

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

ENTWICKLUNG CHEMISCHER METHODEN
ZUR ERHALTUNG DER FARBFASSUNG DER ERSTEN
KAISERLICHEN TERRAKOTTAARMEE CHINAS

Beata Oginski
aus
Warschau

2009

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 01.12.2005 von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 03.07.2009

Beata Oginski

Dissertation eingereicht am 06.07.2009

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Knochel

Mündliche Prüfung am 14.08.2009

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2005 bis Juni 2009 in der Arbeitsgruppe Organische und Makromolekulare Chemie der Ludwig – Maximilians – Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Langhals angefertigt. Finanziell wurde das Projekt vom BMBF unterstützt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Langhals für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung und die hilfreichen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Dr. R. Snethlage vom Landesamt für Denkmalpflege sowie Herrn Prof. E. Emmerling von der Technischen Universität München, die die Leitung des China-Projekts innehatten bzw. haben, danke ich ebenfalls für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen. Ich danke meinen Kollegen im Arbeitskreis sowie denjenigen im China-Projekt für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie zahlreiche interessante Gespräche.

Mein Dank gilt auch dem Museum der Terrakottaarmee in Lintong (China) und insbesondere seinen Mitarbeitern im Labor, die mich während meiner Arbeitsaufenthalte dort stets freundlich unterstützt haben.

Ferner danke ich Herrn Dr. H. Dorschner und Herrn Dr. U. Gohs vom Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen der Bestrahlungsexperimente. Ich wurde dort jedes Mal freundlich empfangen und konnte mich auf hervorragende fachliche Unterstützung verlassen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Müller-Buschbaum von der Physikfakultät der Technischen Universität München und seinem Mitarbeiter Herrn Volker Körstgens für die hilfreichen Diskussionen über Analysemöglichkeiten von Polymeren, für die Zusammenarbeit bei den Probenvorbereitungen und für die Durchführung der AFM-Messungen.

Frau Cioso und Herrn Braunert von der Wacker Chemie AG danke ich herzlich für die sorgfältige Anfertigung und Auswertung der GPC-Messungen.

Frau Magdalena Rusan, Frau Patrizia Braun und Herrn Christian Wagner danke ich für die Absolvierung ihrer Forschungspraktika unter meiner Leitung. Sie alle haben einen Anteil an den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. Außerdem danke ich Herrn Timo Hohl für seine große Einsatzbereitschaft bei der Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner geliebten Familie, die mir das Studium ermöglicht hat und die immer für mich da war. Timo Hagemeister, der mir während der gesamten Promotionszeit mit seiner Liebe und Freundschaft zur Seite stand, danke ich ebenfalls aus vollem Herzen.

Beata Oginski, Juni 2009

INHALT

1. EINLEITUNG.....	1
2. PROBLEMSTELLUNG.....	3
3. KONSERVIERUNG DER FARBFASSUNG DER TERRAKOTTAARMEE	
3.1 Bisheriger Kenntnisstand	
3.1.1 Der Aufbau der Terrakottaarmee.....	4
3.1.2 Untersuchungen zu Terrakotta, Lack, Bindemitteln und Pigmenten.....	6
3.1.3 Herausforderungen der Konservierung.....	9
3.1.4 Die PEG- und die EB-Methode.....	11
3.1.5 Optimierungsversuche der PEG-Methode.....	12
3.1.6 Optimierungsversuche der EB-Methode.....	13
3.2. Ergebnisse und Diskussion	
3.2.1 Auswahl und Synthese neuer Monomere und Quervernetzer.....	17
3.2.2 Untersuchungen zur Glanzfleckenbildung.....	24
3.2.3 Geeignete Analytik zur Charakterisierung der Festigungsmittel.....	28
3.2.3.1 Beschaffenheit der Polymerfilme.....	28
3.2.3.2 Molekulargewicht, Polymerisationsumsatz und Aushärtebedingungen.....	32
3.2.3.3 R-Parameter und Polymerisationsmechanismus.....	35
3.2.4 Festigung von Originalfragmenten.....	41
4. CHEMOSENSOREN	
4.1 Strategie	
4.1.1 Allgemeines.....	44
4.1.2 Kronenether als Rezeptoreinheit.....	45
4.1.3 Perylenfarbstoffe als Signaleinheit.....	47

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthesen der Kronenether.....	53
4.2.2 Synthesen der Perylenvorstufen.....	55
4.2.3 Kupplungen der Kronenether an die Perylene.....	64
4.2.4 Alternativer Syntheseweg für Chemosensoren über direkte Cyclisierung entsprechender Perylenvorstufen.....	70

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	76
--------------------------------------	----

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Materialien und Geräte.....	79
6.2 Elektroneninduzierte Festigung auf Glas.....	81
6.3 Elektroneninduzierte Festigung auf Terrakotta.....	84
6.4 Untersuchungen zur Glanzfleckenbildung.....	86
6.5 Festigung von Originalfragmenten.....	89
6.6 Analysen der Polymere und Copolymere.....	90
6.7 Synthesen der Monomere.....	97
6.8 Synthesen der Kronenether.....	102
6.9 Synthese von Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) und Testkopplungen mit Kronenethern.....	109
6.10 Synthesen der Bromsubstituierten Perylenvorstufen (Variante 1: aliphatisch).....	113
6.11 Synthesen der Bromsubstituierten Perylenvorstufen (Variante 2: aromatisch).....	120
6.12 Synthesen der Bromsubstituierten Perylenvorstufen (Variante 3: benzylich).....	121
6.13 Kopplung der Perylenvorstufen an die Kronenether.....	124
6.14 Synthesen von Chemosensoren über direkte Cyclisierung entsprechender Perylenvorstufen.....	131

7. ANHANG.....	138
----------------	-----

1. EINLEITUNG

In den 70er Jahren wurde in Lintong (Provinz Shaanxi, VR China) von dort lebenden Bauern ein bedeutendes kulturelles Erbe entdeckt: Die über 2000 Jahre alte Grabanlage des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi. Der bekannteste Teil dieser Grabanlage ist die beeindruckende Terrakottaarmee, die aus ungefähr 8000 überlebensgroßen Tonkriegern besteht, von denen bisher ca. 1100 ausgegraben sind. Ursprünglich waren diese Krieger bunt bemalt, doch nach der Ausgrabung ging die empfindliche Farbfassung verloren. Sobald die Luftfeuchtigkeit unter 84% sinkt, rollt sich die Grundierung aus Qi-Lack samt der Pigmentschicht zusammen und fällt schließlich ab. Seit dieses Problem bekannt geworden ist, arbeiten Forscher im Rahmen einer deutsch-chinesischen Kooperation an geeigneten Konservierungsmethoden, um das chinesische Kulturgut ersten Ranges zu erhalten.¹ Eine besondere Herausforderung stellt dabei der schwarze Qi-Lack dar. Er ist nach der langen Lagerung in feuchter Erde mit Wasser gesättigt und teilweise zerstört, wodurch er sehr empfindlich auf Klimaänderungen reagiert. Es wurden bereits zwei viel versprechende Konservierungsansätze entwickelt, die jedoch beide noch einen großen Optimierungsbedarf aufweisen. Optische Veränderungen der gefestigten Stücke wie nachträgliches Auftreten von Glanzstellen und Versprödungen sowie die Umsetzung der apparativen Applikation gehören zu den bisher noch ungelösten Herausforderungen.

In historischen Schriften aus China wird beschrieben, dass sich in der Grabanlage des Qin Shihuangdi künstlich angelegte Gewässer aus Quecksilber befinden, die von Wasservögeln aus Bronze und zahlreichen anderen Schätzen umgeben sind.² Qualitativ wurde bereits durch Bohrungen Quecksilber im Erdreich um den Grabhügel nachgewiesen, quantitative Untersuchungen wurden jedoch bisher nicht durchgeführt. Im Zusammenhang mit bestimmten Konservierungsproblemen wäre außerdem eine quantitative Nachweismethode für Kupferionen aufschlussreich. Empfindliche, für Quecksilber und/oder Kupfer selektive Chemosensoren auf der Basis von Perylenen können hierzu hilfreiche Optionen bieten. Die Substanzklasse der Perylenfarbstoffe ist aufgrund ihrer farblichen Brillanz und hohen Photostabilität, der Fluoreszenzquantenausbeuten von oft nahezu 100% sowie ihrer enormen chemischen und thermischen Stabilität für diesen Zweck prädestiniert.³

¹ BMBF Projekt „Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China“.

² Sima Qian, *Shiji*. 91 v. Chr. Qinshihuang benji.

³ a) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500. b) H. Langhals, *Chimia* **1994**, *48*, 503-505.

2. PROBLEMSTELLUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist die Optimierung der Elektronenstrahl-Konservierungsmethode der farbgefassten Terrakottakrieger. Eine stärkere Haftung und eine höhere Langzeitstabilität des Konservierungsmittels bei optischer Unversehrtheit der gefestigten Fragmente sowie eine schonendere und einfachere Anwendung stehen dabei im Vordergrund. Dies soll durch Anwendung neuer Komponenten und Festigerformulierungen erfolgen.

Zudem ist das Auffinden geeigneter Analysemethoden für die verwendeten Festigungsmittel ein wichtiger Aspekt, der an dieser Stelle bearbeitet werden soll. Der elektroneninduzierte Polymerisationsprozess der Festigungsmittel soll näher studiert und hierbei auch Einflüsse von Reaktionsparametern auf die Beschaffenheit des Polymermaterials erforscht werden.

