendete Base in DMF als Lösungsmittel nicht mehr ausreichend, so dass Konformerenmischungen entstehen können. Ein Grund kann die unterschiedliche Grösse und Polarität der Kopfgruppe aber auch die höhere Acidität der OH-Protonen sein. Aufgrund dieser Tatsache wurde diese

Syntheseroute nicht mehr weiter verfolgt. Alternativ wurde, wie bei den Sulfonierungen, versucht die Calixarenether zu nitrieren. Da nach [93] die *ipso*-Nitrierung schneller von statten geht als die Nitrierung der Calixarenether, wurde als Edukt ein *tert*-Butylcalix[4]arenether eingesetzt. Umsetzungen mit konz. Salpetersäure, Mischungen aus Salpetersäure / Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und selbst rauchender Salpetersäure / Essigsäure [93, 109] bleiben erfolglos. Die Umsetzungen sind entweder unvollständig, oder es erfolgt teilweise Etherspaltung. Erst die Reaktion mit rauchender Salpetersäure / Trifluoressigsäure [34] erbringt die gewünschte Substanz. Die Reaktionszeiten sind sehr kurz und die Reaktion verläuft unter Eiskühlung bis max. Raumtemperatur. Trotzdem entstehen viele Nebenprodukte und durch die Reinigung geht viel Substanz verloren. Nach der Reinigung wird die Nitrogruppe mit Natriumborhydrid unter Cobaltkatalyse zum entsprechendem Amin reduziert [90-92]. Reduktionsversuche mit Natriumborhydrid aber auch Wasserstoff / Palladium bleiben erfolglos bzw. liefern nur teilreduzierte Verbindungen. Die Abtrennung der entstehenden Cobaltoxide bereitet Schwierigkeiten. Um die Wasserlöslichkeit des Produktes zu erhöhen, wird das aromatische Amin mit Methyljodid in DMF quarternisiert.

Obschon die verwendeten Reagentien nicht viel Spielraum bei der Wahl der funktionellen Gruppen lassen, sind die Reaktionsbedingungen, verglichen mit den der anderen Umsetzungen, recht moderat. Trotz der oben erwähnten Schwierigkeiten wird deshalb versucht ein mit 5-Brompentylacetat veretheretes *p-tert*-Butylcalix[4]aren in das Amin zu überführen. Denn um die amphiphilen Calixarene weiter zu modifizieren sind reine Alkylgruppen ungeeignet. Doch schon die Veretherung verläuft mit schlechten Ausbeuten und das Produkt ist schwierig zu reinigen. Hier würde die Verwendung von 5-Iodpentylacetat wahrscheinlich eine Verbesserung bringen. Die Nitrierung, die analog zu der oben beschriebenen Reaktion ausgeführt wird, erfolgt unter Erhalt der Estergruppe und der Etherbindung. Auch hier scheint die Nitrierung von vielen Nebenreaktionen begleitet zu sein, was die Reinigung schwierig gestaltet und die Ausbeuten stark verringert. Auf Versuche zur Reduktion wurde deshalb verzichtet.

Da sowohl die Nitrierung als auch die Reduktion nur schlechte Ausbeuten liefern, für die weiteren Untersuchungen aber grössere Mengen benötigt werden, wird auch diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

3.1.6 Calixarene mit Carboxylkopfggruppen

Die Einführung *para*-ständiger Carboxylgruppen erscheint erstrebenswert, da durch die pH -

Abhängigkeit die Löslichkeit in polaren Medien gesteuert werden kann. Die Carboxylgruppen können zudem einfach weiter derivatisiert werden.

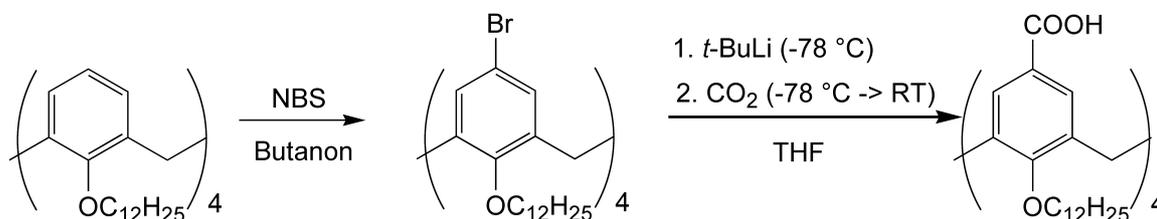


Abb. 30 Synthese *O*-alkylierter CarboxyCalix[4]arene

Oxidative Abbaureaktionen von *p*-Acylcalixarenen bzw. Hydrolyse von *p*-Cyanocalixarenen wurden schon publiziert [94, 95]. Die Synthesen der Ausgangssubstanzen sind jedoch nicht befriedigend und die Oxidationen liefern meist nur schlechte Ausbeuten. So wird zuerst der gewünschte Ether hergestellt und dann versucht, CO₂ direkt als Elektrophil in den Aromaten einzuführen. Um dies zu erreichen wird der Calixarenether mit NBS in *para* – Stellung bromiert. Die Reaktion verläuft glatt und mit guten Ausbeuten. Mit *tert*-Butyllithium kann das erhaltene Produkt bei -78 °C in THF lithiiert werden. In die dabei entstehende zähe Suspension wird getrocknetes, gasförmiges Kohlendioxid durch eine feine Sinterfritte eingeleitet. Dadurch wird auch eine ausreichende Durchmischung des Ansatzes erreicht. Die Aufarbeitung liefert schliesslich die gewünschte Tetracarbonsäure 25,26,27,28-Tetra-*n*-dodecyloxyCalix[4]aren-5,11,17,23-tetracarbonsäure (**CarboxyCalixC12**) in guten Ausbeuten.

3.2 Aggregationsverhalten der amphiphilen Calix[4]-arene bei kleinen Konzentrationen

3.2.1 Löslichkeitsverhalten

Die synthetisierten Verbindungen AmmoCalixC8 und AmmoCalixC12 mit einer C₈ - bzw. C₁₂ - Alkylkette sind in Wasser (und einigen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform) erstaunlich gut löslich. In Wasser sind annähernd molare Konzentrationen realisierbar. Im Gegensatz dazu zeigt das CarboxyCalixC12 in der freien Säureform ein gänzlich anderes

Verhalten. Ausser in THF ist die Verbindung in keinem der getesteten Lösungsmitteln in nennenswertem Umfang löslich. Auch in Wasser löst sich die Substanz nicht freiwillig. Behandelt man diese Mischung 30 bis 60 min mit Ultraschall erhält man eine stark streuende, transparente Lösung. Man kann jedoch nur kleine Mengen des Calixarens in Lösung bringen. Diese Lösungen sind nur wenige Tage stabil. Danach kann man die Sedimentation eines Feststoffes beobachten. Eine weitere Möglichkeit wässrige Lösungen des Calixarens herzustellen besteht in der langsamen Injektion einer THF Lösung des Calixarens in einen grossen Überschuss Wasser. Anschliessend entfernt man das verwendete THF am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck. Auch diese Lösungen sind nur begrenzt haltbar. Um die Löslichkeit zu erhöhen wurde als Lösungsmittel anstelle von Wasser verdünnte Natronlauge verwendet (0.1 N). Leider konnte keine bessere Löslichkeit festgestellt werden. Vielmehr flockt bei Zugabe verdünnter Natronlauge zu den wässrigen Lösungen ein Feststoff aus. Dieses Verhalten wird auch bei Lithium- und Kaliumhydroxid beobachtet. Verwendet man als Base hingegen eine verdünnte Ammoniumhydroxidlösung so bildet sich auch ohne Ultraschall eine transparente, streuende Lösung. Dasselbe Verhalten beobachtet man mit Tetramethyl- und Tetraethylammoniumhydroxid. Hier beobachtet man eine Zunahme der Löslichkeit, gleichzeitig nimmt die Streuintensität ab. Verwendet man Cesiumhydroxid so erhält man klare Lösungen die keine Streuung mehr zeigen. Die Kationen scheinen die hydrophobe/hydrophile Balance des CarboxyCalixC12 zu modulieren [96, 97].



Schwach hydratisiert
Chaotrop

Stark hydratisiert
Kosmotrop

Abb. 31 HOFMEISTER Reihe der Kationen

In **Abb. 31** ist die HOFMEISTER Reihe der Kationen abgebildet. Die Ionen werden nach der Fähigkeit zur relativen Strukturierung von Wasser eingeteilt. Chaotrope Ionen zerstören die Ordnung von Wasser, kosmotrope erhöhen sie. Das Ausmass der Strukturierung des Wassers wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: die Viskosität in Abhängigkeit des zugesetzten Salzes und die Entropie der Salzsolvatation. Im allgemeinen haben Anionen einen stärkeren Effekt auf die Modulation des hydrophoben Effekts [98-100].

3.2.2 Lichtstreuung

Um das Aggregationsverhalten der AmmoCalixC8/C12 näher zu charakterisieren werden sie durch dynamische Lichtstreuung untersucht. Die gefilterten, wässrigen Lösungen werden bei unterschiedlichen Winkeln vermessen. Dabei zeigt sich, dass erst relativ hohe Konzentrationen an AmmoCalixC8/C12 zu einer akzeptablen Streuintensität führen. Die Messungen wurden im Bereich 1 – 20 mg/ml durchgeführt. Die Messungen mit 1 mg/ml und 3 mg/ml zeigen kaum mehr Streuung und sind deshalb schwierig auszuwerten. Dies kann darauf hindeuten, dass grössere, stärker streuende Aggregate nur in kleinen Mengen gebildet werden oder bei diesen Konzentrationen wieder zerfallen. Eine andere Möglichkeit ist, dass das System nur ein kleines Brechungsindexinkrement aufweist. Die Datenauswertung mit KOHLRAUSCH - WILLIAMS - WATTS, Kumulantenfit und Contin zeigt eine hohe Polydispersität. Die Kumulantenanalyse ergibt einen Polydispersitätsindex (PDI) zwischen 0.35 und 0.45. Es können also sowohl unterschiedlich grosse, als auch Aggregate mit unterschiedlichen Geometrien nebeneinander vorliegen. Die Analyse der DLS-Messungen ergibt eine ungefähren hydrodynamischen Radius R_H von 95 nm. Die Streuung der Messwerte ist aber gross und eine detaillierte Analyse der Lichtstreudaten ist sinnlos. Man kann nur eindeutig auf das Vorhandensein grösserer Aggregate schliessen nicht jedoch deren Form. Eine Analyse durch statische Lichtstreuung ist unter diesen Umständen nicht möglich.

Für die Messungen des CarboxyCalixC12 wird eine gefilterte Lösung (0.45 μm) in 0.1N Ammoniak verwendet. Es werden die Winkel von 30° bis 150° in 10° Schritten vermessen. Die Daten werden durch KOHLRAUSCH - WILLIAMS - WATTS, Kumulantenanalyse und Contin ausgewertet. Die Kumulantenanalyse ergibt einen Polydispersitätsindex (PDI) zwischen 0.26 und 0.35. Die meisten Werte liegen jedoch unter 0.30. Dieser Wert ist besser als der der AmmoCalixC8/C12, stellt aber eher einen oberen Grenzwert zur vernünftigen Datenanalyse dar. Die Auswertung durch eine Kumulantenanalyse und die Extrapolation der Ergebnisse auf einen Winkel von 0° und eine Konzentration von 0 mg/ml ergibt einen hydrodynamischen Radius $R_H = 50$ nm (**Abb. 32**). Die gemessenen Werte änderten sich auch nach mehreren Tagen nicht. Aus der statischen Lichtstreuung erhält man einen Trägheitsradius R_g von 64 nm. Das Molekulargewicht der Aggregate ist 1×10^7 g/mol, die Aggregationszahl $N = 7826$. Mit dem Quotienten von Trägheitsradius und hydrodynamischen Radius kann man den Strukturparameter ρ bestimmen, der einen Hinweis auf die vorhandene Geometrie der untersuchten Strukturen geben kann. Man erhält $\rho = 1.28$. Für eine homogene Kugel würde man einen Wert von 0.788 und für eine Hohlkugel einen Wert von 1 erwarten. Das gefundene Ergebnis

lässt sich also keinem dieser Werte eindeutig zuordnen. Eine eindeutige Zuordnung bei einer Differenz für ρ von nur 0.212 für beide Strukturmöglichkeiten ist bei einem System mit einem PDI von 0.3 aber auch kaum zu erwarten.

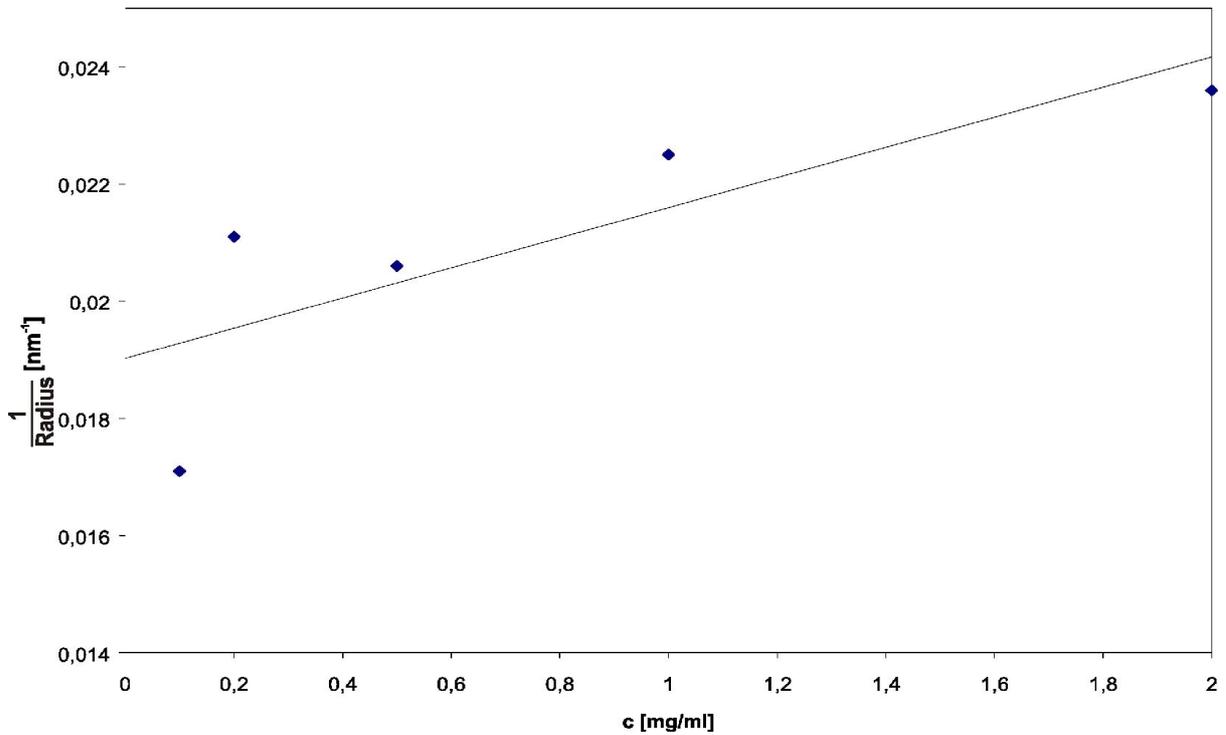


Abb. 32 Auswertung dynamische Lichtstreuung von CarboxyCalixC12 in 0.1 N Ammoniak

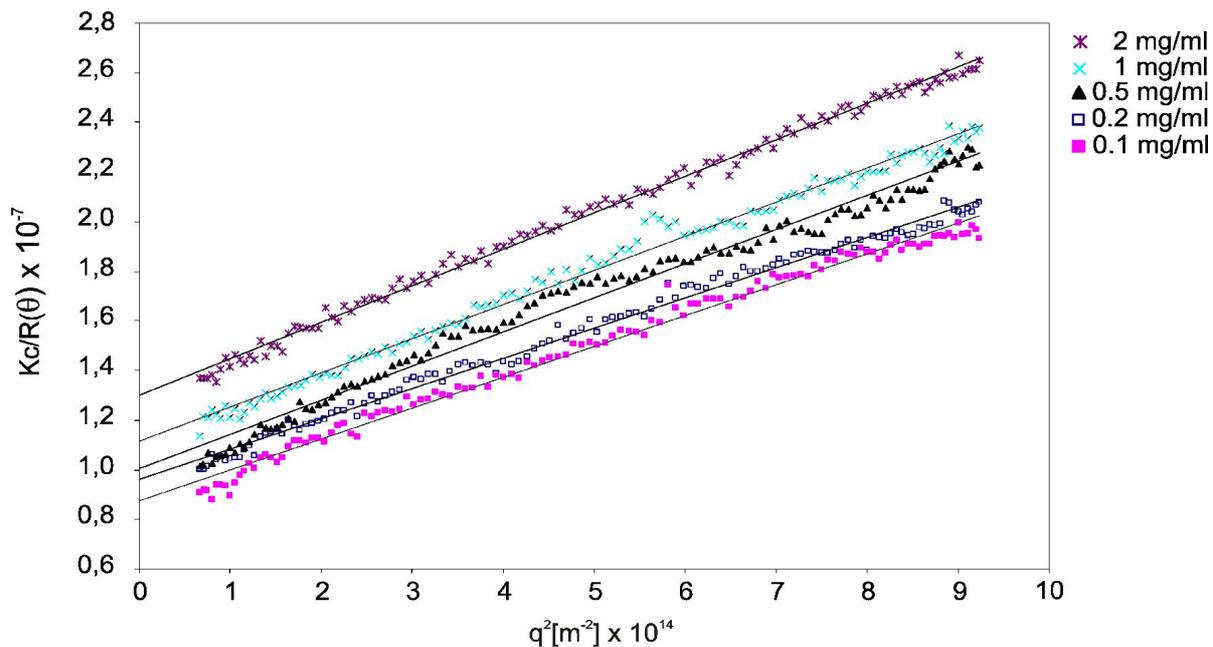


Abb. 33 Statischer Zimm-Plot von CarboxyCalixC12 in 0.1N Ammoniak, Extrapolation auf $q=0$

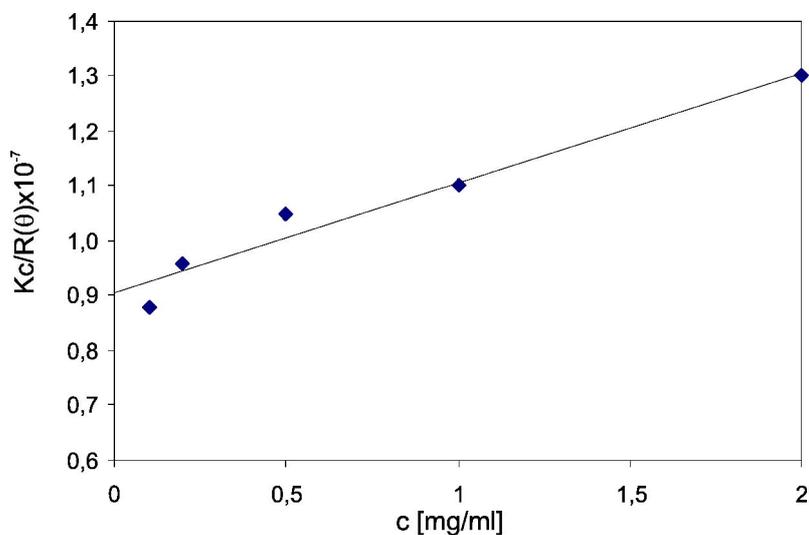


Abb. 34 Statischer Zimm-Plot von CarboxyCalixC12 in 0.1N Ammoniak, Extrapolation auf $c=0$

Beim CarboxyCalixC12 zeigt die Untersuchung durch SLS und DLS eindeutig die Existenz grösserer Aggregate. Die Form der Korrelationsfunktionen und deren gute Anpassung an die experimentellen Daten zeigt, dass recht einheitliche Strukturen in Lösung vorhanden sind.

Das Molekulargewicht und damit die Aggregationszahl kann nicht mit kleinen mizellaren Molekülverbänden erklärt werden. Ebenso sind feste Calixarenpartikel durch die Art der Probenpräparation unwahrscheinlich. Um diese Frage zu klären werden TEM-Bilder der Proben angefertigt.

3.2.3 Elektronenmikroskopie

Von wässrigen Lösungen der AmmoCalixC8/C12 werden TEM-Aufnahmen mit und ohne Uranylacetat-Färbung angefertigt. Mit beiden Techniken können vereinzelt sphärische Strukturen beobachtet werden. Meistens ist jedoch nichts zu erkennen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Lichtstreuendaten. Die breite Grössenverteilung und geringe Streuintensität deuteten schon die Bildung weniger, nicht uniformer Aggregate an. Diese Aggregate können zudem unter den Bedingungen der Probenpräparation (überführen ins Hochvakuum) zerfallen. Ein Unterschied zwischen Angefärbten und nicht Angefärbten Proben ist bis auf den unterschiedlichen Kontrast nicht erkennbar. Weitere Techniken wurden auf Grund der enttäuschenden Resultate nicht versucht.

Für das CarboxyCalixC12 werden Lösungen in 0.1N Ammoniak hergestellt und mit TEM untersucht. Hier führt jedoch das Anfärben mit Uranylacetat zu einer Zerstörung der Proben. Man kann nur ein mit Uranylacetat einheitlich angefärbtes Grid beobachten. Zweifellos ist das Cellulosenitrat des Grids mit Uranverbindungen bedeckt worden. Zwei Gründe erscheinen plausibel. Die ammoniakalischen Lösungen sind basisch. So kann es zur Fällung von Uranoxid kommen. Gleichzeitig ist aus den Lösungsversuchen bekannt, dass das Lösungsverhalten des CarboxyCalixC12 sehr stark vom Kation abhängig ist. Hier kann ein teilweiser Ersatz des Ammoniumions durch Uran zu einer Zerstörung der Überstrukturen führen. In der Literatur ist die Verwendung ionophorer Calix[4]arene zur Entfernung von Uransalzen aus radioaktiven Abwässern beschrieben [101]. Aufnahmen der Proben ohne Uran-Färbung waren wegen zu geringem Kontrast unbrauchbar. Versuche mit CryoREM blieben erfolglos, da die Auflösung dieser Messtechnik für die zu erwartenden Grössen zu gering ist. Schliesslich konnte mittels CryoTEM Bilder der gebildeten Aggregate erhalten werden (**Abb. 35**).

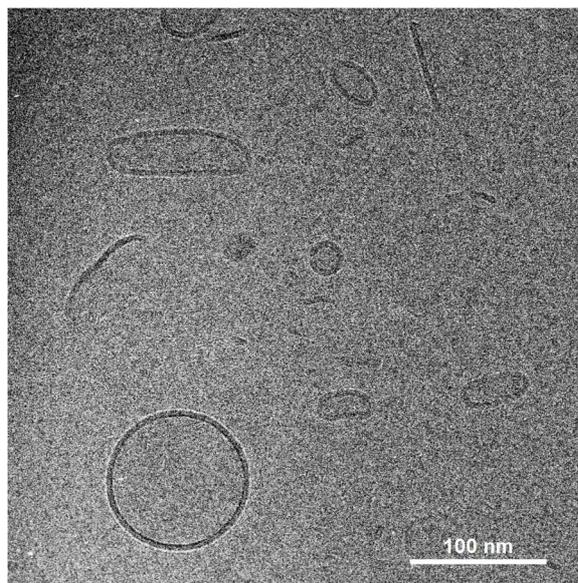


Abb. 35 cryoTEM CarboxyCalixC12

Man erkennt deutlich eine vesikuläre Form mit einem Durchmesser von ca. 100 nm und einer Wandstärke von 2 – 5 nm. Der Durchmesser korreliert gut mit den in der Lichtstreuung gefundenen Werten von 100-130 nm. Die Wandstärke steht in Einklang mit dem Wert den man für eine Doppelschicht aus CarboxyCalixC12 erwarten würde. Man sieht ebenso, dass die sphärische Struktur hohl ist. Es werden also keine SLN gebildet. Daneben sind noch verzerrte Vesikel, kleine sphärische sowie lamellare Aggregate sichtbar. Bei den lamellaren Aggregaten könnte es sich eventuell um wurmartige Mizellen handeln, da sich lamellare Schichtstrukturen erst bei höheren Konzentrationen bilden sollten. Es sind keine sphärische Mizellen erkennbar. Da man mit CryoTEM noch Objekte in der Größenordnung von etwa 5 nm auflösen kann, sollten diese, so vorhanden, erkennbar sein. Da die LS Daten nur eine moderate Größenverteilung aufweisen, ist nicht ganz klar, ob diese kleineren Aggregate, zumindest teilweise, erst durch die Probenpräparation entstanden sind.

3.2.4 Langmuir - Isotherme

Die π -A-Isothermen beider Calixarene zeigen deutlich die Bildung einer flüssig-kondensierten Phase. Beim AmmoCalixC8 beginnt dieser Bereich schon recht früh, bei ca. 240 Å². Das CarboxyCalixC12 zeigt dieses Verhalten bei ca. 140 Å². Insgesamt unterscheiden sich die beiden Kurven jedoch sehr stark voneinander (**Abb. 36**). Da der hydrophobe Teil der Moleküle ähnlich ist (8 bzw. 12 Kohlenstoffatome) sind die Unterschiede auf die unterschiedlichen polaren Kopfgruppen zurückzuführen:

- 1) Die Kopfgruppe des AmmoCalixC8 ist wesentlich grösser als die Carboxylgruppe des CarboxyCalixC12
- 2) Die Kopfgruppe des AmmoCalixC8 hat einen ausgeprägteren ionischen Charakter als die Carboxylgruppe des CarboxyCalixC12
- 3) Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken haben die CarboxyCalixC12 die Möglichkeit sich besser anzuordnen.

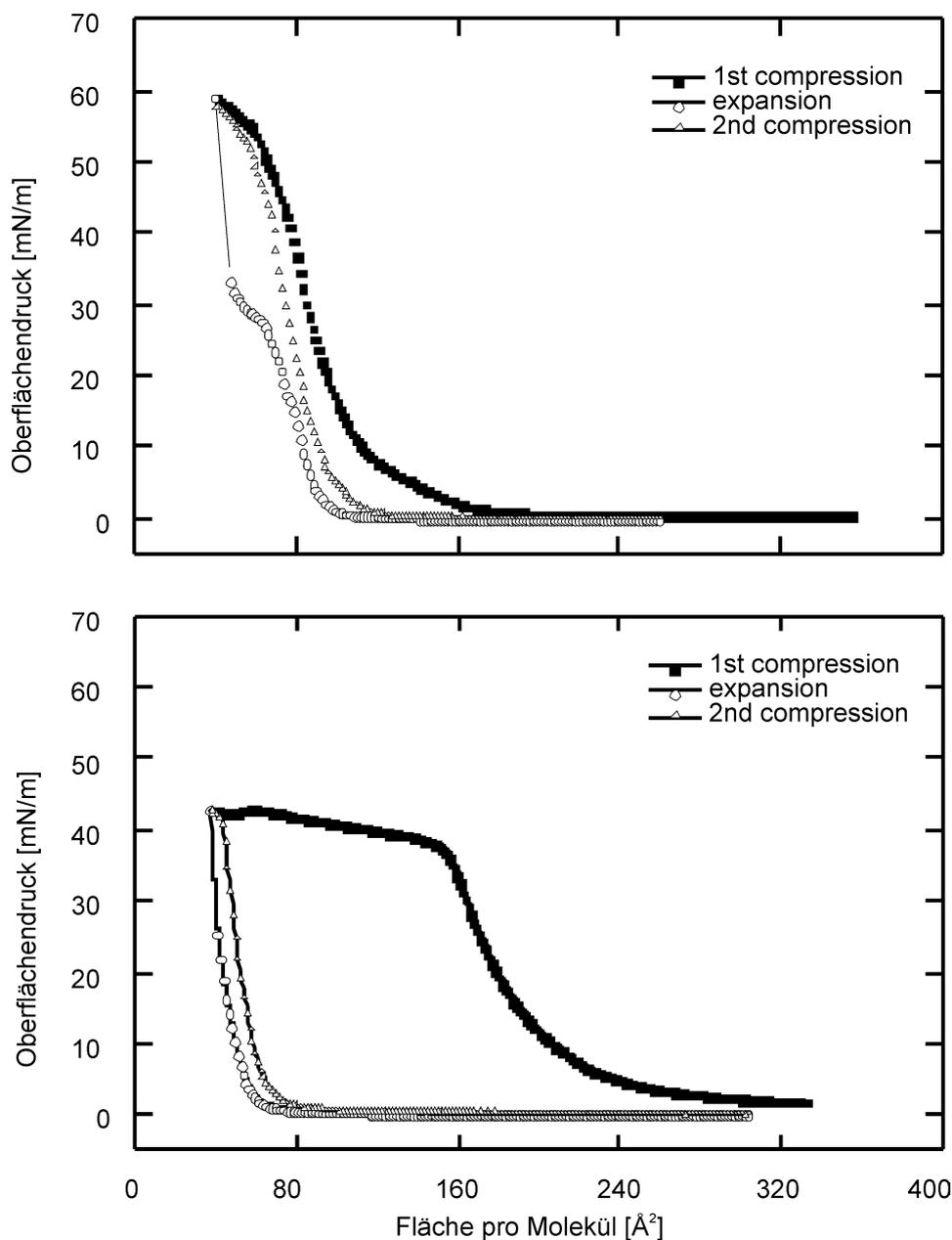


Abb. 36 Zwei Kompressionscyclen oben: CarboxyCalixC12 unten: AmmoCalixC8

Durch den grösseren ionischen Charakter der quarternären Ammoniumkopfgruppe ist die Wasserlöslichkeit viel höher als die des CarboxyCalixC12. Das spiegelt sich in der geringeren Stabilität der Monolayer des AmmoCalixC8 wieder. Schon nach der ersten Kompression ist ein grosser Teil der Moleküle in die Subphase überführt worden, die zweite Kompression ergibt eine viel geringere Fläche pro Molekül und das Plateau ist verschwunden.