Die Ursachen unterschiedlicher Konservierungsprobleme, die sich bisher zeigten, wie z.B. das Auftreten von Glanzflecken, sollen experimentell näher untersucht werden, um Wege zu deren Abhilfe zu finden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bildet die Entwicklung von Synthesestrategien Quecksilber- und Kupfer-spezifischer Chemosensoren auf Perylenbasis, die einen quantitativen Nachweis der beiden Metallkationen erlauben. Diese Elemente nehmen bei der Pigmentierung der Farbfassung eine wichtige Stellung ein. Hierfür sollen Perylenfarbstoffe mit komplexierfähigen Substituenten kombiniert und so Systeme geschaffen werden, die bei Anwesenheit der oben genannten Metallkationen ihre optischen Eigenschaften, insbesondere ihre Fluoreszenz, messbar ändern. Die Grundlage für die Rezeptoreinheit der Chemosensoren sollen Schwefel-haltige Kronenether darstellen.

3. KONSERVIERUNG DER FARBFASSUNG DER TERRAKOTTAARMEE

3.1 Bisheriger Kenntnisstand

3.1.1 Aufbau der Terrakottaarmee

Die Terrakottaarmee ist Teil der Grabanlage des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi, der durch seine weit reichenden Reformen das heutige China nachhaltig prägte. 246 v. Chr. bestieg er mit 13 Jahren unter dem Namen Yin Zheng als König den Thron des Fürstentums Qin und unterwarf in einem 15 Jahre währenden Krieg die angrenzenden sechs eigenständigen Reiche. 221 v. Chr. gründete er dann das China der heutigen geographischen Ausmaße und ließ sich zum Kaiser dieses vereinten Reiches krönen.⁴ Qin Shihuangdi ließ in seiner Regierungszeit die Schrift, das Währungssystem sowie die Maße und Gewichte vereinheitlichen. Zudem ließ er die Mauern, die zur Zeit der Kriege errichtet wurden, miteinander verbinden, woraus die weltberühmte große chinesische Mauer entstand. Neben Festungen, Palästen und Strassen ließ er seine eigene Grabanlage bauen, die in ihren Ausmaßen einzigartig ist. Sie wurde von rund 700000 Zwangsarbeitern zwischen 247 und 210 v. Chr. am Fuß des Berges Li im Kreis Lintong errichtet.³ Lintong liegt 35 km östlich von Xi'an, dem früheren Zentrum von Macht und Kultur und Hauptstadt der heutigen Provinz Shaanxi. Die Grabanlage nimmt eine Fläche von 56 km² ein und enthält im Zentrum den Grabhügel, der das bisher nicht freigelegte Mausoleum des Kaisers bedeckt. Angrenzend befinden sich Gräber von getöteten hohen Beamten, Familienmitgliedern und Arbeitern sowie zahlreiche Kammern mit einer Fülle von Grabbeigaben. Unter diesen Beigaben befindet sich westlich vom Grabhügel auch die berühmte Terrakottaarmee, bestehend aus ca. 8000 überlebensgroßen Tonkrieger, die ursprünglich in langen, von Holzbalken gestützten, unterirdischen Gängen aufgestellt waren. Ihr Blick ging dabei stets nach Osten. Es sind insgesamt vier Gruben vorhanden, in denen die Reste der Terrakottaarmee gefunden wurden (s. **Abb. 1**). Die Grube 1 ist mit 14260 m² Gesamtfläche die größte und bekannteste. Sie enthält neben einigen Bronzewaffen rund 800 ausgegrabene Krieger und Pferde, die in Reihen aufgestellt sind. Diese ursprünglich bunt bemalten Krieger haben nach der Ausgrabung ihre Farbe verloren und eine Restaurierung ist nicht mehr möglich. Bis eine geeignete Konservierungsmethode gefunden wird, besteht heute ein Ausgrabungsstop für die übrigen

Figuren. Nach der Entdeckung der Grube 1 im Jahre 1974 wurden in den folgenden Jahren drei weitere Gruben ausgehoben. Die 6000 m² große Grube 2 enthält Holzwagenreste, Tonpferde, ca. 200 Tonkrieger, einige Bronzewaffen und Wagenzubehör. In der wesentlich kleineren, U-förmigen Grube 3 wurden ein Holzwagen mit Zugpferden, ca. 70 Tonkrieger und viele Bronzewaffen entdeckt. Die vierte Grube stellte sich als leer heraus, sie ist offenbar gleichzeitig mit den übrigen Gruben entstanden, jedoch nie vollendet worden.³

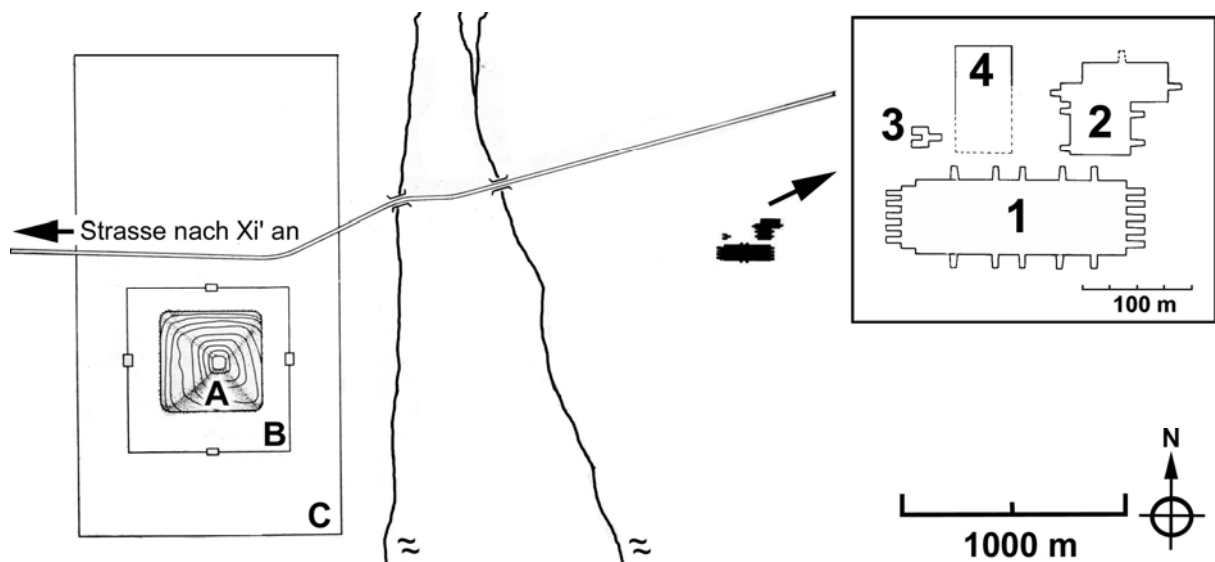


Abb. 1: Die Grabanlage des Qin Shihuang; links: A-Grabhügel, B-innere Einfriedung, C-äußere Einfriedung; rechts: Ausschnittsvergrößerung der Fundstelle der Tonarmee, Gruben 1-4

Die künstlerische Ausarbeitung der Terrakottaarmee ist sehr detailliert. Kein Krieger gleicht hier dem anderen, sie unterscheiden sich in Haartracht, Gesichtsausdruck, Größe, Leibesumfang und Kleidung. An Details ihrer Uniformen wie Kopfbedeckung, Panzerung und Schuhwerk erkennt man die verschiedenen Ränge der Krieger, vom einfachen Fußsoldaten bis zum General. Außerdem gehören die Soldaten verschiedenen militärischen Einheiten an: Neben den stehenden Kriegern umfasst die Armee auch kniende Bogenschützen sowie Wagenlenker mit vorgespannten Pferden.

Betrachtet man den technischen Aufbau der Terrakottakrieger, besteht jeder einzelne aus reduktiv gebranntem Ton, der zunächst in der überwiegenden Zahl der Fälle mit einer Sperrschicht versehen wurde. Anschließend folgten zwei Schichten Qi-Lack als schwarze Grundierung. Zusammen ergeben die beiden Lackschichten eine Dicke von ca. 30-100 µm. Auf den getrockneten Qi-Lack wurden schließlich die in einem Bindemittel dispergierten, anorganischen Pigmente aufgetragen, die eine Schicht von bis zu 500 µm bilden. Die

Bemalung der Krieger ist außerordentlich detailliert und sehr farbenfroh. Teilweise unterstützen feine, in die Terrakotta eingeritzte Muster den realgetreuen Gesamteindruck der Figuren. Ohne eine geeignete Konservierungsmethode gehen diese kulturellen Kunstwerke jedoch nach der Ausgrabung verloren.

3.1.2 Untersuchungen zu Terrakotta, Lack, Bindemitteln und Pigmenten

Terrakotta ist der älteste bekannte, künstlich hergestellte Werkstoff der Menschen. Die ältesten Funde stammen aus dem Zweistromland und werden auf das 7. Jahrhundert v. Chr. datiert. Terrakotta besteht aus einer Mischung verschiedener Mineralien, deren Anteile je nach Fundort variieren. Zu diesen Mineralien gehören Kaolinit, Montmorillonit und Illit, zum Teil vergesellschaftet mit Feldspat, Quarz, Glimmer und Kalk. Außerdem bestimmt die Dauer und Art des Brennvorgangs die exakte Zusammensetzung von Terrakotta. Salzgehalt, Farbe, Porosität sowie die Porenradienverteilung können je nach Verarbeitung variieren. Bei dem Material, das zum Bau der Krieger in Lintong verwendet wurde, handelt es sich um graue, niedrig gebrannte (Brenntemperatur ca. 950°C) Terrakotta geringer Festigkeit mit einem relativ niedrigen Salzgehalt und einer Porosität von 26-32%.⁵ Den Hauptanteil der Poren machen feine Kapillarporen aus, doch es sind auch größere Poren mit einem Durchmesser von 80-1600 µm vorhanden. Die Porenradienverteilung ist sehr breit, was für niedrig gebrannte Terrakotta typisch ist. Anhand dieser Daten konnten in der Keramik-Fachhochschule in Landshut standardisierte Terrakottateststücke hergestellt werden, die für Klebe- und Festigungsexperimente gut geeignet sind.