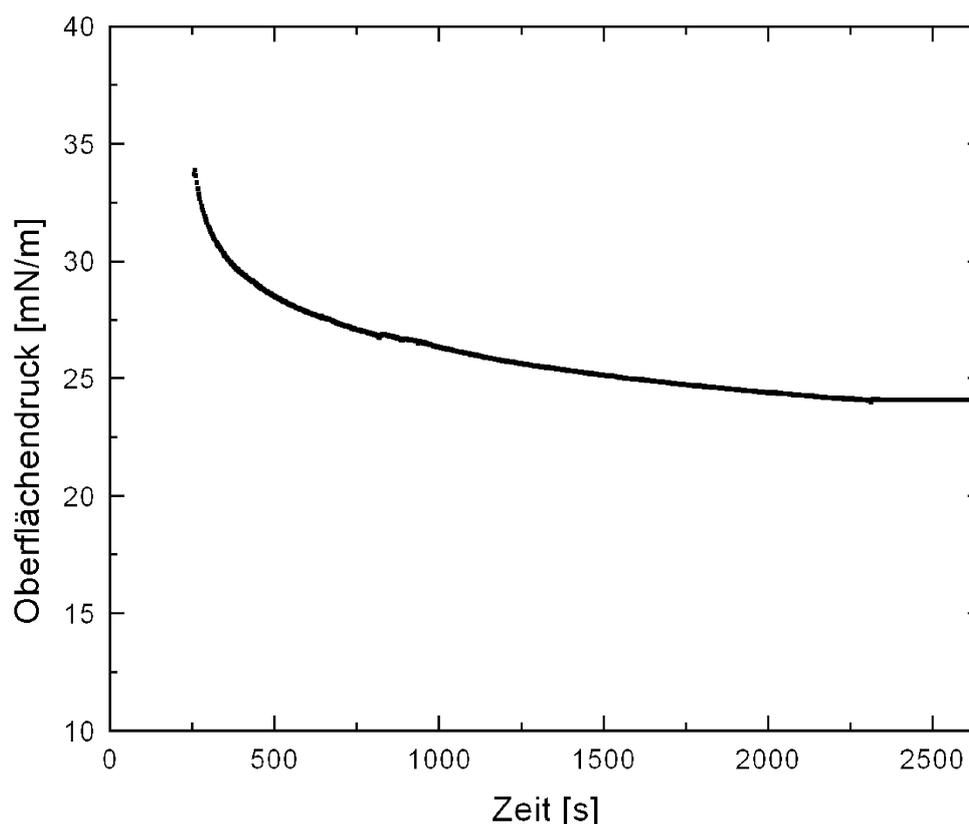


Abb. 37 Zeitabhängige Messung des Oberflächendrucks von AmmoCalixC8

Die zeitabhängige Messung des Oberflächendrucks des AmmoCalixC8 zeigt **Abb. 37**. Das AmmoCalixC8 wird zuerst bis zu einem Oberflächendruck von 35 mN/m komprimiert. Dann wird die Kompression beendet und der zeitliche Verlauf des Oberflächendrucks aufgezeichnet. Am Anfang fällt der Druck schnell ab, um nach ca. 40 min einen sich nur noch wenig ändernden Enddruck von ca. 24 mN/m zu erreichen. Da bei dem Anfangsdruck von 35 mN/m ein Filmkollaps ausgeschlossen werden kann (s. BREWSTERWinkel-Mikroskopie), kann der Abfall des Oberflächendrucks mit der langsamen Überführung der Calixarene von der Oberfläche in Wasser-Subphase erklärt werden.

Die durchschnittliche Fläche je Molekül ist mit 205 \AA^2 recht hoch. CPK Modelle ergeben eine Fläche von $175 - 200 \text{ \AA}^2$. Die Kopffläche des Moleküls hat durch die pinched-cone Konformation die Form einer Ellipse. Da das Molekül sehr flexibel ist, wechselt der grosse

und der kleine Radius. Der kleinere Flächenwert ergibt sich für einen gemittelten Radius, die grössere Fläche bei alleiniger Berücksichtigung des grössten Radius. Die Fläche ist, verglichen mit Literaturwerten [102, 103], recht hoch, kann jedoch durch die grosse Kopfgruppe mit ihren Gegenionen und die elektrostatische Abstossung erklärt werden. Dadurch wird wahrscheinlich die Ausbildung optimal gepackter Monolayer verhindert. Das breite Plateau, dass sich bei einer Fläche von 160 \AA^2 ausbildet, kann unterschiedliche Ursachen haben. Wahrscheinlich gehen die Calixarene, bedingt durch ihre gute Wasserlöslichkeit, von der Grenzfläche in die Wasser-Subphase über. Andere Gründe könnten Konformationsänderungen der Amphiphile im Oberflächenfilm oder eine Phasenumwandlung erster Ordnung sein. Meistens werden solche Phasenumwandlungen jedoch bei niederen Drucken beobachtet. Der maximal erreichte Oberflächendruck ist mit ca. 44 mN/m niedriger als der des CarboxyCalixC12.

Im Vergleich dazu sieht man beim CarboxyCalixC12 zwischen den beiden Kompressionszyklen nur einen geringen Unterschied. Es gelangen also nur geringe Mengen der Verbindung in die Subphase. Die Fläche von 115 \AA^2 je Molekül deckt sich gut mit Literaturwerten [LIT] und CPK-Computermodellen (**Abb. 38**).

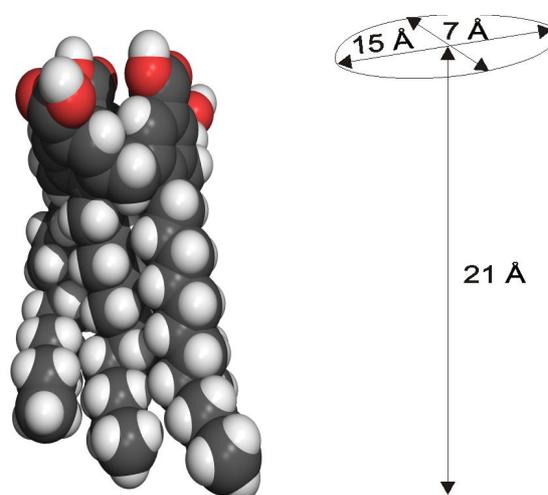


Abb. 38 CPK-Modell des CarboxyCalixC12

Der Platzbedarf für die Kopfgruppe errechnet sich aus dem Modell zu $100 - 170 \text{ \AA}^2$. Es bildet sich kein Plateau aus. Der erreichte maximale Oberflächendruck ist ca. 60 mN/m .

Die Oberflächenpotentiale beider Verbindungen unterscheiden sich zu Beginn erheblich (**Abb. 39**). Das Anfangspotential des stärker ionisierten AmmoCalixC8 (0.5 V) ist höher im Vergleich zum CarboxyCalixC12 (0.08 V), da das Potential der diffusen Doppelschicht der Ionen beim AmmoCalixC8 grösser ist. Bei beiden Substanzen geht die Zunahme des Oberflä-

chenpotentials dem Oberflächendruck voraus. Dieses Verhalten ist beim CarboxyCalixC12 ausgeprägter. Beide Kurven weisen ein Maximum auf, dass sich ungefähr mit der höchsten Kompression der flüssig-kondensierten Phase deckt. An dieser Stelle besteht eine maximale vertikale Ausrichtung der Moleküle. Auch in der Kurve des Oberflächenpotentials des AmmoCalixC8 ist ein Plateau zu erkennen. Das steht nicht im Widerspruch zum Abtauchen von Molekülen in die Subphase, da sich die Oberflächenkonzentration nicht ändert. Das Maximum ist für das AmmoCalixC8 mit ca. 0.78 V etwas höher als das des CarboxyCalixC12 (0.6 V). Die Änderung des Oberflächenpotentials vom expandierten zum kondensierten Zustand ist jedoch beim CarboxyCalixC12 grösser. Dieses Resultat ist schwieriger zu interpretieren, da das Oberflächenpotential von der Zahl der Moleküle n , dem vertikalen Dipolmoment μ_{ver} und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r der Monolage abhängt (Gleichung 2.3). Auf Grund der geringeren Fläche des CarboxyCalixC12 Moleküls liegt eine grössere Zahl Moleküle je Fläche vor. Über die Änderung des vertikalen Dipolmoments μ_{ver} und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r der beiden Moleküle kann jedoch keine eindeutige Aussage gemacht werden.

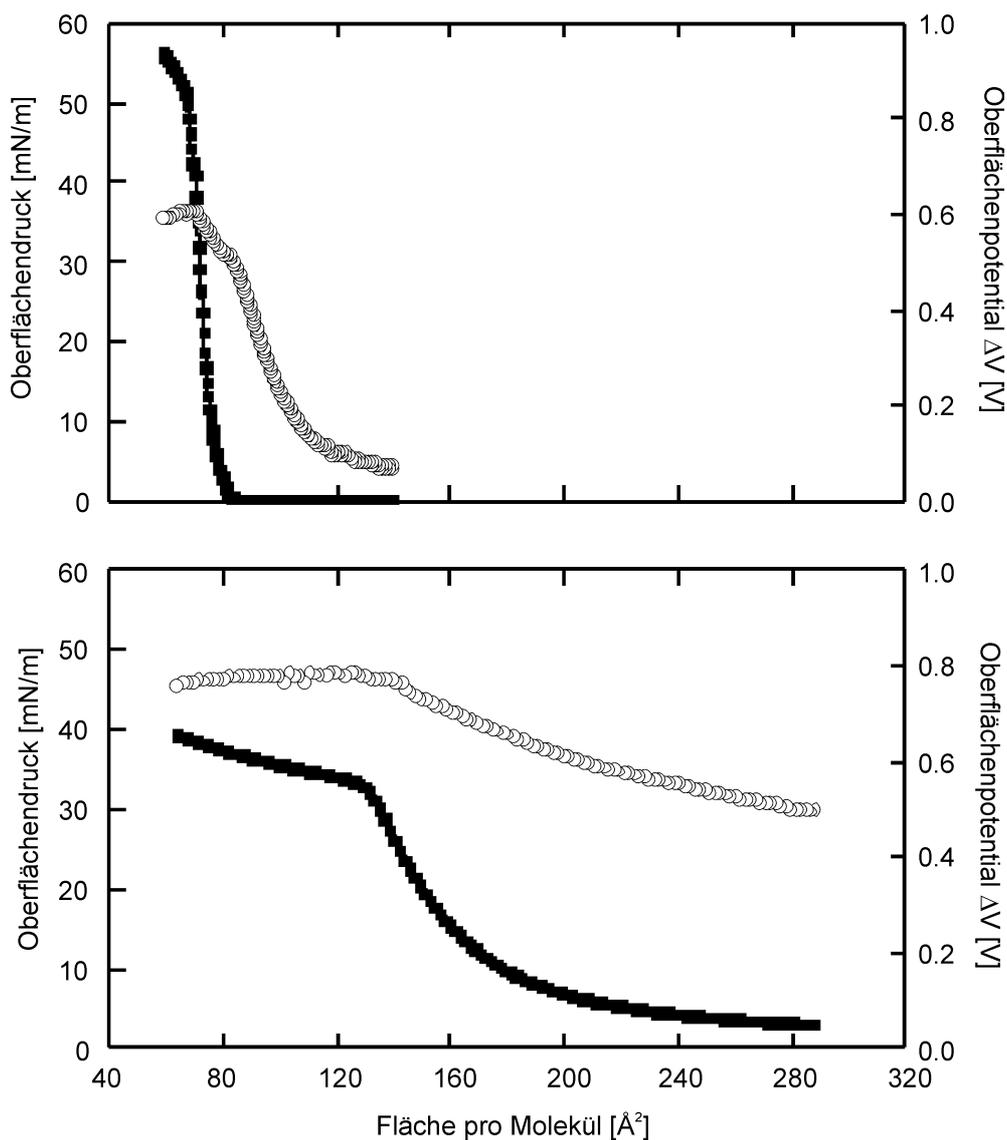


Abb. 39 Oberflächendruck (■) und Oberflächenpotential (○) von CarboxyCalixC12 (oben) und AmmoCalixC8 (unten)

3.2.5 BREWSTERWINKEL MIKROSKOPIE

Bei einem Oberflächendruck von Null kann man für das CarboxyCalixC12 (**Abb. 40 a**) und das AmmoCalixC8 (Daten nicht aufgeführt) die Koexistenz einer Gasphase mit einer

flüssigen Phase beobachten. Weitere Kompression führt zu einem Anstieg des Oberflächendrucks. Die Gasphase verschwindet und der Monolayer wird einheitlich (**Abb. 40 b**, **Abb. 41 a**). Bei noch höherem Oberflächendruck wird eine Textur erkennbar, das Bild erscheint rau (**Abb. 40 c**, **Abb. 41 b**). Dies ist ein Zeichen für eine Änderung in der molekularen Packung. Bei dem AmmoCalixC8 kann für das Plateau (Oberflächendruck zwischen 30 – 40 mN/m) ein Filmkollaps ausgeschlossen werden. Für den Fall des CarboxyCalixC12 bilden sich bei hohem Oberflächendruck helle, streifenförmige Strukturen aus, die sich mit zunehmendem Druck verstärken (**Abb. 40 d,e**). Die Oberflächendichte ist in diesen Bereichen höher, es wird mehr Licht reflektiert. Dieses Verhalten ist ein Indiz für das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase. Das Verhalten zeigt sich nach dem kleinen Knick in der Oberflächendruck-Kurve bei ca. 42 mN/m (**Abb. 39**). Das texturreiche, zerknitterte Erscheinungsbild in **Abb. 40 e** ist ein Anzeichen für einen Filmkollaps.

Die kleinen Kristallite, die sich für AmmoCalixC8 bei höheren Drücken ausbilden (**Abb. 41 c**) sind schwieriger zu interpretieren.

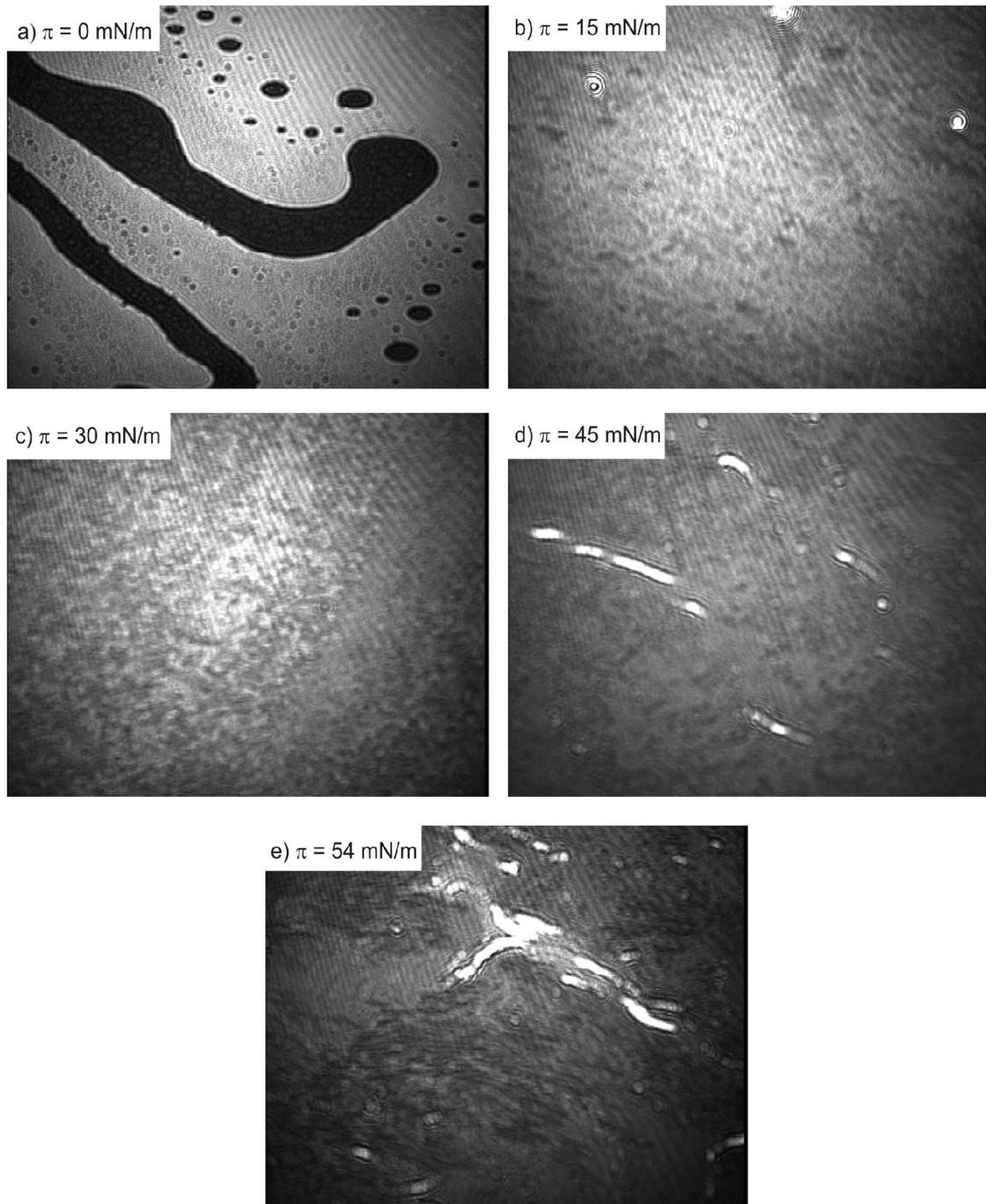


Abb. 40 Brewsterwinkel Mikroskopie von CarboxyCalixC12

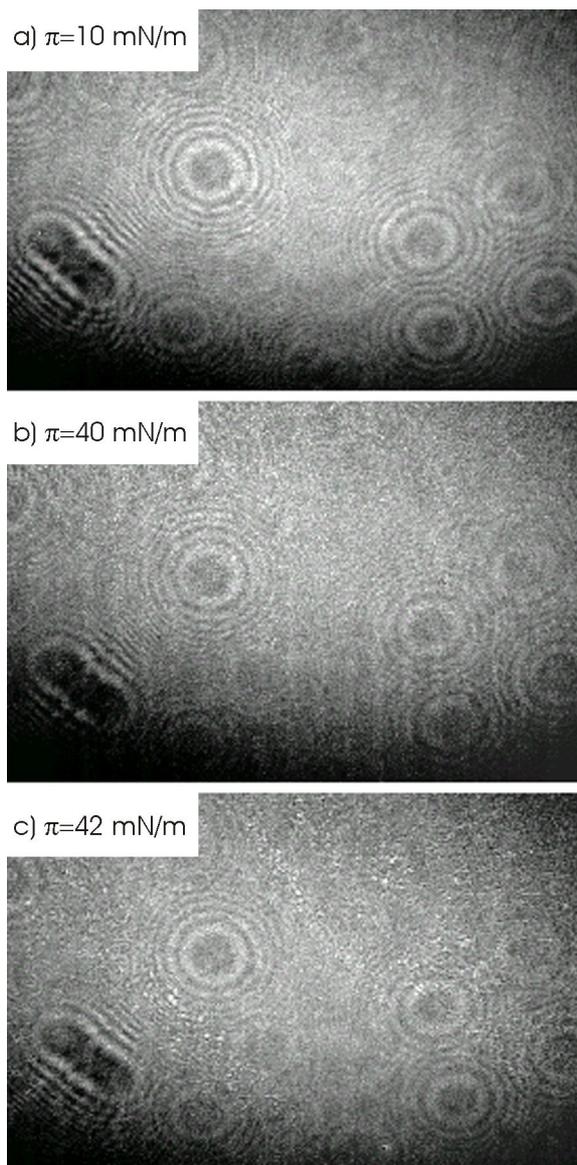


Abb. 41 Brewsterwinkel Mikroskopie von AmmoCalixC8

Bedingt durch das verwendete BAM kann nur eine Fläche von 4×6 mm beobachtet werden. Durch die geringe Vergrößerung können nur grössere Bereiche mit unterschiedlichem Brechungsindex aufgelöst werden.

3.3 Aggregationsverhalten der amphiphilen Calix[4]-arene bei hohen Konzentrationen

Das CarboxyCalixC12 und das AmmoCalixC8 werden auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen untersucht. Die Untersuchung durch DSC im Temperaturbereich von 18 °C bis 200 °C zeigt für beide Verbindungen keine Phasenumwandlung an. Daher kann

davon ausgegangen werden, dass keine thermotropen LC Phasenübergänge stattfinden. Die kristalline Struktur scheint sehr stabil zu sein, was sich auch in den hohen Schmelzpunkten der Verbindungen ausdrückt. Da bisher keine Arbeiten über die Bildung lyotroper LC von amphiphilen Calixarenen veröffentlicht wurden, schien es interessant die synthetisierten Calixaren auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung geordneter Strukturen in höher konzentrierten wässrigen Lösungen zu untersuchen.

3.3.1 Polarisationsmikroskopie

Um die Bildung lyotroper LC zu untersuchen, werden konzentrations- und temperaturabhängige Messungen der Doppelbrechung des CarboxyCalixC12 und AmmoCalixC8 mit einem optischen Polarisationsmikroskop durchgeführt. AmmoCalixC8 zeigt in Wasser im Konzentrationsbereich von 53 % bis 80 % und von 5 °C bis 80 °C Doppelbrechung (**Abb. 43**).

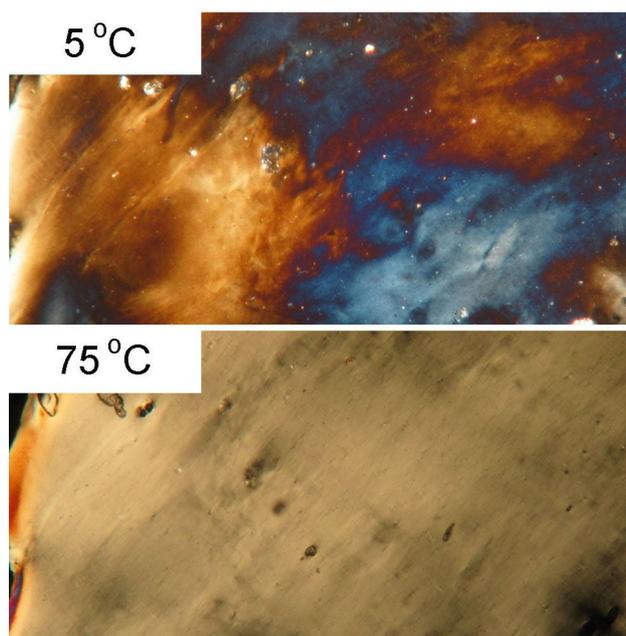


Abb. 42 63/37 (w/w) Mischung von CarboxyCalixC12 in 5N Ammoniak

Das CarboxyCalixC12 zeigt von 45 bis 80 Gewichtsprozent und von 5-80 °C flüssigkristalline Texturen (**Abb. 42**). Als Lösungsmittel wird 5 N Ammoniak (in Wasser) verwendet. Beide Substanzen zeigen in dem untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich keine wesentlichen Änderungen der Texturbilder. Bei den höchsten Konzentrationen kann jedoch bei beiden Proben die Bildung kristalliner Partikel beobachtet werden. Es scheint das Löslichkeitsprodukt überschritten worden zu sein. Die gebildeten Texturen deuten auf die Ausbil-

dung lamellarer Strukturen hin. Eine eindeutige Interpretation nur auf Grund dieser Bilder ist nicht möglich.

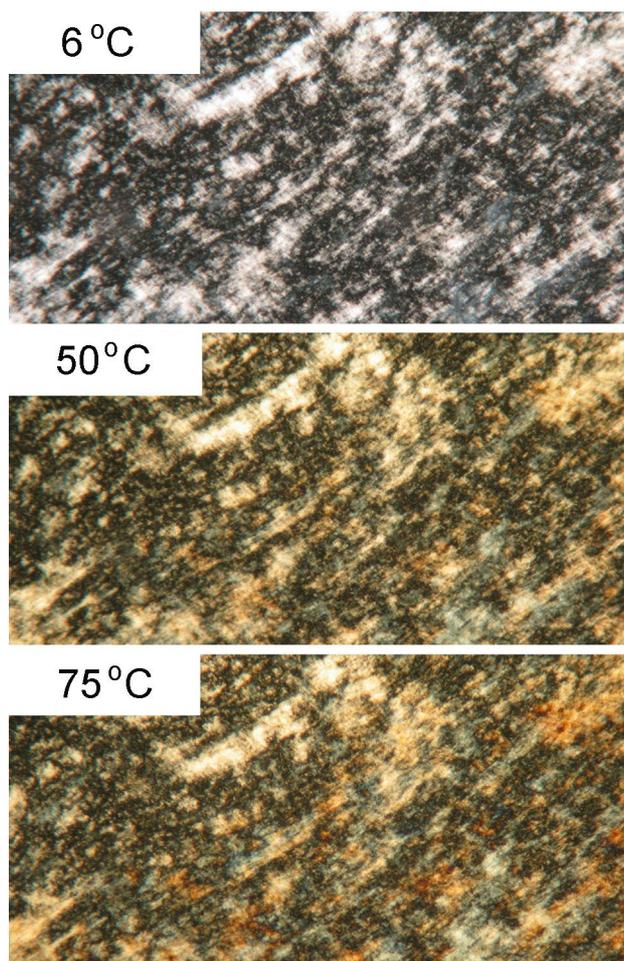


Abb. 43 70/30 (w/w) Mischung vom AmmoCalixC8 in Wasser

Aus diesem Grund wird versucht die flüssigkristalline Phase durch Röntgenbeugung näher zu charakterisieren.

3.3.2 Röntgenbeugung

Sowohl das AmmoCalixC8 als auch das CarboxyCalixC12 zeigen in Konzentrationen über 50 Gewichtsprozent flüssigkristallines Verhalten. Da das CarboxyCalixC12 stabile Monolayer bildet wurde zuerst die Bildung lamellarer lyotroper Flüssigkristalle für die untersuchten Calixarene angenommen. Dieses Modell steht jedoch mit den aus der Röntgenbeugung erhaltenen Daten nicht im Einklang. Die **Abb. 44** zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer

(75/25) (w/w) des AmmoCalixC8 in Wasser bei Raumtemperatur. Es sind eine Reihe relativ scharfer Reflexe bei $2\theta = 2.70^\circ$ (32.7 Å), 3.94° (22.4 Å), 5.45° (16.2 Å), 6.05° (14.6 Å), 6.76° (13.1 Å), und 7.32° (12.1 Å) zu erkennen. Dieses Muster ist nicht charakteristisch für eine lamellare oder hexagonale LC Phase, deren Struktur und Einheitszelle mit einfachen Berechnungen zu bestimmen sind. Für lamellare Phasen L_α und L_β erwartet man Signale im Winkelverhältnis 1:2:3:4..., für hexagonale Phasen Signale im Verhältnis $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{12}$ [79]. Es ist aber klar ersichtlich, dass die Auflösung des Röntgenbeugungsdiagramms, vor allem im Kleinwinkel-Bereich, zu gering ist um die Struktur genauer zu analysieren. Die Strukturvielfalt der lyotropen Phasen ist groß. Gerade für die Calixarene mit ihrer dreidimensionalen Gestalt, rigidem Ringgerüst, flexiblen Alkylketten und geladenen Kopfgruppen sind Vorhersagen schwierig. Es wäre z.B. auch eine gewellte „Eierkarton“-Phase [h22] denkbar. Der für lyotropen Flüssigkristalle charakteristische diffuse Peak bei 4.5 \AA^{-1} ist klar erkennbar. Er stellt jedoch nicht zwingend einen Beweis für eine flüssigkristalline Phase dar, sondern kann auch andere Ursachen haben.