Der Qi-Lack (auch ostasiatischer Lack, Urushi) ist seit dem Steinzeitalter in Ostasien bekannt und findet heute noch Verwendung als dekorativer und schützender Anstrich von kleineren Gebrauchsgegenständen wie Vasen, Schalen oder Pinseln. Nach der aufwendigen Gewinnung und Verarbeitung handelt es sich beim Endprodukt um ein glänzend-schwarzes, extrem langzeitstabiles, polymeres Material.



Der orientalische Lackbaum (*Toxicodendron vernicifluum*) bildet die Quelle für den hellbraunen, flüssigen Rohlack, der durch mehrfaches Anritzen des Baumstammes gewonnen wird. Die Ernte ist für den Menschen durchaus riskant, da der frische Rohlack toxisch ist. Bereits bei flüchtigem Hautkontakt entwickelt sich eine schwere Allergie. Den Hauptbestandteil (65-78%) des Rohlacks bildet das Urushiol, ein in Position 3 substituiertes Brenzcatechin. Die restlichen Bestandteile sind Wasser (13-20%), Gummen (7%), Laccase, ein kupferhaltiges Glycoprotein (1.7%) und Verunreinigungen (1-4%).⁶ Nach einem langen, aufwendigen Verarbeitungsprozess wird der Rohlack schließlich aufgetragen und bei hoher Luftfeuchtigkeit an der Luft aushärten lassen. Dabei wirkt die Laccase als Katalysator und sorgt im ersten Polymerisationsschritt für die Oxidation von Urushiol zum Urushiolradikal (s. **Abb. 2**). Dieses greift nun die ungesättigte Seitenkette eines weiteren Urushiol-Moleküls an und es entsteht ein Dimer. Je nach Verknüpfung können so unterschiedliche Dimere gebildet werden, die ihrerseits mit weiteren Monomeren oder Dimeren reagieren.⁷

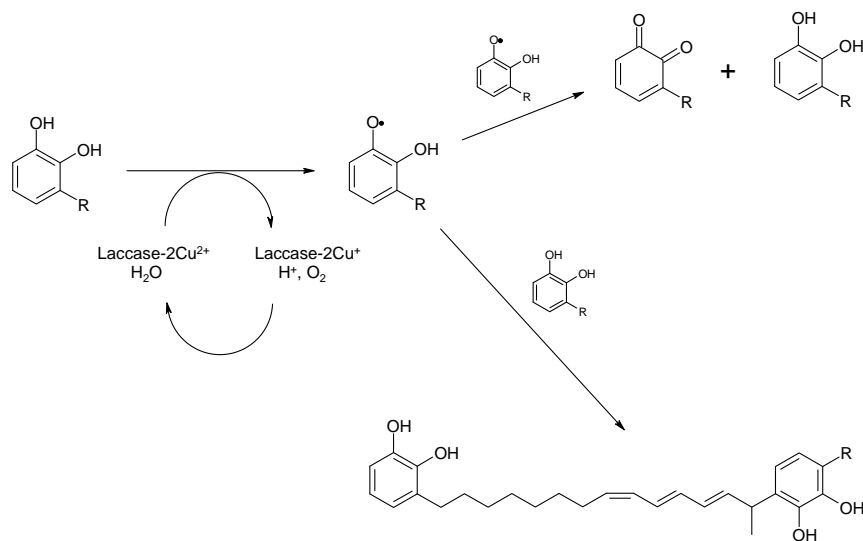


Abb. 2: Beginn der Polymerisation von Urushiol; R = dreifach ungesättigte C15-Kette

Bei der Herstellung der Terrakottakrieger wurde auf den getrockneten Lack eine weitere Schicht aufgetragen. Zwischen den beiden Lackschichten wurden Spuren von Staub und Schmutz nachgewiesen, was darauf schließen lässt, dass nach dem ersten Auftragungsschritt eine längere Wartezeit erfolgte, bevor die zweite Schicht in Angriff genommen wurde. Diese unterscheidet sich geringfügig in ihren Eigenschaften. Sie ist homogener und dunkler als die unregelmäßige, löcherige, bräunliche erste Lackschicht. Experimente mit unterschiedlich präparierten Lackaufstrichen ergaben, dass dem Qi-Lack vor dem zweiten Aufstrich

vermutlich organische Zusätze wie Weizenmehl oder Reisstärke beigemischt wurden.⁷ Die Unterschiede in der Konsistenz der Schichten sorgen für zusätzliche Spannungen bei Klimaschwankungen.

Nach der Grundierung wurden die Terrakottakrieger bunt bemalt. Der Nachweis der dabei verwendeten Bindemittel gestaltet sich als sehr schwierig, da organisches Material nach der langen Lagerung in feuchter Erde zum größten Teil abgebaut ist. Zudem stören anorganische Verbindungen und andere Verunreinigungen die Analysen des originalen Materials. Im Zuge langwieriger Analysen historischer Materialien an der Universität von Pisa wurde ein spezielles Verfahren entwickelt, im Rahmen dessen die Proben zunächst in mehreren Schritten gereinigt werden. Hierbei werden reine Proteine erhalten, die dann in ihre Aminosäurebausteine zerlegt werden. Anschließend folgen eine GC-MS-Vermessung und die Auswertung mit Hilfe einer speziellen Matrixdarstellung, in der die Messwerte mit einer angelegten Datenbank von Referenzproben verglichen werden. Entsprechende Analysen belegen eindeutig, dass es sich bei dem Bindemittel der Terrakottakrieger um Ei handelt, und zwar ohne Zusatz von Tierleim.⁸ Andere Additive, die durch den Abgleich mit der Datenbank bisher nicht erfasst wurden, sind dennoch denkbar.

Die bei der Bemalung der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente konnten mit Hilfe polarisationsmikroskopischer Untersuchungen und verschiedener physikalischer Analysen wie XRD, XRF, Raman und REM-EDX klar bestimmt werden.⁹ **Tab. 1** zeigt eine Übersicht der nachgewiesenen Pigmente und ihre jeweilige chemische Zusammensetzung.

Bleiweiß	PbCO_3
Knochenweiß (Apatit)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Kaolin (Porzellanerde)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gelber Ocker	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Vanadinit	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$
Zinnober	HgS
Rotes Eisenoxid (Hämatit)	Fe_2O_3
Mennige	Pb_3O_4
Chinesisch Violett	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Chinesisch Blau	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$
Beinschwarz (Knochenschwarz)	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Tab. 1: In der Farbfassung der Terrakottaarmee nachgewiesene Pigmente

Es ergibt sich eine sehr breite Farbpalette an grellen, leuchtenden Farben, die einen auffälligen, kontrastreichen Eindruck der bemalten Terrakottasoldaten liefern.

3.1.3 Herausforderungen der Konservierung

Die Erhaltung der Farbfassung der Terrakottaarmee stellt ein sehr spezielles Konservierungsproblem dar, das mit herkömmlichen restauratorischen Methoden nicht gelöst werden kann. Die größte Hürde, die einer erfolgreichen Festigung im Wege steht, bildet der schwarze Qi-Lack. Dieser weist nach der langen Lagerung in feuchter Erde viele Risse und Löcher auf und ist mit Wasser gesättigt. Zwischen der Lackschicht und der ebenfalls feuchten Terrakotta hält das Wasser den Lack an den meisten Stellen nur noch schwach an der Terrakottaoberfläche. Sinkt die Luftfeuchtigkeit bei der Ausgrabung unter 84%, so rollt sich der Lack innerhalb weniger Minuten an den Kanten ein und fällt schließlich samt Pigmentschicht von der Terrakotta ab (s. **Abb. 3**).¹⁰

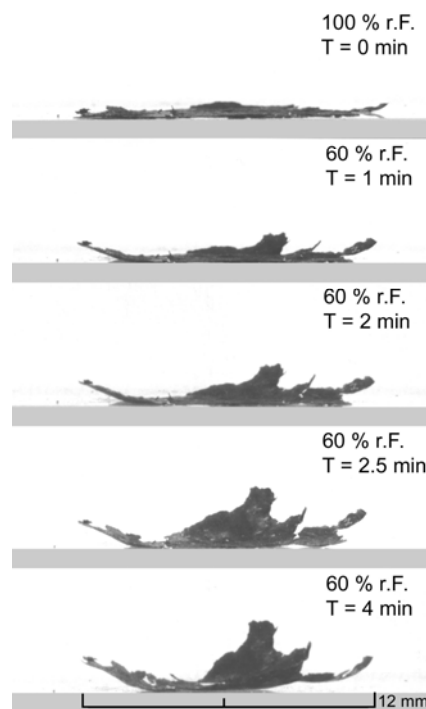


Abb. 3: Aufrollen von gealtertem Qi-Lack nach der Ausgrabung

Die Feuchtigkeit der Fragmente kann während und nach der Ausgrabung durch wiederholtes Besprühen mit Wasser und die anschließende Lagerung in einer Klimakammer aufrechterhalten werden. Dies erlaubt vor allem eine sichere, gründliche Reinigung und umfassende Dokumentation der Fragmente, löst das Festigungsproblem jedoch nicht. In der Steinkonservierung übliche Silanverbindungen kommen als Festigungsmittel nicht in Frage, da sie nur auf trockene Objekte anwendbar sind. Andere herkömmliche restauratorische Methoden wie die Applikation filmbildender Polymersuspensionen auf die Fragmentoberfläche versagen in diesem Fall, da der Qi-Lack so feinporig ist, dass die großen Polymermoleküle ihn nicht durchdringen können. Folglich wird die Lackschicht zwar in sich gefestigt, ihre Haftung an die Terrakotta wird jedoch nicht erreicht. Hinzu kommt erschwerend, dass der Qi-Lack weder für sichtbares noch für UV Licht durchlässig ist, was die Anwendung von lichthärtenden Monomermischungen ebenfalls ausschließt. Auch eine thermische Polymerisation von Monomeren kann aufgrund der sehr sensiblen Farbfassung nicht berücksichtigt werden.