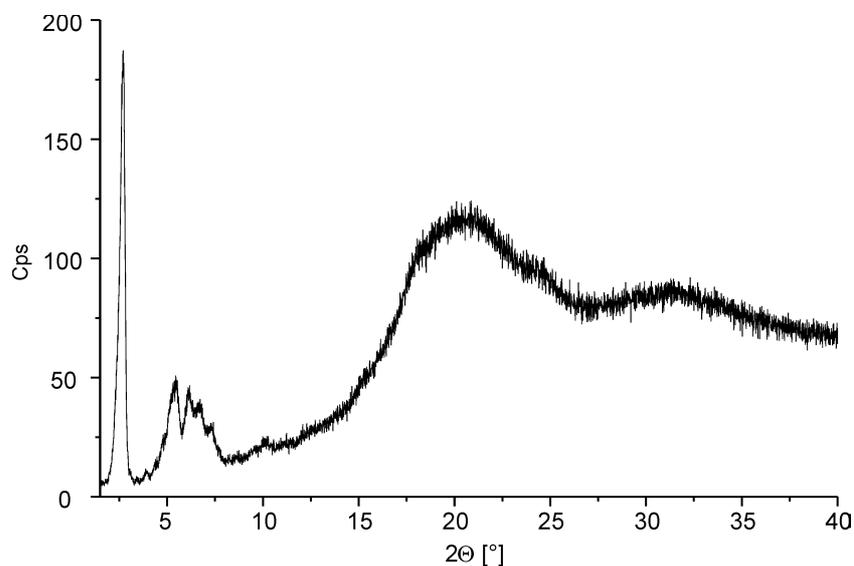


Abb. 44 Röntgenbeugungsdiagramm des AmmoCalixC8

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden eine Reihe amphiphiler Calix[4]arene synthetisiert. Die Synthese langkettiger Calix[4]arensulfonate lieferte keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die Veretherung von Calix[4]arensulfonat mit langkettigen Alkylhalogeniden funktionierte wenige Male nicht reproduzierbar. Die Sulfonierung von Calix[4]arenethern führen nicht zum erwünschten Produkt. Die Etherbindungen wurden unter allen gewählten Bedingungen gespalten. Calix[4]arene mit aromatischer Kopfgruppe sind durch Nitrierung von Calix[4]arenethern zugänglich. Als langkettiger Rest kann sogar Pentylacetat mit einer empfindlichen Estergruppe verwendet werden. Die Reinigung gestaltet sich jedoch schwierig und die Ausbeuten sind dadurch nicht akzeptabel. Das CarboxyCalixC12 mit einer C₁₂-Alkylkette und die zwei AmmoCalix mit einer C₈- und einer C₁₂-Kette können in dem für die Untersuchungen nötigen Gramm-Maßstab hergestellt werden. Durch die Reaktionsbedingungen bei der Chloromethylierung sind kaum andere hydrophobe Reste vorstellbar. Bei der Synthese des CarboxyCalixC12 kann man sich durchaus andere Substituenten vorstellen, was jedoch erst noch verifiziert werden muss. Das AmmoCalix zeigt selbst bei einer Alkylkettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen eine so hohe Wasserlöslichkeit, dass keine stabile Monolagen gebildet werden. In kleinen Konzentrationen können keine definierten Überstrukturen nachgewiesen werden. In hohen Konzentrationen bilden sich doppelbrechende Strukturen aus, die mit einem Polarisationsmikroskop untersucht wurden. Es bildet sich im Bereich von 53 % bis 80 % Gewichtsprozent wahrscheinlich eine lyotrope flüssigkristalline Phase.

Für das CarboxyCalixC12 zeigt sich ein anderes Bild. Die Löslichkeit der freien Säure in Wasser ist sehr gering. Auch in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von THF, ist die Substanz schwer löslich. Die Wasserlöslichkeit ist stark von der Wahl des Kations abhängig. Mit Ammonium-Kationen bilden sich stark streuende Lösungen, in denen sich mit Lichtstreuung sphärische Aggregate mit einem Radius von ca. 50 nm nachweisen lassen. Mit CryoTEM sind klar vesikuläre Überstrukturen erkennbar. Die freie Säure bildet auf Wasser als Subphase stabile Monolagen. Auch das Ammoniumsalz des CarboxyCalixC12 zeigt in höherer Konzentration Doppelbrechung. Es wird durch Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugung untersucht. Die Struktur der wahrscheinlich gebildeten lyotropen

flüssigkristallinen Phase kann durch XRD nicht genauer bestimmt werden. Das Beugungsmuster steht nicht mit dem einer einfachen lamellaren bzw. hexagonalen Phase im Einklang. Durch die gute Zugänglichkeit der langkettigen Alkylcalix[4]arentetrabromide könnten die daraus einfach zu synthetisierenden Dihydroxyphosphonylcalix[4]arene [62] ein lohnendes Untersuchungsobjekt darstellen. Ähnlich dem CarboxyCalixC12 sollte eine Modulation des Aggregationsverhaltens durch die Wahl des Kations möglich sein. Durch die relativ schonenden Synthesebedingungen sind eventuell anspruchsvollere Reste am unteren Rand möglich.

Für weitere Untersuchungen wie Wirts - Gast-Wechselwirkungen oder Permeationsstudien sind Calix[8]arene auf Grund ihrer Grösse interessant. Sie sind jedoch weit flexibler als Calix[4]arene und müssen durch geeignete Synthesen fixiert werden. Eine elegante Möglichkeit stellt die Immobilisierung auf Oberflächen dar. Dadurch kann die cone-Struktur eingefroren werden und man kann durch AFM oder STM sehr direkt Wechselwirkungen untersuchen. Ein vielversprechender Ansatz besteht im Aufbringen von Thiolen bzw. Thioethern auf Goldoberflächen. Ein entsprechender Calix[8]aren-Thioether kann hergestellt werden, doch konnte in der Kürze der Zeit keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthesen

5.1.1 Verwendete Geräte und Lösungsmittel

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. TOTTOLI der Firma Büchi, Flawil/Schweiz bestimmt. Alle Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert.

¹H-NMR-Spektroskopie

NMR-Spektrometer Gemini 300 MHz der Fa. Varian.

NMR-Spektrometer Unity 400 MHz der Fa. Varian.

Die chemischen Verschiebungen der Signale sind nach der δ -Skala in ppm angegeben.

Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0.00$ ppm. Bei Verwendung von [D₆]DMSO diente das [D₅H]DMSO-Signal bei 2.49 ppm als interner Standard.

Zur Kennzeichnung der Signalmultiplizitäten dienen folgende Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett. Breite Signale werden mit (b) gekennzeichnet.

¹³C-NMR-Spektroskopie

NMR-Spektrometer Gemini 75 MHz der Fa. Varian.

NMR-Spektrometer Unity 100 MHz der Fa. Varian.

Die chemischen Verschiebungen der Signale sind nach der δ -Skala in ppm angegeben.

Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0.00$ ppm. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Rauschentkopplung der Protonen aufgenommen.

Lösungsmittel

Falls nicht anders angegeben wurden zur Synthese und Chromatographie einfach destillierte Lösungsmittel verwandt. Die Absolutierung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Vorschriften.

Dünnschichtchromatographie

DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator 254 nm der Fa. Machery-Nagel.
DC-Aluminiumfolien Cellulose mit Fluoreszenzindikator 254 nm der Fa. Fluka Chemie AG, Buchs/Schweiz.

Säulenchromatographie

Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 – 0,200 mm) der Fa. Fluka Chemie AG, Buchs/Schweiz.

Flash-Säulenchromatographie

Kieselgel 60 (Korngröße 0,04 – 0,063 mm) der Fa. Fluka Chemie AG, Buchs/Schweiz.

Reaktionen mit Natriumhydrid

Als Natriumhydrid wurde 55 – 65 %ige Suspension in Öl verwandt. Die eingewogenen Mengen beziehen sich auf diese Form. Vor Gebrauch wurde das Natriumhydrid zweimal in Hexan suspendiert und zentrifugiert. Nach dem Abdekantieren des Hexans wurde das Natriumhydrid mit dem zu verwendendem Lösungsmittel in den Reaktionsansatz gespült.

Raney-Nickel

Raney-Nickel wurde nach der Organikumsvorschrift [104] aus einer Nickel-Aluminium-Legierung hergestellt und sofort eingesetzt. Gebrauchsfähig gekauftes Raney-Nickel erwies sich als nicht aktiv genug.

Detektion der Substanzen auf den Dünnschichtchromatogrammen

Die Detektion erfolgte durch:

- 1) Fluoreszenzlöschung des im Kieselgel enthaltenen Farbstoffs bei $\lambda = 254 \text{ nm}$.
- 2) Tauchlösung 100 ml Ethanol / 1 ml konz. Schwefelsäure, anschließend mit der Heissluftpistole erhitzen.

5.1.2 *p*-Octyloxyphenylsulfonsäurenatriumsalz

Zu 50 ml DMSO werden 3.12 g (13.40 mmol) *p*-Phenolsulfonsäure Natriumsalz (Dihydrat) 5 ml (28.74 mmol) 1-Bromooctan und 2.3 g (57.50 mmol) NaOH in 20 ml Wasser gegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei 75 °C Ölbadtemperatur unter Stickstoff gerührt. Man lässt abkühlen, versetzt mit Ethanol und saugt ab. Es wird mit Ethanol nachgewaschen.

Die farblosen Plättchen werden mit 40 ml Ethanol in der Siedehitze solange mit Wasser versetzt, bis alles in Lösung geht. Man lässt über Nacht im Kühlschrank kristallisieren. Nach dem Trocknen erhält man 3.5 g (11.4 mmol, 85 %) farblose Schuppen.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.51 (d, J = 9 Hz, 2 H, o-Ar-H), 6.84 (d, J = 9 Hz, 2 H, m-Ar-H), 3.94 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂-), 1.69 (m, 2 H, Ar-O-CH₂-CH₂-), 1.33 (m, 2 H, -CH₂-CH₃), 1.23 (m, 8 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, -CH₃).

5.1.3 *p*-(3-Hydroxypropyl-1-oxy)phenylsulfonsäurenatriumsalz

4 g (17.23 mmol) *p*-Phenolsulfonsäure Natriumsalz (Dihydrat) werden in 20 ml Ethanol und 20 ml Natronlauge (10 %) mit 4 ml (4.5 g, 47.85 mmol) 3-Chlor-1-propanol zwei Tage unter Argon auf 90 °C erwärmt. Am Rotationsverdampfer wird das Ethanol abdestilliert. Der breiartige Rückstand wird mit Ethanol aufgeschlämmt, abgesaugt und an der Drehschieberpumpe getrocknet.

3.5 g (13.77 mmol, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.52 (d, J = 9 Hz, 2 H, o-Ar-H), 6.84 (d, J = 9 Hz, 2 H, m-Ar-H), 4.02 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂-), 3.53 (m, 2 H, CH₂-OH), 1.84 (m, 2 H, CH₂-CH₂-OH).

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ = 7.78 (d, J = 9 Hz, 2 H, o-Ar-H), 7.10 (d, J = 9 Hz, 2 H, m-Ar-H), 4.21 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂-), 3.90 (m, 2 H, CH₂-OH), 2.06 (m, 2 H, CH₂-CH₂-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 159.71 (ArC-O), 141.52 (ArC-SO₃Na), 128.05 (o-ArC), 114.24 (m-ArC), 65.65 (Ar-O-CH₂-), 58.24 (-CH₂-OH), 33.05 (CH₂-CH₂-OH).

5.1.4 *p*-(11-Hydroxyundecyl-1-oxy)phenylsulfonsäurenatriumsalz

2 g (8.62 mmol) *p*-Phenolsulfonsäure Natriumsalz (Dihydrat) werden in 30 ml DMSO mit 10 ml Natronlauge (10 %) und 5 g (19.90 mmol) 11-Brom-1-undecanol 24 Stunden unter Argon auf 90 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit kaltem Ethanol nachgewaschen und an der Membranpumpe getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man 2.4 g (6.55 mmol, 75 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.50 (d, J = 9 Hz, 2 H, o-Ar-H), 6.84 (d, J = 9 Hz, 2 H, m-Ar-H), 3.94 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂-), 3.43 (m, 2 H, CH₂-OH), 1.69 (m, 2 H, Ar-O-CH₂-CH₂-), 1.39 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-OH), 1.23 (m, 16 H, CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 159.65 (ArC-O), 141.68 (ArC-SO₃Na), 128.02 (o-ArC), 114.21 (m-ArC), 68.44 (Ar-O-CH₂-), 61.70 (-CH₂-OH), 33.53, 33.48, 30.06, 29.94, 29.75, 29.62, 26.48.

5.1.5 *p*-(11-Methacrylundecyl-1-oxy)phenylsulfonsäurenatriumsalz

In 100 ml Benzol werden 1 g (2.73 mmol) *p*-(11-Hydroxyundecyloxy)phenylsulfonsäure Natriumsalz, 3 ml (35.37 mmol) Methacrylsäure, 0.2 g Hydrochinon und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure 14 h an einem Wasserabscheider, der mit 4 g Molekularsieb (4 Å) gefüllt ist, unter Rückfluß erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden an der Drehschieberpumpe entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml Wasser gelöst (trüb). Durch Zugabe konzentrierter Kochsalzlösung fällt ein farbloser Feststoff aus. Absaugen, mit Kochsalzlösung, Ethanol und Ether waschen, trocknen: 1.05 g (2.30 mmol, 84 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.50 (d, J = 9 Hz, 2 H, o-Ar-H), 6.82 (d, J = 9 Hz, 2 H, m-Ar-H), 6.00 (s(b), 1 H, C=C(H)H), 5.66 (s(b), 1 H, C=C(H)H), 4.07 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH₂-O-C(O)-), 3.93 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, Ar-O-CH₂-), 1.87 (s, 3 H, CH₃-), 1.68 (m, 2 H, Ar-O-CH₂-CH₂-), 1.59 (m, 2 H, -CH₂-CH₂-O-C(O)), 1.27 (m, 14 H, CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.80 (C=O), 159.64 (ArC-O), 141.69 (ArC-SO₃Na), 136.98 (=C(CH₃)C(O)), 128.02 (o-ArC), 126.45 (C=CH₂), 114.20 (m-ArC), 68.45 (Ar-O-

$\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -), 65.25 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-(O)C}$), 29.93, 29.84, 29.75, 29.61, 29.56, 29.03, 26.47, 26.36, 18.99 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

5.1.6 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren

In 330 ml Toluol werden unter Argon 15.00 g (23.1 mmol) *p-tert*-Butylcalix[4]aren und 13.20 g (140.3 mmol) Phenol gelöst. Man gibt 24.00 g (180.0 mmol) Aluminiumtrichlorid zu und rührt 6 h bei 60 °C Ölbadtemperatur. Der abgekühlte Reaktionsansatz wird mit 300 ml Salzsäure (3%) gut gerührt. Nach dem Abtrennen der Toluolphase wird noch einmal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der halb feste Rückstand wird mit ca. 100 ml Methanol versetzt. Der nach dem Absaugen erhaltene weiße Feststoff wird an der Membranpumpe getrocknet und aus Chloroform/Methanol umkristallisiert.

Nach dem Gefriertrocknen aus Benzol erhält man 9.20 g (21.7 mmol, 93 %).

Die Reaktion kann mit gleichem Ergebnis auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 10.19 (s, 4 H, $-\text{OH}$), 7.05 (d, J = 7.60 Hz, 8 H, ArH), 6.73 (t, J = 7.61 Hz, 4 H, ArH), 4.26 (s(breit), 4 H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ar), 3.55 (s(breit), 4 H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ar).