Angesichts dieser Limitierungen ergeben sich einige spezielle Anforderungen an potentielle Festigungsmittel. Zunächst einmal muss das Mittel der Wahl in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sein und darf nicht damit reagieren, da während des gesamten Festigungsprozesses Wasser anwesend sein muss. Des Weiteren kommen nur Mittel in Frage, die als Monomere vorliegen und somit durch die kleinen Poren des Qi-Lacks diffundieren können. Das anschließende Aushärten dieser Monomere muss durch Strahlung erfolgen, welche die Lackschicht durchdringt aber gleichzeitig mit einer möglichst geringen thermischen Belastung des behandelten Fragments einhergeht. Ferner darf das Festigungsmittel biologisch nicht abbaubar sein, jedoch chemisch stabil, farblos, und möglichst auch geruchsneutral, um einen originalen Eindruck der gefestigten Kunstobjekte zu garantieren. Dies gilt insbesondere auf lange Sicht hin, was die Anwendung von z.B. Stickstoff-haltigen Substanzen ausschließt. Nicht zuletzt spielen die Toxikologie und der Preis der ausgewählten Substanzen eine entscheidungskritische Rolle, da auf eine Massenanwendung hingezielt wird. Das Arbeiten mit großen Mengen an toxischem Material ist im Museum von Lintong aus Sicherheitsgründen undenkbar.

3.1.4 Die PEG- und die EB-Methode

Seit 1996 wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden zur Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee entwickelt, die so genannte PEG- und die EB-Methode („Polyethylenglycol“- und „Electron Beam“-Methode). Das Prinzip beider Methoden beruht auf dem Ersatz des Wassers in der Qi-Lackschicht und der damit einhergehenden Fixierung des Lacks an die Terrakotta. Das jeweilige Festigungsmittel wird schrittweise mit Hilfe von Kompressen auf die farbgefasste Terrakottaoberfläche aufgebracht. Bei der PEG-Methode wird PEG-200 mit einer PU-Dispersion (PU: Polyurethan) verwendet. Das stark hygroskopische PEG hält die Terrakotta feucht und stabilisiert so Lack und Farbschicht, während die PU-Dispersion den Lack zum Teil an die Terrakotta fixiert. Da das PU nicht durch die feinen Poren des Lacks dringen kann, findet die Fixierung lediglich an Risskanten statt. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung ohne apparativen Aufwand. Das Erscheinungsbild der gefestigten Fragmente ist jedoch dunkel und feucht und die Oberfläche zieht Staub stark an.

Zur Durchführung der EB-Methode ist eine Elektronenstrahlanlage nötig, in der die zuvor mit einer Methacrylatmischung (z.B. Plex 6803-1) getränkten Fragmente durch Elektronenstrahlen gefestigt werden. Diese haben sich neben allen anderen Strahlungsarten als am besten geeignet herausgestellt, da sie viele Radikale erzeugen und dabei nur bis kurz unter die Lackschicht eindringen.¹⁰ Während der Bestrahlung polymerisieren die Monomere aus und fixieren dadurch die Farbfassung. Der apparative Aufwand ist hier ein Nachteil, doch wird dieser durch die Tatsache aufgewogen, dass eine erheblich bessere Haftung zwischen Lack und Terrakotta erreicht wird. Zudem hat diese Variante den Vorteil, dass die Oberfläche nach der Behandlung hell und matt, also unverändert wirkt. Die EB-Methode wurde bereits an zahlreichen Originalstücken angewendet und lieferte zunächst sehr gute Resultate.¹¹ Nach Langzeitstudien der behandelten Fragmente wurden jedoch einige Nachteile der Methode sichtbar. So kann nach einiger Zeit unpolymerisiertes Festigungsmittel aus tieferen Schichten an die Oberfläche diffundieren und dort aushärten. Die Folge ist die Entstehung von Glanzflecken, die eine optische Beeinträchtigung der gefestigten Stücke darstellen. Ein weiteres Problem ist die Bildung von Rissen im gefestigten Lack. Da eine angemessene Klimatisierung während der Aufbewahrung der Fragmente in China nicht standardmäßig durchgeführt wird, kann der gefestigte Lack nach einiger Zeit infolge zu starker Austrocknung verspröden und Risse bilden. Zudem ist die zur Aushärtung des bisher verwendeten Festigers

erforderliche Energiedosis mit 60 kGy relativ hoch und stellt damit eine hohe thermische Belastung für die behandelten Fragmente dar.

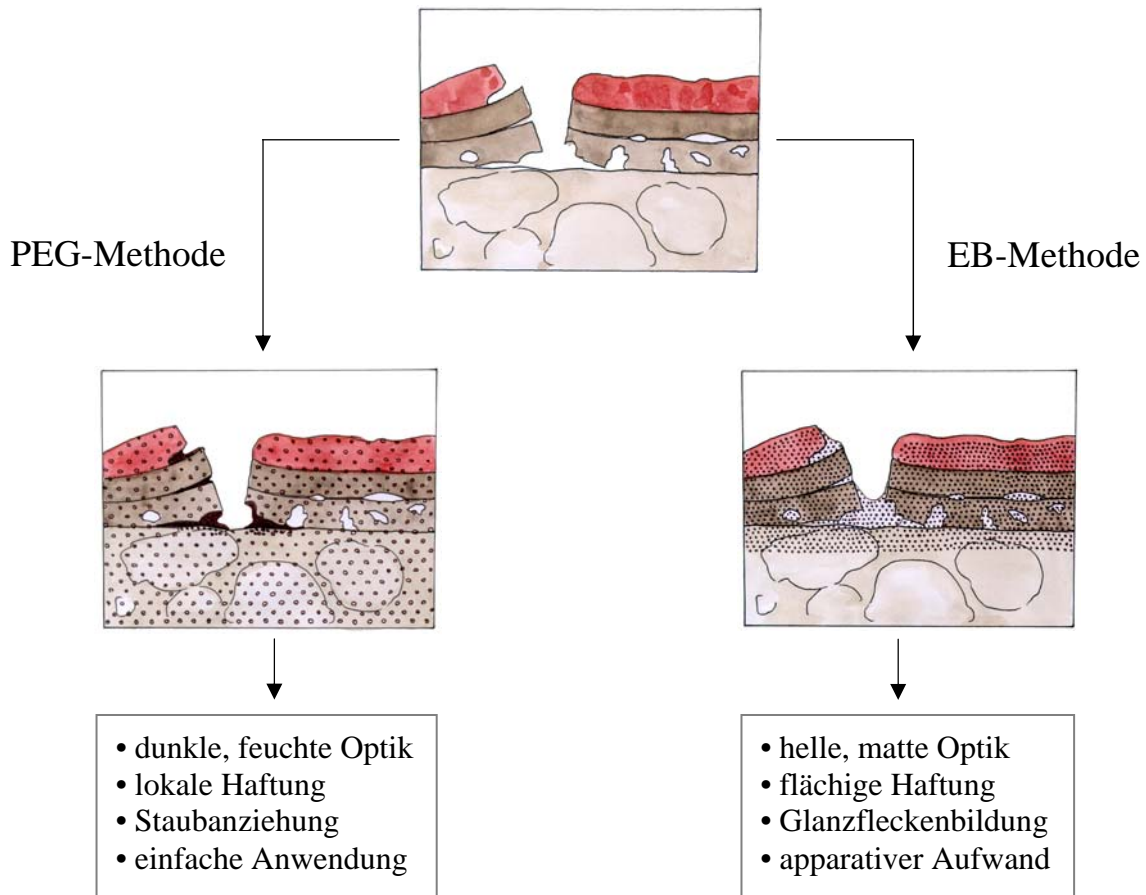


Abb. 4: Vergleich der PEG- und der EB-Methode

Vor Beginn der vorliegenden Arbeit wurde bereits einige Jahre an der Optimierung der beiden Konservierungsmethoden gearbeitet. Die wichtigsten Ergebnisse werden an dieser Stelle kurz zusammengefasst.

3.1.5 Optimierungen der PEG-Methode

Da PU-Filme irreversibel gebildet werden und bei Alterung zur Vergilbung neigen, wurde versucht, die PU-Dispersion durch PA (Polyacrylat) zu ersetzen, welches dauerhaft löslich bleibt und bei Bedarf mittels Kompressen entfernt werden kann. Zudem weist PA oftmals eine hervorragende Langzeitstabilität auf. Insgesamt wurden 14 kommerziell erhältliche PA-Formulierungen der Firmen Röhm und BASF getestet, von denen sich jedoch die meisten als nicht geeignet herausstellten. Sie waren nach der Anwendung entweder zu glänzend, zu

klebrig, hafteten zu schwach oder waren nicht transparent. Die besten Ergebnisse lieferten die beiden Produkte Acronal LR 9001 und Acronal LR 6254x von BASF. Sie wurden in einer 2% wässrigen Lösung mit 30% PEG-200 sowohl auf Terrakotta-Teststücke als auch auf das Originalfragment F-012/03 appliziert.¹² Nach der Behandlung war der Lack an den meisten Stellen gut an die Terrakotta fixiert und es waren keine Risse, Deformierungen oder Glanzstellen zu erkennen. Die Oberfläche wirkte zwar nicht matter oder heller als bei Fragmenten, die mit PU behandelt wurden, dennoch bietet die Anwendung von PA die entscheidenden Vorteile der Reversibilität und der Langzeitstabilität.

3.1.6 Optimierungen der EB-Methode

Bei der EB-Methode ist die Farbfassung, die gefestigt werden soll, einer relativ hohen Strahlungs-dosis ausgesetzt. Um die Methode bedenkenlos anwenden zu können, wurden die relevanten Pigmente auf ihre Stabilität gegenüber Elektronenstrahlen untersucht. Es stellte sich nach colorimetrischen Messungen heraus, dass alle Pigmente bis zu einer Energiedosis von 400 kGy unverändert bleiben.¹³

Als kritisch stellte sich im Zusammenhang mit der EB-Methode das Auftreten von Glanzflecken auf den behandelten Fragmenten heraus (Beispiel s. **Abb. 5**). Um diese zu vermeiden, wurde zunächst nach ihren Ursachen gesucht. Durch genaue Beobachtung und Dokumentation konnten einige Faktoren bestimmt werden, die starken Einfluss auf die Bildung der Glanzflecken haben. Dies sind vor allem das Klima, die Dicke und Beschaffenheit der Terrakotta, die Festigungsparameter und die Anwesenheit von bestimmten Pigmenten, die als Katalysatoren fungieren können.¹⁴

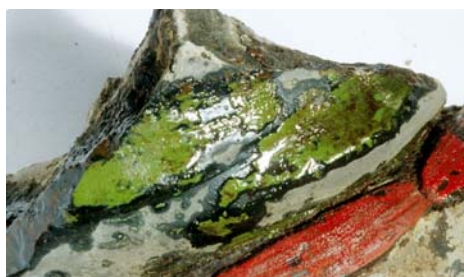


Abb. 5: Glanzflecken auf einem gefestigten Fragment, sie entstehen erst Monate nach der Festigung

Die Flecken bestehen aus unpolymerisierten Festigerkomponenten, die mit der Zeit an die Oberfläche migrieren und dort aushärten. Eine Minimierung des nach der Bestrahlung noch

flüssigen Festigers müsste demnach das Auftreten von Glanzflecken weitgehend verhindern. Aus dieser Überlegung heraus wurde versucht, durch Extraktion mit Wasser die flüssigen Komponenten aus einem gefestigten Fragment zu entfernen.¹⁵ Tatsächlich scheint man auf diese Weise Glanzstellen vorbeugen zu können, doch das Verfahren ist sehr aufwendig und auf große und dicke Stücke kaum anwendbar. Ein anderer Ansatz war der Versuch, in das zu festigende Fragment zunächst eine Sperrschicht einzubringen, die ein zu tiefes Eindringen der Festigerlösung verhindern sollte.¹⁶ Es war jedoch weder mit Wasser noch mit hydrophoben Substanzen möglich, eine solche Sperrschicht kontrolliert aufzubauen.

„Plex 6803-1“ (Hauptbestandteil: Hydroxyethylmethacrylat, HEMA) enthält ca. 15% des Quervernetzers PEGDMA (Polyethylenglycoldimethacrylat), das aufgrund seines sehr hohen Molekulargewichtes kaum verdunstet. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, dass PEGDMA für die Bildung von Glanzflecken verantwortlich sein könnte, während die übrigen Bestandteile des unpolymersierten Festigers vermutlich an der Oberfläche verdunsteten. Aus diesem Grund wurden alternative Festigerformulierungen getestet, die weiterhin HEMA als Monomer enthielten, denen jedoch leichter flüchtige Quervernetzer in geringeren Mengen zugesetzt wurden. Auf Terrakotta-Teststücken erwies sich eine Mischung mit 7.5% EGDMA (Ethylenglycoldimethacrylat) als Quervernetzer als am besten geeignet, was jedoch durch Anwendung am Originalfragment F-014/03 nicht bestätigt werden konnte.¹⁷ Die Farbfassung war mäßig gut fixiert und es bildeten sich Glanzflecken. Somit war ausgeschlossen, dass diese ausschließlich auf PEGDMA zurückzuführen sind.

Ein zweiter Nachteil der EB-Methode ist die nach einiger Zeit auftretende Versprödung und Rissbildung der gefestigten Farbfassung. Offensichtlich sind die gebildeten Polymere nicht flexibel genug. Um mehr Flexibilität zu erreichen, wurden mehrere alternative Festigerzusammensetzungen auf Glas sowie auf Terrakotta getestet. Ein erster Ansatz war der Zusatz von externen Weichmachern zur bekannten Formulierung. Hierzu wurde Wasser ausgewählt, da es der einzige gesundheitlich unbedenkliche Weichmacher ist und zudem bereits zu 20% in der Formulierung enthalten ist.¹⁸ Die Methode stellte sich als nicht geeignet heraus, da der Weichmacher bei klimatischen Schwankungen, wie sie in Lintong vorkommen, schnell verdunstet und das zurückbleibende Material sich dadurch verformt. In weiteren Versuchsreihen wurden neben alternativen Quervernetzern neue Monomere getestet. Höhere Homologe von HEMA mit längeren Ketten erwiesen sich aufgrund einer nicht ausreichenden Haftung an die Terrakotta als ungeeignet.¹⁹ Die bisher geprüften alternativen Quervernetzer erwirkten ebenfalls keine Verbesserung der Festigerformulierung.

Zur Beurteilung der Festiger stellten sich neben den optischen Eindrücken zwei spezielle Analysemethoden als hilfreich heraus. Zum einen liefern Messungen der Polymere mittels AFM (Atomic Force Microscopy) anhand von Höheprofilen und Kraftaufwandmessungen Informationen über strukturelle Unebenheiten sowie über die relative Flexibilität der Proben.²⁰ Die zweite Methode, ESPI (Elektronische Specklemuster Interferometrie), erlaubt Aussagen über das Verhalten der Polymerfilme bei starken Luftfeuchte- und/oder Temperaturschwankungen.²¹ Beide Messverfahren stellen jedoch hohe Anforderungen an eine einheitliche Probenpräparation im Sinne sehr glatter, nicht gewölbter Filme, um Vergleiche anstellen zu können. Dies erwies sich aufgrund der apparativen Details beim Bestrahlungsvorgang als sehr schwierig und wurde bisher nicht realisiert. Die Durchlaufzeit der Proben, die aus flüssigen Festigermischungen auf Glasobjekträgern bestehen, beträgt 5-10 Minuten in der Elektronenstrahlanlage. Während dieser Zeit werden sie durch einen Luftstrom gekühlt und verlieren so jede einheitliche Form. Abdeckung der Proben mit spezieller Folie führte lediglich zu einer Überhitzung. Weiterführende Untersuchungen zur einheitlichen Probenpräparation sowie zu geeigneten Analysemethoden der verwendeten Festigungsmittel sind daher essentiell.

-
- ⁴ Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Terrakottaarmee (Archäologisches Institut der Provinz Shaanxi), *Die Terrakottasoldaten und -pferde aus dem Mausoleum des ersten Gottkaisers Qin Shihuang*, in Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege Band 83, Karl M. Lipp Verlag, München **2001**.
- ⁵ R. Utz, *Investigation on the texture and on the mechanical properties of terracotta fragments from the Museum of the Terracotta Warriors and Horses in Lintong*, 124-171, Forschungsbericht **1999-2000** Teil 1.
- ⁶ Lin Chunmei, *Lack und Lackverwendung auf Ton im frühen China*, in Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege Band 83, 413-424, Karl M. Lipp Verlag, München **2001**.
- ⁷ U. Ring, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege Band 83, 463-494, Karl M. Lipp Verlag, München **2001**.
- ⁸ I. Bonaduce, C. Blänsdorf, P. Dietemann, M. P. Colombini, *Journal of Cultural Heritage* **2008**, 9, 103-108.
- ⁹ a) C. Thieme, *Paint Layers and Pigments on the Terracotta Army: A Comparison of Other Cultures of Antiquity*, in The Polychromy of Antique Sculptures and the Terracotta Army of the First Chinese Emperor, 52-57, Icomos **2001**. b) C. Blänsdorf, *Painting technique and painting material of the terracotta army of Qin Shihuang – latest investigations*, Schlussbericht **2006** Band 1. c) Xia Yin, C. Blänsdorf, *Identification of pigments of the wall paintings of a Han Dynasty tomb in Xian*, Schlussbericht **2006** Band 1.
- ¹⁰ C. Thieme, *Ostasiatischer Lack*, in Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege Band 83, Karl M. Lipp Verlag, München **2001**.
- ¹¹ a) H. Langhals, I. Rogner, *J. Makromol. Chem.* **2003**, 115, 5854-5859. b) Ingo Rogner, *Dissertation*, LMU München, **2000**.
- ¹² a) C. Blänsdorf, *Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions*, 19-35, Jahresbericht **2001-02**. b) C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, *New test series to replace PU by acrylic dispersions in the “PEG method”*, 13-20, Schlussbericht **2003**. c) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Conservation treatment on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002, work campaign in Lintong, sep 4 to oct 21, 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**.
- ¹³ D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität bei Strahlungsbelastung der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente*, 51-56, Schlussbericht **2003**.
- ¹⁴ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1” and EB irradiation*, 51-65, Jahresbericht **2001-02**. b) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**.
- ¹⁵ C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, Zhang Shangxin, *Tests to reduce the formation of glossy spots by extracting not polymerised consolidant from fragments treated with “Plex 6803-1” in 2003*, 45-50, Schlussbericht **2003**.
- ¹⁶ Zhang Zhijun, Zhou Tie, D. Bathelt, *Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger*, 49-50, Jahresbericht **2001-02**.
- ¹⁷ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**. b) D. Bathelt, *Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung*, 4-7, Jahresbericht **2004**.
- ¹⁸ D. Bathelt, *Änderung der PLEX-Konzentration-Wasser als Weichmacher*, 43-48, Jahresbericht **2001-02**.
- ¹⁹ D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Comparison of the two methods used for the conservation of the polychrome fragments of the Terracotta Army 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**.
- ²⁰ D. Bathelt, *Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM*, 36-42, Jahresbericht **2001-02**.
- ²¹ a) G. Gülker, A. Kraft, *Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckleinterferometrie*, 66-80, Jahresbericht **2001-02**. b) A. El Jarad, G. Gülker, *Untersuchung zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI*, 25-44, Schlussbericht **2003**.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Auswahl und Synthese neuer Monomere und Quervernetzer