5.1.7 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren

Zu einer Lösung von 3.00 g (4.62 mmol) *p-tert*-Butylcalix[4]aren in 40 ml DMF (abs.) gibt man 1.2 g (50.0 mmol) Natriumhydrid. Man erwärmt unter Argon 1 h auf 40 °C Ölbadtemperatur. Nach dem Abkühlen lässt man langsam 4.5 ml (5.00g, 25.9 mmol) 1-Bromooctan zutropfen. Man rührt 1 d bei Raumtemperatur. Man gießt den Reaktionsansatz vorsichtig auf ca. 300 ml Eis/Wasser, saugt den ausgefallenen, farblosen Feststoff ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Umkristallisieren aus Isopropanol: 4.07 g (3.71 mmol), 80 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.78 (s, 8H, ArH), 4.41 (d, J = 12.29 Hz, 4 H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ar), 3.85 (t, J = 5.6 Hz, 8 H, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -R), 3.11 (d, J = 12.30 Hz, 4 H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ar), 2.02 (m, 8 H, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -R), 1.35 (m, 40 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 1.08 (s, 36 H, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), 0.91 (t, J = 4.8 Hz, 12 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.79$ (ArC-O), 144.12 ($\text{ArC-}t\text{Bu}$), 133.88 (ArC-CH_2), 124.86 (ArC), 75.46 ($\text{O-CH}_2\text{-R}$), 33.81 , 32.06 , 31.49 ($(\text{CH}_3)_3$), 31.12 , 30.45 , 30.05 , 29.72 , 26.40 , 22.76 , 14.14 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

5.1.8 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis (acetoxypentyloxy)calix[4]aren

4 g (6.17 mmol) *p-tert*-Butylcalix[4]aren werden unter Argon in 110 ml DMF gelöst, mit 1.81 g (75.4 mmol) Natriumhydrid versetzt und unter Rühren 30 min auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 30 °C gibt man langsam 7 g (5.5 ml, 33.48 mmol) 5-Brompentylace-tat und rührt 24 h. Es wird erneut 1.1 g (45.8 mmol) Natriumhydrid zugegeben, 1 h auf 40 °C erwärmt und dann bei RT 3 ml (18.26 mmol) 5-Brompentyacetat zugegeben. Der Ansatz wird 2 d bei RT gerührt, dann in 350 ml Wasser gegeben, mit Dichlormethan ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel am Rotationsver-dampfern ab und trocknet an der Drehschieberpumpe. 5.8 g. Die rohe Substanz wird durch Säulenchromatographie gereinigt: SiO_2 60M, 11 cm, \varnothing 2.5 cm, Laufmittel: Dichlormethan.

2.1 g mit 5-Brompentyacetat verunreinigt,

2.9 g (2.50 mmol, 40 %) rein.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.78$ (s, 8H, ArH), 4.37 (d, $J = 14.59$ Hz, 4 H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 4.10 (t, $J = 5.4$ Hz, 8H, CH_2OAc), 3.86 (t, $J = 4.7$ Hz, 8 H, $\text{O-CH}_2\text{-R}$), 3.12 (d, $J = 14.59$ Hz, 4 H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 2.04 (m, 20 H, $\text{CH}_3\text{C(O)-O} + \text{Ph-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), 1.73 (m, 8 H, CH_2), 1.46 (m, 8 H, CH_2), 1.08 (s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

5.1.9 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren

Eine Lösung von 1.5 g (2.31 mmol) *tert*-Butylcalix[4]aren in 30 ml Acetonitril wird unter Argon auf 0 °C gekühlt. Man gibt unter Rühren 1.5 g Kaliumnitrat und dann langsam 3 g Aluminiumtrichlorid zu. Man rührt 4.5 h bei 0 °C und giesst dann die gelbe Suspension in 500 ml 1N Salzsäure. Man saugt das ausgefallene gelbe Pulver ab, wäscht mit Wasser und Aceton und trocknet an der Drehschieberpumpe. 1.06 g (1.75 mmol, 75 %).

5.1.10 Veretherungsversuch von 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,-28-tetrahydroxycalix[4]aren

Eine Suspension von 0.42 g (0.69 mmol) 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren in 20 ml abs. DMF wird mit 0.45 g (11.25 mmol) NaH versetzt und unter Argon 60 min bei 40 °C gerührt. Man lässt abkühlen und tropft langsam 1.8 ml 1-Bromooctan zu. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur giesst man den Ansatz auf 150 ml Wasser/Eis und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird mit 1 N HCl und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet an der Drehschieberpumpe. 0.4 g

5.1.11 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren

Zu einer Lösung von 2.5 g (2.28 mmol) 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(octyloxy)calix[4]aren in 25 ml Dichlormethan gibt man unter Kühlen mit einem Wasserbad langsam 2.7 ml (4.0 g, 35.27 mmol) Trifluoressigsäure. Über einen Zeitraum von 20 min tropft man 2.3 ml (3.5 g, 55.48 mmol) Salpetersäure (100%) zu. Der Ansatz färbt sich schwarz-violett. Nach 60 min giesst man die nun braun-gelb gefärbte Lösung in 350 ml Wasser und extrahiert mit Chloroform. Man wäscht zweimal mit Natriumchloridlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum am Rotationsverdampfer abdestilliert. Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol: 2.0 g (1.90 mmol, 83%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (s, 8H, ArH), 4.51 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.98 (t, J = 4.8 Hz, 8 H, O-CH₂-R), 3.40 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.88 (m, 8 H, O-CH₂-CH₂-R), 1.33 (m, 40 H, CH₂), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 12 H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.66 (ArC-O), 142.93 (ArC-NO₂), 135.42 (ArC-CH₂), 124.04 (ArC), 76.27 (O-CH₂-R), 31.88, 30.26, 29.74, 29.50, 26.11, 22.67, 14.06 (-CH₂-CH₃).

5.1.12 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(acetoxypentyloxy)calix[4]aren

2.77 g (2.38 mmol) 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrakis(acetoxypentyloxy)calix[4]aren wird in 25 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung wird Trifluoressigsäure (3.4 ml) zugegeben. Man tropft langsam 2.8 ml Salpetersäure (100%, 4.2 g, 67.22 mmol) zu. Nach

30 min wird das Eisbad entfernt und 30 min bei RT weiter gerührt. Man giesst den Ansatz in 200 ml Eiswasser, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat und schüttelt mit Dichlormethan aus. Nach dem trocknen über Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und trocknet an der Drehschieberpumpe. Der rot-braune Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und über SiO₂ filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Ether ausgekocht und anschliessend aus Methanol umkristallisiert. 1.6 g (1.43 mmol, 60 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (s, 8H, ArH), 4.48 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 4.09 (t, J = 5.4 Hz, 8 H, CH₂-OAc), 4.00 (t, J = 5.6 Hz, 8 H, O-CH₂-R), 3.42 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 2.04 (s, 12 H, CH₃C(O)O-), 1.91 (m, 8 H, O-CH₂-CH₂-R), 1.71 (m, 8 H, CH₂), 1.44 (m, 8 H, CH₂).

5.1.13 Nitrierungsversuch mit Essigsäure

Mit Essigsäure statt Trifluoressigsäure konnte unter den gleichen Bedingungen selbst nach mehreren Stunden Reaktionszeit nur unverändertes Edukt isoliert werden.

5.1.14 5,11,17,23-Tetraamino-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren

1.0 g (0.95 mmol) 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(octyloxy)calix[4]aren wird in 150 ml Toluol gelöst. Nach der Zugabe von Raney-Nickel (aus 1 g Nickel-Aluminium-Legierung) wird bei 50 °C und Normaldruck mit Wasserstoff hydriert. Nach erfolgter Wasserstoffaufnahme filtriert man den Katalysator mit einem Faltenfilter ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 0.45 g (0.48 mmol, 50%) eines schwach gelben Kristallpulvers.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.05 (s, 8 H, ArH), 4.30 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.75 (t, J = 15.6 Hz, 8 H, O-CH₂-R), 3.17 (s (br), 8 H, NH₂), 2.91 (d, J = 13.4 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.81 (m, 8 H, O-CH₂-CH₂-R), 1.31 (m, 40 H, CH₂), 0.89 (t, J = 6.4 Hz, 12 H, CH₃).

5.1.15 5,11,17,23-Tetra(tetramethylamino)-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren iodid

Zu einer Lösung von 0.4 g (0.43 mmol) 5,11,17,23-Tetramino-25,26,27,28-tetrakis(octyloxy)calix[4]aren in 20 ml DMF (abs.) gibt man 1 g Kaliumcarbonat und 5 ml Methyljodid. Man rührt 3 d bei RT, dann gibt man den Ansatz in 50 ml Wasser. Die Lösung wird vom breiartig ausgefallenem Rohprodukt abgegossen. Der Rückstand wird mit Methanol aufgeschlämmt, dann abzentrifugiert. Dann wird aus Ethanol umkristallisiert.

210 mg (0.13 mmol, 30 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (s, 8H, ArH), 4.40 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.89 (t, J = 5.8 Hz, 8 H, O-CH₂-R), 3.49 (d, J = 14.59 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.42 (s, 36 H, C-(CH₃)₃), 1.96 (m, 8 H, O-CH₂-CH₂-R), 1.33 (m, 40 H, CH₂), 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 12 H, CH₃).

5.1.16 25,26,27,28-Tetrakis(octyloxy)calix[4]aren

Zu einer Lösung von 3.86 g (9.1 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren in 40 ml DMF (abs.) gibt man 1.6 g (66.67 mmol) Natriumhydrid (suspendiert in ca. 10 ml DMF). Man erwärmt unter Argon 2 h auf 40 °C Ölbadtemperatur. Nach dem Abkühlen lässt man langsam 7.0 ml (7.77 g, 40.24 mmol) 1-Bromooctan zutropfen. Man rührt 1 d bei Raumtemperatur. Man giesst den Reaktionsansatz vorsichtig auf ca. 300 ml Eis/Wasser, schüttelt mit Chloroform aus, wäscht mit Wasser und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man 6.1 g (6.99 mmol, 76%).

Eine analoge Umsetzung mit Iodoctan verläuft schneller und ergibt bessere Ausbeuten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (m, 12 H, ArH), 4.44 (d, J = 13.38 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.88 (t, J = 7.46 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.13 (d, J = 13.38 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.91 (m, 8H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.31 (m, 40 H, Alkyl-H), 0.89 (t, J = 6.91 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 156.62, 135.18, 128.09, 121.86, 75.16 (O-CH₂-), 32.01, 31.02, 30.38, 29.95, 29.65, 26.40, 22.73, 14.11 (CH₃-).

5.1.17 25,26,27,28-Tetra-*n*-dodecyloxycalix[4]aren

Zu einer Lösung von 4.0 g (9.42 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren in 80 ml DMF (abs.) gibt man 1.5 g (62.5 mmol) Natriumhydrid. Man erwärmt unter Argon 2 h auf 40 °C

Ölbadtemperatur. Nach dem Abkühlen lässt man langsam 4.5 ml (6.68 g, 22.55 mmol) 1-Iodododecan zutropfen. Man rührt 1 d bei Raumtemperatur. Man gießt den Reaktionsansatz vorsichtig auf ca. 300 ml Eis/Wasser, saugt vom ausgefallenen, farblosen Feststoff ab und wäscht mit Wasser neutral. Zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol/Aceton ergibt 8.12 g (7.41 mmol, 78%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (m, 12 H, ArH), 4.43 (d, J = 13.38 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.88 (t, J = 7.46 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.14 (d, J = 13.38 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.90 (m, 8H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.31 (m, 72 H, Alkyl-H), 0.88 (t, J = 6.91 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.63, 135.18, 128.09, 121.86, 75.16 (O-CH₂-), 31.99, 31.02, 30.38, 30.01, 29.89, 29.85, 29.78, 29.47, 26.40, 22.73, 14.13 (CH₃-).

5.1.18 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz

Es werden 4 g (9.42 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]aren in 40 ml konz. Schwefelsäure unter Argon fünf Stunden bei 60 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen versetzt man den Reaktionsansatz unter Eis/Kochsalzkühlung mit 20 g Eis. Man lässt einige Stunden bei 0 °C stehen und saugt dann über eine G3 – Fritte ab. Der Rückstand wird mit wenigen Millilitern eiskaltem THF gewaschen und dann in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit einer Aufschlammung von Bariumhydroxid in Wasser auf pH 8 gebracht und zentrifugiert. Man versetzt das Zentrifugat solange mit Natriumcarbonatlösung bis kein Bariumcarbonat mehr ausfällt und ein pH von 9 erreicht ist. Die vereinigten Rückstände werden mit Wasser ausgekocht und erneut mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt. Die vereinigten wässrigen Lösungen werden filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und über Blaugel getrocknet. 5.74 g (6.87 mmol, 72%).

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ = 7.58 (s, 8 H, ArH), 4.02 (s(b), 8 H, Ar-CH₂-Ar).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.20 (s, 8 H, ArH), 4.23 (s(b), 2 H, Ar-CH(H)), 3.19 (s(b), 2 H, Ar-CH(H)).

5.1.19 25,26,27,28-Tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz

Reaktion mit Natriumhydrid als Base

1 g (1.20 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz wird unter Argon in 30 ml DMF suspendiert. Man versetzt mit 0.9 g (22.50 mmol) Natriumhydrid und erwärmt 60 min auf 65 °C Ölbadtemperatur. Nach dem Abkühlen lässt man langsam 3.5 ml (20.11 mmol) 1-Bromooctan zutropfen. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur und 10 h bei 60 °C.

Reaktionen in DMSO/THF mit Natriumhydroxid als Base

Unter einem leichten Argon-Strom werden 4 g (100.00 mmol) Natriumhydroxidplättchen in einem Porzellanmörser fein pulverisiert. Man suspendiert das Natriumhydroxid unter erwärmen auf 50 °C in 50 ml DMSO und gibt eine Lösung von 2 g (2.40 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz in 50 ml DMSO zu. Man versetzt die breiige Suspension mit 40 ml THF und erwärmt 30 min auf 90 °C Ölbadtemperatur. Dann werden 18 ml (103.45 mmol) Bromooctan zugetropft und 3 Tage auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man von dem ausgefallenen braunen Feststoff ab. Man kocht den Feststoff in ca. 100 ml Wasser auf, lässt abkühlen, schüttelt mit Petrolether aus und zentrifugiert den Feststoff ab. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt, dann trocknet man den Feststoff kurz an der Membranpumpe. Nach dem Umkristallisieren aus etwa 60 ml Wasser erhält man 0.98 g (0.76 mmol, 31%).

Reaktionen in Dimethylformamid und Natriumhydroxid als Base

Zu einer Suspension von 1 g (1.20 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz gibt man eine Lösung von 0.7 g (17.50 mmol) Natriumhydroxid in 1 ml Wasser. Den auf 50 °C erwärmten Reaktionsansatz versetzt man mit 3 ml (17.25 mmol) 1-Bromooctan. Der Ansatz wird 24 h bei 70 °C Ölbadtemperatur unter Argon gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden an der Drehschieberpumpe abdestilliert. Der Rückstand wird zuerst mit Diethylether, dann mit Ethanol behandelt.

Reaktion unter Phasentransferkatalyse

In 30 ml Wasser werden 1 g (1.20 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren-5,11,17,23-tetrasulfonsäure Natriumsalz gelöst und mit 2 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser versetzt. Man gibt 250 mg Aliquat zu und erhitzt auf 90 °C Ölbadtemperatur. Es werden 9 ml (51.73 mmol) 1-Bromooctan zugetropft und drei Tage bei 90 °C unter Argon gerührt.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.13 (s, 8 H, ArH), 4.34 (d(b), J = 11.28 Hz, 4 H, Ar-CH(H)), 3.87 (t, J = 6 Hz, 8 H, Ar-O-CH₂), 3.23 (d(b), J = 11.2 Hz, 4 H, Ar-CH(H)), 1.92 (m, 8 H, Ar-O-CH₂-CH₂), 1.29 (m, 40 H, CH₂), 0.83 (s(b), 12 H, CH₃-).