Die Monomere und Quervernetzer, die für die Konservierung der Farbfassung eingesetzt werden, müssen verschiedenen Anforderungen genügen. Zum einen sollen sie farblos, untoxisch und mit Hilfe von Elektronenstrahlen effektiv polymerisierbar sein und sich dabei in jedem Verhältnis mit Wasser mischen lassen. Des Weiteren müssen die verwendeten Materialien eine extrem gute Langzeitstabilität aufweisen. Aus den genannten Gründen erscheint eine Methacrylatkette als Rückgrat des gebildeten Polymers sinnvoll. Stickstoffhaltige Seitenketten sowie solche mit aromatischen Gruppen kommen dabei nicht in Frage. Das bisher in der EB-Methode verwendete Monomer HEMA erfüllt im Prinzip diese Anforderungen, trotzdem treten noch einige unerwünschte Effekte an behandelten Objekten auf (s. Abschnitt 2.1.4).

In der vorliegenden Arbeit wurde GMA (Glycerolmethacrylat) als mögliche Alternative für HEMA ausgewählt, da es aufgrund seiner zusätzlichen OH-Gruppe um ein Vielfaches hydrophiler ist, somit wesentlich stärker an Terrakotta haften und auch effektiver Wasser speichern sollte. Auf diese Weise könnten Austrocknungserscheinungen der gefestigten Proben minimiert werden. Außerdem ist GMA geruchsneutral, was bei Konservierungsarbeiten wünschenswert ist. Vorteilhaft ist ferner, dass zum Aushärten von GMA wesentlich weniger Energie benötigt wird als es bei HEMA der Fall ist.

Die Synthese von GMA geht von kommerziell erhältlichem Solketal aus, das zunächst mit Methylmethacrylat zur Ketal-Vorstufe **1** umgeestert wird. Diese ergibt nach saurer Hydrolyse das gewünschte Produkt **2** (s. **Abb. 6**). Als Reinigungsmethode kann die in der Literatur²² erwähnte Destillation nicht empfohlen werden, da der Großteil des Produktes trotz Inhibitorzugabe polymerisiert. Säulenchromatographie über Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel ergibt dagegen analysenreines GMA in 86% Ausbeute.

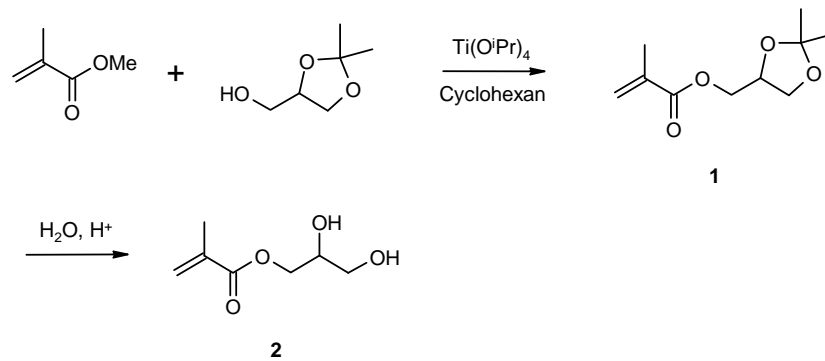


Abb. 6: Synthese von GMA

Erste Vorversuche zur Festigung mit GMA bestanden darin, verschiedene Mischungen aus HEMA, GMA, dem Quervernetzer EGDMA und Wasser auf Objektträger aufzutragen und mit Elektronen zu bestrahlen. Dazu wurde, wie auch für alle weiteren Bestrahlungsexperimente, die Elektronenstrahlanlage am Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden in Anspruch genommen. Die entscheidende Aussage dieser Vorversuche ist, dass die Aushärtung von GMA eine wesentlich niedrigere Energiedosis erfordert als die von HEMA. Eine 80% wässrige Lösung von GMA kann bei 20 kGy ausgehärtet werden, in Anwesenheit von 8% Quervernetzer kann diese Dosis sogar auf 15 kGy gesenkt werden. 40 kGy reichen aus, um eine 50/50-Mischung von GMA und HEMA auszuhärten. Um den genauen Zusammenhang zwischen GMA-Anteil und Aushärtedosis zu ermitteln, wurde eine weitere Testreihe durchgeführt, bei der potentielle Festigermischungen mit systematisch variierendem HEMA/GMA-Verhältnis auf Objektträger aufgetragen und mit verschiedenen Energiedosen bestrahlt wurden. Bei allen Proben handelte es sich um 80% wässrige Lösungen mit 6% EGDMA als Quervernetzer. Zur Auswertung der Messergebnisse wurde der GMA-Anteil gegen diejenige Energiedosis aufgetragen, bei der die Probe gummiartig fest wird. Dabei ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang. Dies bedeutet, dass die prozentual höchste Energieersparnis schon mit geringen GMA-Mengen erreicht wird. Proben mit 30% GMA (bezogen auf die Gesamtmenge GMA + HEMA) konnten bei 45 kGy, diejenigen mit 60% GMA bereits bei 35 kGy gehärtet werden. GMA-Anteile von mehr als 70% brachten keine signifikante Energieersparnis mehr ein.

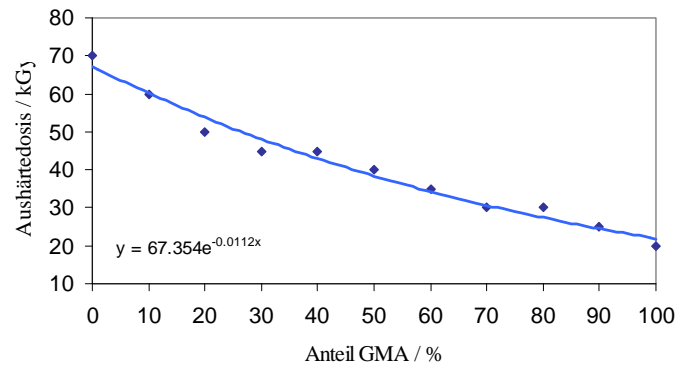


Abb. 7: Abhängigkeit der Aushärtedosis vom GMA-Anteil in der Monomermischung

Im nächsten Schritt wurden drei potentielle Festiger-Lösungen auf Terrakotta-Probestücken mit aufgelegten originalen Lackschollen getestet. Die vorher konditionierten Lackschollen wurden auf die wassergesättigten Terrakottastücke gelegt, die dann in drei Schritten mit Hilfe von Kompressen mit der Festigerlösung getränkt wurden. Kurz vor der Bestrahlung mit Elektronen wurden die Proben nochmals mit Festiger eingesprüht, um ein Austrocknen der Lackschollen im Kühlungsstrom der Anlage zu verhindern. Diese Maßnahme stellte sich jedoch als ungeeignet heraus, da die große Menge an Festiger nicht schnell genug verdunsten konnte und daraus Glanzstellen auf der Oberfläche der Proben resultierten. Aus diesem Grund wurde die Testreihe wiederholt, wobei diesmal auf das Besprühen der Terrakottastücke vor der Bestrahlung verzichtet wurde. Die Anwendung von HEMA/GMA 50:50 mit 6% Quervernetzer lieferte das beste Ergebnis. Die Lackschollen haften nach einer Bestrahlung mit 40 kGy fest an der Terrakotta, deren Oberfläche unverändert hell und matt erscheint. Die Proben, die nur mit GMA (mit und ohne Quervernetzer) behandelt wurden, erscheinen etwas dunkler und zeigen stellenweise Glanzflecken auf der Oberfläche, was wahrscheinlich auf die hohe Viskosität des Monomers zurückzuführen ist, welches sich in Unebenheiten der Terrakotta sammeln und dort aushärten kann. Andererseits erfordert HEMA größere Energien zum Aushärten, wobei die Haftung der Lackschollen nicht stärker ist. Man beobachtet demnach zwei gegenläufige Trends: Je höher der GMA-Anteil gewählt wird, desto viskoser ist der Festiger und desto mehr Glanz und „Verdunkelung“ tritt auf. Gleichzeitig sinkt jedoch mit steigendem GMA-Anteil die zur Festigung erforderliche Energie. Um die optimale Festigerzusammensetzung zu finden, muss der Anteil an GMA also möglichst hoch gewählt werden, jedoch gerade niedrig genug, um aufgrund seiner Viskosität keine Glanzstellen auf der Terrakotta zu bilden. Die Abhängigkeit der Viskosität

von der Festigerzusammensetzung wurde zunächst mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters bestimmt. Hierzu wurden 80% wässrige Lösungen mit verschiedenen Anteilen von HEMA und GMA hergestellt und indirekt (über die Durchlaufzeit der Lösungen durch eine Kapillare) ihre Viskositäten gemessen. Das Ergebnis ist ein exponentieller Zusammenhang, d.h. die Viskosität der Lösung nimmt mit steigendem GMA-Anteil exponentiell zu (**Abb. 8**).