5.1.20 Versuche zur Sulfonierung von Calix[4]arenalkyl-ethern

a) Sulfonierungsversuche in konzentrierter Schwefelsäure

Man gibt zu 8 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig 0.73 g (0.66 mmol) Tetra-n-dodecyloxy-calix[4]aren und lässt 1 h 45 min bei RT rühren. Der Ansatz wird mit Eis/Kochsalz gekühlt und vorsichtig mit ca. 10 g Eis versetzt. Man saugt ab und löst den Rückstand in ca. 30 ml Wasser. Nach der Zugabe konz. Kochsalzlösung scheidet sich eine wachsartige Substanz ab. Man wäscht mit Ethanol, dann mit Ether.

Das NMR-Spektrum zeigt kaum noch Signale für die Protonen der Alkylkette.

b) Sulfonierungsversuche mit Schwefelsäure/Chloroform

Man kühlt eine Lösung von 1 g (1.15 mmol) Tetra-n-octyloxy-calix[4]aren in 30 ml Chloroform mit Eis/Wasser und gibt langsam 2 ml konz. Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Zugabe wird die Kühlung entfernt und weitere 30 min gerührt. Anschliessend versetzt man mit Wasser und entfernt das Chloroform am Rotationsverdampfer. Die wässrige Lösung wird mit konz. Natriumchloridlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Drehschieberpumpe getrocknet.

Das NMR-Spektrum zeigt kaum noch Signale für die Protonen der Alkylkette.

c) Sulfonierungsversuche mit Chlorsulfonsäure/Chloroform

Analog zur Reaktion mit Schwefelsäure/Chloroform wird 1 g (1.15 mmol) Tetra-*n*-octyloxy-calix[4]aren in 30 ml Chloroform mit 2 ml Chlorsulfonsäure umgesetzt. Auch die Aufarbeitung erfolgt gleich. Auch hier zeigt das NMR-Spektrum kaum mehr Signale für die Protonen der Alkylkette.

d) Sulfonierungsversuche mit Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex

Analog zur Reaktion mit Schwefelsäure/Chloroform wird 1 g (1.15 mmol) Tetra-*n*-octyloxy-calix[4]aren in 30 ml Chloroform mit 2 g Pyridin-Schwefeltrioxid-Komplex umgesetzt. Es wird eine Stunde bei RT gerührt. Der Ansatz wird in Wasser gegeben und mit Chloroform, dann mit Ether extrahiert. es bildet sich keine Emulsion. Die organischen Phasen enthalten fast quantitative das unverändert gebliebene Edukt (NMR, TLC). Aus der wässrigen Phase konnte keine organische Substanz isoliert werden.

5.1.21 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]aren

Zu einer Lösung von 4 g (4.58 mmol) 25,26,27,28-Tetrakis(octyloxy)calix[4]aren in 100 ml Dioxan werden unter Argon 6.6 g (220 mmol) Paraformaldehyd, 36 ml Eisessig, 74 ml Salzsäure (konz.) und 68 ml Phosphorsäure (85 %) gegeben. Der Ansatz wird 36 h bei 110 °C Ölbadtemperatur gerührt, dann in ca. 400 ml Eis/Wasser gegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformphasen werden zuerst mit Wasser, dann mit NaHCO₃-Lösung bis zur pH-Neutralität gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird an der Drehschieberpumpe getrocknet und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. 3.9 g (3.65 mmol, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.64 (s, 4 H, ArH), 4.40 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 4.30 (s, 8 H, CH₂-Cl), 3.87 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.13 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.88 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.31 (m, 40 H, Alkyl-H), 0.89 (t, J = 6.66 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

5.1.22 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(*n*-dodecyloxy)calix[4]aren

Analog zur Umsetzung 5.1.21 werden 4 g (3.65 mmol) 25,26,27,28-Tetra-*n*-dodecyloxy-calix[4]aren mit 6.6 g (220 mmol) Paraformaldehyd, 36 ml Essigsäure, 68 ml Phosphorsäure und 74 ml Salzsäure in 450 ml Dioxan umgesetzt. 3.5 g (2.71 mmol, 74 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.64 (s, 4 H, ArH), 4.40 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 4.30 (s, 8 H, CH₂-Cl), 3.86 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.13 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.89 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.27 (m, 72 H, Alkyl-H), 0.88 (t, J = 6.66 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

5.1.23 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(*n*-octyloxy)calix[4]arenchlorid

Man gibt zu einer Lösung von 3.3 g (3.09 mmol) 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(octyloxy)calix[4]aren in 70 ml THF 20 ml einer wässrigen Trimethylaminlösung (45 % in Wasser). Man lässt den Ansatz 24 h bei Raumtemperatur unter Argon rühren. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Vakuum (erst Wasserstrahlpumpe, dann Drehschieberpumpe) entfernt. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Acetonitril umkristallisiert. 3.0 g (2.31 mmol, 74 %).

Eine analoge Umsetzung mit gasförmigem Trimethylamin in wasserfreiem DMF brachte keine Vorteile.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.89 (s, 8H, ArH), 4.50 (s, 8 H, Ar-CH₂-N), 4.34 (d, J = 12.29 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.87 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, Ar-O-CH₂-), 3.30 (d, J = 12.29 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 2.92 (s, 36 H, N(CH₃)₃), 1.87 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.26 (m, 40 H, Alkyl-CH₂), 0.85 (t, 6.2 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 7.07 (s (breit), 8H, ArH), 4.30 (d (b), 4 H, Ar-CH₂-Ar), 4.23 (s (b), 8 H, Ar-CH₂-N), 3.85 (s (b), 8 H, Ar-O-CH₂-), 3.45 (d (b), 4 H, Ar-CH₂-Ar), 2.82 (s (b), 36 H, N(CH₃)₃), 1.94 (s (b), 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.37 (s (b), 8 H, Alkyl-CH₂), 1.28 (s (b), 32 H, Alkyl-CH₂), 0.84 (t (b), 12 H, CH₃-CH₂-).

5.1.24 5,11,17,23-Tetrakis[(trimethylammonium)methyl]-25,26,27,28-tetrakis(*n*-dodecyloxy)calix[4]arenchlorid

Analog zur Umsetzung 5.1.23 werden 4.5 g (3.49 mmol) 5,11,17,23-Tetrachlormethyl-25,26,27,28-tetrakis(*n*-dodecyloxy)calix[4]aren in 120 ml THF mit 35 ml Trimethylaminlösung (45 % in Wasser) umgesetzt.

Ausbeute 3.6 g (2.36 mmol, 67 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.89 (s, 8H, ArH), 4.50 (s, 8 H, Ar-CH₂-N), 4.34 (d, J = 12.29 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.87 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, Ar-O-CH₂-), 3.30 (d, J = 12.29 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 2.92 (s, 36 H, N(CH₃)₃), 1.87 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.26 (m, 40 H, Alkyl-CH₂), 0.85 (t, 6.4 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

5.1.25 25,26,27,28-Tetra-*n*-dodecyloxy-calix[4]arene-5,11,17,23-tetrabromid

Zu einer Lösung von 2.48 g (2.26 mmol) Tetra-*n*-dodecyloxy-calix[4]aren in 50 ml Butanon gibt man 3.20 g (17.98 mmol) N-Bromsuccinimid. Die Suspension wird bei RT 14 h gerührt. Es bildet sich eine gelbliche Lösung. Der Ansatz wird in Wasser gegossen, mit Natriumbisulfidlösung gewaschen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol/Aceton umkristallisiert. (2.70 g, 1.91 mmol, 84 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.8 (s, 8 H, Ar-H), 4.33 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.82 (t, J = 7.5 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.07 (d, J = 13.28 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.84 (m, 8 H, -CH₂-CH₂-O-Ar), 1.26 (m, 72 H, Alkyl-H), 0.88 (t, J = 6.66 Hz, 12 H, CH₃-CH₂-).

5.1.26 25,26,27,28-Tetra-*n*-dodecyloxy-calix[4]arene-5,11,17,23-tetracarbonsäure

Eine Lösung von BromCalix (2.00 g, 1.42 mmol) in 63 ml THF wird unter Argon mit Trockeneis/Isopropanol auf -78°C gekühlt. *tert*-Butyllithium (11.25 ml, 1.7 M in Pentan) wird langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 30 min gerührt. Dann wird ein Überschuss an trockenem, gasförmigem CO₂ (mit P₂O₅ getrocknet) durch die Lösung geleitet. Gleichzeitig wird die Kühlung entfernt. Nachdem Raumtemperatur erreicht ist wird die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von Wasser abgebrochen. Der Ansatz wird mit 6 N Salzsäu-

re angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol/Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus THF/Aceton liefert ein farblores Pulver. (1.60 g, 1.26 mmol, 88 %).

mp. 308 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ = 10.99 (s(breit), 4 H, COOH), 7.38 (s, 8 H, ArH), 4.49 (d, J = 13.45 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.99 (t, J = 7.40 Hz, 8 H, -CH₂-O-Ar), 3.31 (d, J = 13.67 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.93 (m, 8 H, -CH₂CH₂-O), 1.31 (m, 72 H, AlkylCH₂), 0.89 (t, J = 6.85 Hz, 12 H, CH₃-).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ = 166.55 (CO₂H), 159.02, 133.26, 128.76, 123.11, 73.77, 30.50, 29.27, 28.85, 28.54, 28.49, 28.41, 28.31, 27.99, 24.88, 21.17, 12.04.

5.1.27 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-*tert*-butyl-49,50,51,52,53,-54,55,56-octaundecenoyloxycalix[8]arene

Zu 1.4 g (1.1 mmol) *p-tert*-Butylcalix[8]aren in 60 ml Benzol gibt man unter Argon 2.8 ml (2.64 g, 13 mmol) 10-Undecenoylchlorid und 1.2 ml (0.87 g, 8.6 mmol) Triethylamin. Der Ansatz wird für 24 h bei Raumtemperatur und für 4 h bei ca. 45 °C unter Schutzgas gerührt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand aus Ethanol umgelöst und anschliessend durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 20:1(v/v)). Ausbeute: 2.5 g (0.95 mmol, 86 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.90 (s (br), 16 H, Ar-H), 5.80 (m, 8 H, -CH=CH₂), 4.97 (m, 16 H, -CH=CH₂), 3.60 (s (br), 16 H, Ar-CH₂-Ar), 2.34 (s (br), 16 H, -CH₂C(O)O-), 2.03 (m, 16 H, -CH₂-CH=CH₂), 1.63 (m, 16 H, -CH₂CH₂C(O)O-), 1.32 (m, 80 H, CH₂), 1.09 (s (br), 72 H, (CH₃)₃C-).

5.1.28 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-*tert*-Butyl-49,50,51,52,53,-54,55,56-octa[11-(dodecylthio)undecanoyloxy]calix[8]arene

Eine Lösung von 2.5 g (0.95 mmol) Calix[8]arenundecensäureester und 3.99 g (4.7 ml, 19.76 mmol) Dodecanthiol in 50 ml THF wird unter Argon mit 0.5 ml 9-BBN (0.5 M in THF) versetzt. Es wird 28 h bei RT gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch Destillation

entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 25:1(v/v)).

Ausbeute: 1.05 g (0.40 mmol, 42 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.90 (s(b), 16 H, ArH), 3.59 (s(b), 16 H, Ar-CH₂-Ar), 2.49 (t, J = 6 Hz, 32 H, -CH₂-S-CH₂-), 2.33 (s(b), 16 H, -CH₂-C=O), 1.55 (m, 64 H, CH₂), 1.30 (m, CH₂), 1.06 (s(b), 72 H, (CH₃)₃C-), 0.88 (t, J = 6 Hz, 24 H, CH₃-).

5.2 Charakterisierung

5.2.1 Statische und dynamische Lichtstreuung

Die statischen und dynamischen Lichtstremessungen werden mit einem kommerziellen Goniometer (ALV-Langen) und einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Adlas) der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm bei Streuwinkeln zwischen 30° und 150° durchgeführt. Ein ALV-5000E Korrelator berechnet die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^2(t)$. Die Proben werden durch Filtrieren der Lösungen in staubfreien Quarzküvetten vorbereitet und in einem thermostatisierten „optical index matching“ Bad temperiert ($T \pm 0.02$ K).

Das Brechungsindexinkrement dn/dc wird durch Abkopplung eines Laserstrahls der Lichtstreuanlage in ein kommerzielles ALV DR-1 Differentialrefraktometer bei derselben Wellenlänge gemessen.

5.2.2 Langmuir-Isotherme und Langmuir-Monolayer

Die Untersuchung der Monolayer wird mit einem Langmuir-Blodgett Trog (Gesamtfläche 281 cm²) der Firma KSV, Finland durchgeführt. Der Versuchsaufbau steht auf einem vibrationsfreien Tisch in einem staubfreien Raum. Der Oberflächendruck wird mit einem Wilhelmy-Plättchen (Chromatography Paper, ashless Whatman Chr1) mit einer Auflösung von 0.01 mN/m gemessen.

Das Oberflächenpotential der Monolayer wird mit einem SPOT 1 (KSV, Finland) Probenkopf aufgezeichnet. Die vibrierende Platte befindet sich dabei ca. 2 mm über der Oberfläche. Die Referenzelektrode taucht in die Subphase ein. Das Oberflächenpotential kann auf 10 mV genau gemessen werden.

Die Monolayer werden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten komprimiert.

Alle Experimente werden bei 20 °C durchgeführt.

5.2.3 Brewster-Winkel Mikroskopie

Zur Visualisierung der Morphologie der Monolayer wird ein kommerzielles Brewster-Winkel Mikroskop (mini-BAM, Nanofilm Technologie GmbH, Germany) verwendet. Der Laser hat eine Leistung von 30 mW bei einer Wellenlänge von 688 nm. Mit dem Mikroskop kann eine

Auflösung kleiner 20 μm erreicht werden. Die aufgenommenen Bilder entsprechen einer Grösse von 4 x 6 mm.

5.2.4 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie wird mit einem Mikroskop der Firma Leica (Leica DM-RP) durchgeführt. Der Heiztisch (Leitz 350) ist mit einem Cryostaten (Lauda RS20) verbunden und ermöglicht Messungen bis $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Aufheizrate beträgt ca. $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Messungen werden bei gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Die Mischungen von Lösungsmittel und Calixaren wurden in Teflonkapseln mit Stahlkugel in einer Vibrationsmühle (Perkin-Elmer) homogenisiert.

5.2.5 Röntgenstreuung

Die Proben werden auf Glas bzw. Wafer vermessen. Das Beugungsmuster wird im Reflektionsmodus zwischen 1 und $30^{\circ} 2\theta$ auf einem Siemens D5000 Diffractometer mit einem Graphit Monochromator und $\text{CuK}\alpha$ (1.54 \AA) Strahlung durchgeführt.