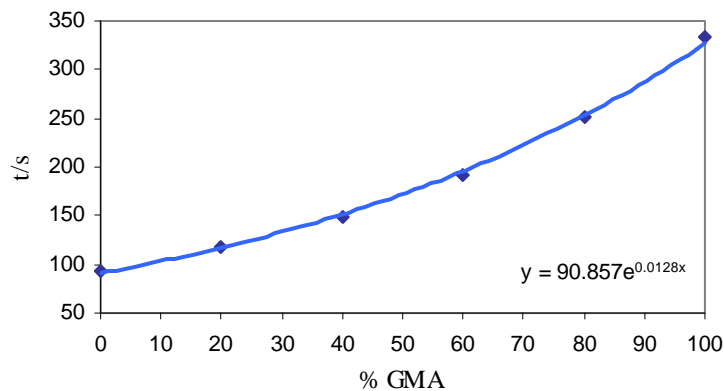


Abb. 8: Abhängigkeit der Viskosität vom GMA/HEMA-Verhältnis

Um den Grenzanteil von GMA zu bestimmen, bei dem der Festiger nach einer Elektronenbestrahlung gerade keine Glanzstellen auf der Terrakotta hinterlässt, wurden für die nächste Versuchsreihe Festigerlösungen mit steigendem GMA/HEMA-Verhältnis (50/50, 60/40, 70/30 und 80/20) gewählt. Vier Terrakottaprobren wurden mit den Lösungen auf die bereits beschriebene Weise getränkt, mit 40 kGy bestrahlt und auf Änderungen in Farbton und Glanz untersucht. Das beste Ergebnis lieferte abermals die Formulierung HEMA/GMA 50/50. Sowohl die Haftung der Lackscholle als auch das Erscheinungsbild der Terrakottaoberfläche sind einwandfrei. Ein Anteil von 60% GMA ist bereits zu hoch, die Proben bleiben dunkel und/oder weisen Glanzstellen auf.



Abb. 9: Gefestigte Lackschollen auf Terrakotta;

von links nach rechts nimmt der GMA-Anteil im Festiger ab (80%, 70%, 60%, 50%)

Neben der Suche nach neuen geeigneten Monomeren wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine Alternative für den Quervernetzer EGDMA ermittelt. Aus analogen Überlegungen, die für GMA als Monomer sprechen, wurde hierfür Glyceroldimethacrylat (GDMA) ausgewählt. Dieses ist aufgrund seiner zusätzlichen OH-Gruppe um ein Vielfaches hydrophiler als EGDMA und weist somit eine bessere Wasserlöslichkeit und ein höheres Wasserspeichungsvermögen auf.

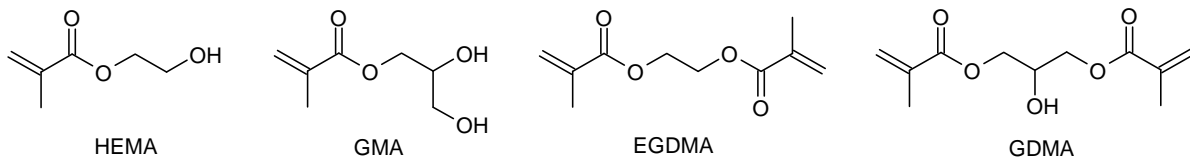
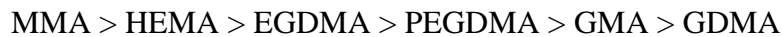


Abb. 10: Strukturformeln der alten und neuen Monomere und Quervernetzer

Festigungsversuche haben zweierlei ergeben: Erstens wird zum Aushärten von GDMA wesentlich weniger Energie benötigt als es bei EGDMA der Fall ist. Während letzteres bei 40 kGy fest wird, reichen bereits 15 kGy zur Aushärtung von GDMA aus. Zweitens sind die Polymerfilme, die GDMA als Quervernetzer enthalten, tendenziell weniger spröde als diejenigen mit EGDMA. Untersucht wurden hier Festigermischungen mit 20% Wasser, HEMA und GMA im Verhältnis 50/50 (je 36-38%) und 4-8% des jeweiligen Quervernetzers. PEGDMA, das an dieser Stelle ebenfalls getestet wurde, kann hinsichtlich seiner Eigenschaften zwischen den übrigen beiden angesiedelt werden: Es härtet bei 30 kGy aus und ergibt als Zusatz in der Festigermischung ebenfalls eher flexible Filme.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Bestrahlungsexperimente, dass die untersuchten Monomere und Quervernetzer zur Aushärtung sehr unterschiedliche Energiedosen benötigen. Um einen aussagekräftigen Vergleich der Daten anstellen zu können, wurde zusätzlich MMA (Methylmethacrylat) mit Elektronen bestrahlt. Da die Substanz äußerst schnell verdunstet, war ihre Bestrahlung nur als Gemisch mit HEMA möglich. Es wurde eine Reihe von Lösungen mit systematisch variierendem MMA/HEMA-Verhältnis angesetzt und die jeweilige Aushärtedosis bestimmt. Erwartungsgemäß stieg diese mit wachsendem MMA-Anteil exponentiell an, wobei 100 kGy zur Festigung einer MMA/HEMA-Mischung von

90/10 nötig waren. Extrapoliert man die Ergebnisse auf reines MMA, ergibt sich eine Energiedosis von mindestens 110 kGy und liegt damit weit über den Werten für die übrigen untersuchten Methacrylate. Zusammenfassend lassen sich die bestrahlten Monomere und Quervernetzer nach fallender Aushärtedosis in die folgende Reihenfolge setzen:



Neben der Anzahl reaktiver Doppelbindungen spielen offenbar noch weitere Faktoren eine Rolle, die die Aushärtedosen der bestrahlten Substanzen beeinflussen. Hierzu scheinen die Viskosität und das Molekulargewicht zu zählen. Lässt man den oligomeren Quervernetzer PEGDMA unberücksichtigt, nimmt die benötigte Energie tendenziell mit steigender Viskosität und wachsendem Molekulargewicht des jeweiligen Methacrylats ab. Diese Trends sind nachvollziehbar: Eine hohe Viskosität schränkt die Mobilität der wachsenden Ketten ein und sorgt lokal für eine beschleunigte Reaktion. Ein höheres Molekulargewicht bewirkt zudem, dass bei gleicher Dosis mehr Energie pro Molekül aufgenommen wird, wodurch die Anzahl der gebildeten Radikale steigt. Eventuell spielt der Sauerstoffanteil der bestrahlten Substanzen ebenfalls eine Rolle, denn Sauerstoff-haltige Substituenten können besonders effektiv Elektronen aufnehmen. In **Tab. 2** sind die relevanten Stoffdaten²³ der bestrahlten Methacrylate und die zugehörigen Aushärtedosen aufgeführt.

Methacrylat	Molmasse	Sauerstoffanteil	Viskosität	Aushärtedosis
MMA	100 g/mol	31.96%	0.6 mPa (20°C)	110 kGy
HEMA	130 g/mol	36.88%	5 mPa (30°C)	70 kGy
GMA	160 g/mol	39.96%	18 mPa (23°C)	20 kGy
EGDMA	198 g/mol	32.29%	3.2 mPa (20°C)	40 kGy
PEGDMA*	ca. 336 g/mol	33.90%	17 mPa (20°C)	30 kGy
GDMA	228 g/mol	35.05%	50 mPa (23°C)	15 kGy

*Es wurde stets PEGDMA-200 verwendet

Tab. 2: Ausgewählte Daten der bestrahlten Methacrylate und ihre Aushärtedosen

In diesem Zusammenhang ist zu fragen, ob höher viskose Methacrylate mit größeren Molekulargewichten und Sauerstoffanteilen noch effektiver ausgehärtet werden können als GMA und GDMA und ob sie eventuell für das vorliegende Konservierungsproblem geeignet sind. Um diese Frage zu klären, wurden ein Monomer und ein Quervernetzer auf Basis von

Kohlenhydraten hergestellt (s. **Abb. 11** und **12**). Die Synthese des ersteren erfolgte in zwei Stufen aus kommerziell erhältlicher 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose, die zunächst mit Methylmethacrylat zur Ketal-Vorstufe **3** umgeestert wurde. Die anschließende saure Hydrolyse lieferte das gewünschte Produkt **4** als farblosen Feststoff in 61% Ausbeute.

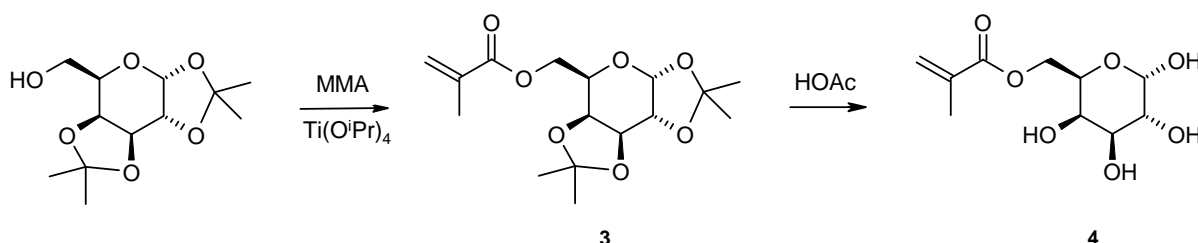


Abb. 11: Synthese von D-Galactopyranose-6-methacrylat (**4**)

Die Synthese des kohlenhydratbasierten Quervernetzers ging von D-Mannitol aus, welches zunächst mit Aceton an den Positionen 1,2 und 5,6 als Acetal geschützt wurde. Die beiden freien Hydroxygruppen wurden daraufhin mit Methylmethacrylat verestert und die anschließende Entschützung in Gegenwart von Eisessig lieferte den gewünschten Quervernetzer **7** als farblosen Feststoff in 14% Ausbeute.