5.2.6 Elektronenmikroskopie

5.2.6.1 TEM

Die Proben werden teils direkt gemessen, teils mit Uranylacetat (2%) angefärbt. Die Lösungen werden auf ein Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz (400 mesh) übertragen und mit einem Philips EM400 Elektronenmikroskop untersucht.

5.2.6.2 Cryo-TEM

5 μl einer Lösung von CarboxyCalixC12 (2 mg/ml in 0.1 M NH_4OH) lässt man 30 s auf ein 400 mesh Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz adsorbieren. Überschüssige Lösung wird mit einem Whatman 4 Filter-Papier abgezogen. Das so präparierte Gitter wird auf einer Leica CPC station in flüssigem Ethan bei $-178\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Die eingefrorenen Gitter werden mittels einer Gatan 626 cryo-station in ein Philips CM200 FEG Elektronenmikroskop überführt. Die Aufnahmen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Vergrößerung von 50000 unter 'low-dose'-Bedingungen aufgenommen. Die Werte für den Defokus waren $-1\text{ }\mu\text{m}$. Die Aufnahmen werden auf einem Kodak SO-163 Film aufgenommen.

5.2.7 DSC

Die DSC-Messungen werden auf einem thermostatisierten Perkin-Elmer DSC6 (Steuer- und Bearbeitungssoftware Pyris) ausgeführt. Die Proben werden mit einer Presse in Aluminiumpfännchen eingeschlossen.

6 Literatur

- [1] Stewart, D. R., Gutsche, C. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4136-4146.
- [2] Stewart, D. R., Krawiec, M., Kashyap, R. P., Watson, W. H., Gutsche, C. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 586-601.
- [3] Mendoza, J. d., Félix C., Pilar P., Eric S. M., George W. G., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1650-1653.
- [4] Conner, M., Janout, V., Regen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1178-1180.
- [5] Yan, X., Janout, V., Hsu, J. T., Regen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10962-10963.
- [6] Kenis, P. J. A., Reinhoudt, D. N., et al., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1225-1234.
- [7] Conner, M. D., Regen, S. L., *Adv. Mater.* **1994**, *6(11)*, 872-874.
- [8] Hendel, R. A., Zhang, L.-h., Janout, V., Conner, M. D., Hsu, J. T., Regen, S. L., *Langmuir* **1998**, *14*, 6545-6549.
- [9] Arena, G., Contino, A., Magri, A., Sciotto, D., Lamb, J. D., *Supramol. Chem.* **1998**, *10*, 5-15.
- [10] Conner, M. D., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L., *Langmuir* **1993**, *9*, 2389-2397.
- [11] Markowitz, M. A., Janout, V., Castner, D. G., Regen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8192-8200.
- [12] Rudkevich, D. M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 393-413.
- [13] Cadogan, F., Nolan, K., Diamond, D. In *Calixarenes 2001*, Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J. Eds., Kluwer Academic Research, Dordrecht, **2001**, 627-641.
- [14] Diamond, D., McKervey, M. A., *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 15-24.
- [15] Schierbaum, K. D., Göpel, W., *Synthetic Metals* **1993**, *61*, 37-45.
- [16] Arnaud-Neu, F., Schwing-Weill, M.-J., *Synthetic Metals* **1997**, *90*, 157-164.
- [17] Steyer, S., Jeunesse, C., Armspach, D., Matt, D., Harrowfield, J., *Coordination Chemistry And Catalysis*, **2001**, 513-535.
- [18] Friggeri, A., vanVeggel, C. J. M., Reinhoudt, D. N., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3595-3602.
- [19] Valeur, B., Leray, I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3-40.
- [20] Sakaki, T., Harada, T., Deng, G., Kawabata, H., Kawahara, Y., Shinkai, S., *J. Inclusion Phenom.* **1992**, *14*, 285-302.

- [21] Sabbatini, N., Guardigli, M., Manet, I., Ziessel, R., In *Calixarenes 2001*, Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J. Eds., Kluwer Academic Research, Dordrecht, **2001**, 583-597.
- [22] Ludwig, R. In *Calixarenes 2001*, Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J. Eds., Kluwer Academic Research, Dordrecht, **2001**, 598-611.
- [23] Shinkai, S., Shirahama, Y., Tsubaki, T., Manabe, O., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5477-5478.
- [24] Atwood, J. L., Koutsantonis, C. L., Raston, C. L., *Nature (London)* **1994**, *368*, 229.
- [25] Suzuki, J., Nakashima, K., Shinkai, S., *Chem. Lett.* **1994**, 699.
- [26] Raston, *Molecular Recognition and Inclusion, Proceedings of the International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion*, **1998**, 59-66.
- [27] Shinkai, S., Ikeda, A., *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 275-280.
- [28] Tyson, J. C., Moore, J. L., Hughes, K. D., Collard, D. M., *Langmuir* **1997**, *13*, 2068-2073.
- [29] Conner, M., Kudelka, I., Regen, S. L., Regen, *Langmuir* **1991**, *7*, 982-987.
- [30] Nishikubo, T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1999**, *37*, 1805-1814.
- [31] Huisman, B.-H., van Velzen, E. U. T., van Veggel, F. C. J. M., Engbersen, J. F. J., Reinhoudt, D. N., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3273-3276.
- [32] Wang, Z., Chen, Y., Yuan, H., Huang, Z., Liu, G. *Electrophoresis* **2000**, *21(8)*, 1620-1624.
- [33] Katz, A., Da Costa, P., Lam, A. C. P., Notestein, J. M., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3364-3368.
- [34] Hoorn, W. P., Briels, W. J., van Duynhoven, J. P. M., van Veggel, F. C. J. M., Reinhoudt, D. N., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1299-1308.
- [35] Gutsche, C. D., Iqbal, M., *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234-237.
- [36] Gutsche, C. D., Dhawan, B., Leonis, M., Stewart, D., *Org. Synth.* **1990**, *68*, 238-242.
- [37] Munch, J. H., Gutsche, C. D., *Org. Synth.* **1990**, *68*, 243-246.
- [38] Gutsche, C. D., In *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, **1989**, 50-58.
- [39] Gutsche, C. D., *Calixarenes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**.
- [40] Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 742-745.
- [41] Kämmerer, H., Happel, G., *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 759-768.
- [42] Happel, G., Mathiasch, B., Kämmerer, H., *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3317-3334.
- [43] Gutsche, C. D., Dhawan, B., Levine, J. A., No, K. H., Bauer, L. J., *Tetrahedron* **1983**, *39*, 409-426.
- [44] Jaime, C., De Mendoza, J., Prados, P., Nieto, P. M., Sanchez, C., *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3372-3376.

- [45] Bocchi, V., Foina, D., Pochini, A., Ungaro, R., Andreetti, G. D., *Tetrahedron* **1982**, 38(3), 373-378.
- [46] Hoorn, W. P., Briels, W. J., van Duynhoven, J. P. M., van Veggel, F. C. J. M., Reinhoudt, D. N., *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1299-1308.
- [47] Arduini, A., Pochini, A., Reverberi, S., Ungaro, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 981-982.
- [48] Blanda, M. T., Frels, J., Lewicki, J., *Supramol. Chem.* **1998**, 9, 255-261.
- [49] Huang, Z. T., Wang, G. Q., *Synthetic Commun.* **1994**, 24(1), 11-22.
- [50] Zhang, L., Godinez, L. A., Lu, T., Gokel, G.W., Kaifer, A. E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34(2), 235-238.
- [51] Markowitz, M. A., Bielski, R., Regen, S. L., *Langmuir* **1989**, 5, 276-278.
- [52] Dei, L., Casnati, A., Nostro, P. L., Baglioni, P., *Langmuir* **1995**, 11, 1268-1272.
- [53] Dei, L., Casanati, A., Nostro, P. L., Pochini, A., Ungaro, R., Baglioni, P., *Langmuir* **1996**, 12, 1589-1593.
- [54] Arimori, S., Nagasaki, T., Shinkai, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 679-683.
- [55] Shinkai, S., Arimura, T., Araki, K., Kawabata, H., Satoh, H., Tsubaki, T., Manabe, O., Sunamoto, J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 2039-2045.
- [56] Arimori, S., Nagasaki, T., Shinkai, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 887-889.
- [57] Shinkai, S., Kawabata, H., Arimura, T., Matsuda, T., Satoh, H., Manabe, O., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1073-1074.
- [58] Matsuoka, H., Tsurumi, M., Ise, N., *Phys. Rev. B* **1988**, 38(9), 6279-6286.
- [59] Shahgaldian, P., Gualbert, J., Aissa, K., Coleman, A. W., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2003**, 55, 181-184.
- [60] Shahgaldian, P., Da Silva, E., Coleman, A. W., Rather, B., Zaworotko, M. J., Coleman, A. W., *Int. J. Pharm.* **2003**, 253, 23-28.
- [61] Shahgaldian, P., Cesario, M., Goreloff, P., Coleman, A. W., *Chem. Comm.* **2002**, 326-327.
- [62] Houel, E., Lazar, A., Da Silva, E., Coleman, A. W., Solovyov, A., Cherenok, S., Kalchenko, V., *Langmuir* **2002**, 18, 1374-1379.
- [63] Gualbert J., Shahgaldian ., Coleman, A. W., *Int. J. Pharm.* **2003**, 257, 69-73.
- [64] Shahgaldian, P., Coleman, A. W., al., e., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2003**, 55, 107-133.
- [65] Shahgaldian, P., Coleman, A. W., Kalchenko, V., *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 577-579.
- [66] Aoki, M., Nakashima, K., Kawabata, H., Tsutsui, S., Shinkai, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 347-354.
- [67] Tanaka, Y., Miyachi, M., Kobuke, Y., *Angew. Chem.* **1999**, 111, 565-567.
- [68] Swager, T. M., Xu, B., *J. Inclusion Phenom.* **1994**, 19, 389-398.

- [69] Shinkai, S., Komori, T., *Chem. Lett.* **1993**, 1455-1458.
- [70] Shinkai, S., *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8933-8968.
- [71] Evans, D. F., *Langmuir* **1988**, *4*, 3-12.
- [72] Evans, D. F., Ninham, B. W., *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 226-234.
- [73] Israelachvili, J. N., Marcelja, S., Horn, R. G., *Q. Rev. Biophys.* **1980**, *13*, 121-200.
- [74] Gelbart, W. M., Avinoam, B.-S., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13169-13189.
- [75] Kelvin, L., *Philos. Mag.* **1898**, *46*, 82-120.
- [76] Zisman, W. A., *Rev. Sci. Instrum.* **1932**, *3*, 367-368.
- [77] Henon, S., Meunier, J., *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 936-939.
- [78] Collings, P. J., Hird, M., *Introduction To Liquid Crystals*, Taylor and Francis, London, **1997**.
- [79] Hyde, S. T., *Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases*, John Wiley & Sons Ltd., **2001**.
- [80] Burchard, W., *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *48*, 1-124.
- [81] Einstein, A., *Ann. Phys.* **1910**, *46*, 1275.
- [82] Smoluchowski, M., *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 208.
- [83] Goodman, J. W. In *Introduction to Fourier Optics*, Mc Graw Hill, New York, **1996**.
- [84] Williams, G., Watts, D. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1970**, *66*, 80.
- [85] Groenen, L. C., Ruel, B. H. M., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R., Reinhoudt, D. N., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2675-2678.
- [86] Van Loon, J. D., Heida, J. F., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 353-359.
- [87] Arimura, T., Kawabata, H., Matsuda, T., Muramatsu, T., Satoh, H., Fujio, K., Manabe, O., Shinkai, S., *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 301-306.
- [88] Shepard, K. L., Graham, S. L., Hudcosky, R. J., Michelson, S. R., Scholz, T. H., Schwam, H., Smith, A. M., Sondey, J. M., Strohmaier, K. M., et al., *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 3098-3105.
- [89] Morzherin, Y., Rudkevich, D. M., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7602-7605.
- [90] Luche, J.-L., Gemal, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5454-5449.
- [91] Soai, K., Yokoyama, S., Ookawa, A., *Synthesis* **1987**, 48-49.
- [92] Heinzman, S. W., Ganem, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6801-6802.
- [93] Reinhoudt, D. N., Verboom, W., *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1313-1316.
- [94] Conner, M., Janout, V., Regen, S. L., *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3744-3746.
- [95] Gutsche, C. D., Sharma, S. K., Kanamathareddy, S., *Synthesis* **1997**, 1268-1272.

- [96] Kalra, A., Tugcu, N., Cramer, S. N., Garde, S., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6380-6386.
- [97] Grasso, D., Subramaniam, K., Butkus, M., Strevett, K., Bergendahl, J., *Rev. Environmental Science and Biotechnology* **2002**, *1*, 17-38.
- [98] Hribar, B., Southall, N. T., Vlachy, V., Dill, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12302-12311.
- [99] Clarke, R. J., Lüpfer, C., *Biophys. J.* **1999**, *76*, 2614-2624.
- [100] Koynova, R., Brankov, J., Tenchov, B., *Eur. Biophys. J.* **1997**, *25*, 261-274.
- [101] Perrin, R., Lamartine, R., Perrin, M., *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65(7)*, 1549-1559.
- [102] Vollhardt, D., Gloede, J., Weidemann, G., Rudert, R., *Langmuir* **2003**, *19*, 4228-4234.
- [103] He, W., Vollhardt, D., Rudert, R., Zhu, L., Li, J., *Langmuir* **2003**, *19*, 385-392.
- [104] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB-Verlag, Berlin, **1981**.
- [105] Coleman, A. W., Silva, E., Nouar, F., Nierlich, M., Navaza, A., *Chem. Commun.* **2003**, 826-827.
- [106] Shahgaldian, P., Silva, E., Coleman, A. W., *J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chem.* **2003**, *46*, 175-177.
- [107] Berne, P. J., Pecora, R., *Dynamic Lightscattering*, Wiley, New York, **1976**.
- [108] Schmitz, K. S., *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [109] Böhmer, V., Vogt, W., *New J. Chem.* **1996**, *20*, 493-501.
- [110] He, W., Liu, F., Zhu, L., et al. *Langmuir* **2001**, *17*, 1143-1149.
- [111] Nakamoto, Y., Kallinowski, G., Böhmer, V., Vogt, W., *Langmuir* **1989**, *5*, 1116-1117.
- [112] Rogalska, E., Van der Heyden, A., et al. *Langmuir* **2002**, *18*, 8854-8861.
- [113] Böttcher, A., Kellermann, M., Bauer, W., et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2959-2962.
- [114] Shinkai, S., Mori, S., Arimura, T., Manabe, O., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *4*, 238-40.
- [115] Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108(9)*, 2409-16.
- [116] Dermody, D. L., Crooks, R. M., Kim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118(47)*, 11912-11917.