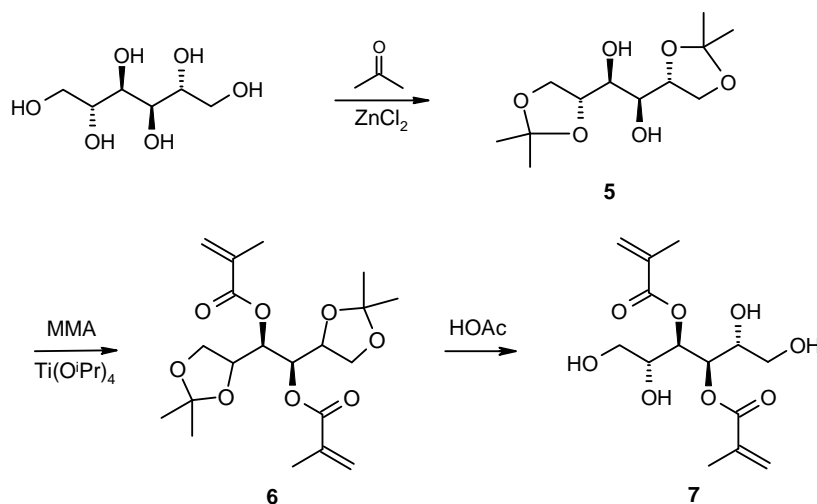


Abb. 12: Synthese von D-Mannitol-3,4-dimethacrylat (**7**)

Beide Zielmoleküle ergeben Feststoffe und können demnach bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens nicht mit den übrigen Methacrylaten verglichen werden. Sie sind als Reinsubstanzen nicht für elektroneninduzierte Festigung geeignet. Als Perspektive für

weitere Arbeiten ist es jedoch denkbar, sie als Additive der wässrigen Festigerlösung beizumischen, um eventuell die erforderliche Aushärtedosis weiter zu senken sowie das Haftvermögen des resultierenden Polymers an die Terrakottaoberfläche zu erhöhen.

3.2.2 Untersuchungen zur Glanzfleckenbildung

Aus Beobachtungen von gefestigten, lange gelagerten Fragmenten geht hervor, dass die unerwünschten Glanzstellen vor allem auf dicken Terrakottastücken, bevorzugt auf und um kupferhaltige Pigmente entstehen. Nach der Elektronenbestrahlung dauert es mehrere Monate bis die ersten Anzeichen von Glanzflecken erkennbar sind. Zunächst verdunkeln sich einige Stellen des Fragmentes, woraufhin nach und nach Material an die Oberfläche tritt und dort unter Bildung von glänzenden Stellen nachpolymerisiert.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde zunächst ermittelt, ob die unterschiedlichen Festigerkomponenten (HEMA, GMA, EGDMA, GDMA und PEGDMA) bei einfacher Lagerung an der Luft spontan polymerisieren. Hierzu wurden wenige Tropfen der einzelnen Methacrylate in 10 mL fassenden, verschlossenen Polystyrol- und Glasgebinden aufbewahrt und drei Monate lang eventuelle Veränderungen der Konsistenzen dokumentiert. Einige der Proben wurden mit Malachit und/oder zerkleinerter Terrakotta versetzt, um den Einfluss dieser Substanzen auf den Polymerisationsprozess zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass sich lediglich die Art des Gefäßes auf das Ergebnis des Experimentes auswirkt. Offensichtlich reagiert EGDMA, und in abgeschwächter Form auch PEGDMA, mit einer Komponente des Polystyroidosen-Materials und wird dabei fest. In Glasgefäßen dagegen bleiben alle untersuchten Methacrylate, mit und ohne Zusatz von Malachit bzw. Terrakotta, flüssig. Beim Prozess der Glanzfleckenbildung müssen also noch weitere Faktoren eine Rolle spielen.

Zur möglichst realistischen Nachstellung des Phänomens wurden im nächsten Schritt standardisierte Terrakotta-Probestücke verwendet. Diese gleichen der Originalterrakotta in Wasseraufnahmevermögen sowie Porengröße und weisen Maße von 7.4 x 3.8 x 2.7 cm auf. Die Proben wurden mit einer Sperrschicht aus 3% wässriger HautleimLösung versehen und anschließend mit Pigmenten bemalt, die mit 3% Gummi Arabikum in Wasser gebunden wurden. Es wurde eine Palette von Pigmenten ausgewählt, die bei der Terrakottaarmee häufig

vorkommen und von denen drei kupferhaltig sind: Malachit, Chinesisch Violett sowie Azurit. Die restlichen vier Pigmente sind kupferfrei: Eisenoxid (rot), Ocker, Zinnober und Bleiweiß. Die bemalten Proben wurden nach dem Trocknen mit Hilfe von Kompressen mit verschiedenen Methacrylaten getränkt und anschließend mit Elektronen bestrahlt. Nach der Behandlung wurden die Terrakottastücke in offenen Behältern gelagert und bis zu einem Jahr lang auf das Auftreten von Glanzstellen untersucht. **Tab. 3** fasst die Ergebnisse zusammen.

Probe	getränkt mit	Eisenoxid	Malachit	Azurit	chin Violett	Zinnober	Ocker	Bleiweiß
BO33.1	HEMA/GMA/EGDMA *	-	+++	+++	+++	+	-	-
BO33.2	HEMA/EGDMA *	-	+++	++	++	-	-	-
BO33.3	GMA *	-	+	+	+	-	-	-
BO33.5	HEMA *	-	+++	+++	+++	-	-	-
BO33.6	EGDMA *	-	-	-	-	-	-	-
BO75.3	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO75.4	PEGDMA	+	+	+	+	-	-	-
BO88.1	PLEX	+	+++	+++	++	-	-	-
BO88.2	PEGDMA	-	+++	+++	-	-	-	-
BO88.3	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO88.4	HEMA	-	+++	+++	-	-	-	-
BO109.1	HEMA	-	+++	+++	+	-	-	-
BO109.2	PEGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.3	GDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.4	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.5	GMA	-	++	+	++	-	-	-

sehr starker Glanz (+++); starker Glanz (++); geringer Glanz (+); kein Glanz (-); * mit 20% Wasser

Tab. 3: Modellversuche zur Glanzfleckenbildung

Die Proben BO33.1-BO33.6 wurden analog bereits gefestigter Fragmente in drei Schritten mit steigender Festigerkonzentration in Wasser getränkt und mit 30-60 kGy bestrahlt. Dagegen wurden die Proben BO75.3 und BO75.4 zwar getränkt, jedoch unbestrahlt gelagert. Bei der nächsten Testreihe (BO88.1-BO88.4) wurden die Terrakottastücke mit Wasser befeuchtet und anschließend in nur einem Schritt mit der jeweiligen Substanz getränkt. Die Bestrahlung erfolgte hier mit einer Dosis von 100 kGy. Die letzte Testreihe mit den Proben BO109.1-109.5 bestand darin, gänzlich auf Wasser zu verzichten. Diesmal wurden die trockenen Terrakottaprobe direkt mit der jeweiligen Chemikalie sieben Tage lang getränkt. Anschließend erfolgte die Bestrahlung bei 40-60 kGy.

Die Ergebnisse zeigen zunächst einmal, dass unter den nachgestellten Bedingungen der Festigung von Originalen tatsächlich Glanzflecken entstehen, und zwar fast ausschließlich auf kupferhaltigen Pigmenten (Malachit, Azurit und chin. Violett). Dies deckt sich mit Beobachtungen an konservierten Fragmenten und bestätigt eindeutig die Annahme, dass Kupfer bei den Glanz verursachenden Polymerisationen als Starter fungiert. Hierbei scheint Malachit unter den drei vorhandenen Kupferpigmenten am kritischsten zu sein. Aus den Tests lässt sich außerdem ableiten, dass die drei bisher verwendeten Festigerformulierungen Plex (BO88.1), HEMA/EGDMA (BO33.2) und HEMA/GMA/EGDMA (BO33.1) allesamt starke Glanzstellen verursachen, mit leichten Unterschieden in ihrer Anzahl und Stärke (s. **Abb. 13**). Diese Unterschiede beruhen zumindest zum Teil auf der Anwesenheit von Wasser während der Experimente. In allen Tests zeigt sich, dass die Proben, die mit wässrigen Lösungen getränkt wurden, stärkere und diffusere Glanzflecken aufweisen als diejenigen, bei denen direkt mit den unverdünnten Substanzen auf leicht befeuchteter oder trockener Terrakotta getränkt wurde (s. **Abb. 16**).



Abb. 13: Proben BO88.1 (zeilenweise: chin. Violett, Eisenoxid, Ocker, Malachit, Bleiweiß, Azurit), BO33.1 und BO33.2 (jeweils zeilenweise: Bleiweiß, Zinnober, Ocker, Eisenoxid, Azurit, chin. Violett, Malachit)

Vergleicht man nun die Effekte der einzelnen Methacrylate, die in den Versuchen verwendet wurden, zeigen sich deutliche Unterschiede. Der Quervernetzer EGDMA ist eindeutig nicht für die Entstehung der Glanzflecken verantwortlich. Auch GDMA verhält sich ähnlich, allerdings wurde hier nur ein Experiment (BO109.3) durchgeführt und erlaubt daher nur eine Aussage unter Vorbehalt (s. **Abb. 14**). Bei PEGDMA scheint die Anwesenheit von Wasser für die Bildung von Glanzstellen notwendig (BO 88.2). Bei Probe BO109.2 wurde PEGDMA direkt auf trockene Terrakotta aufgetragen und der matte Eindruck der Oberfläche blieb erhalten (s. **Abb. 15**). Vermutlich erleichtert Wasser die Diffusion der Substanz an die Oberfläche der Terrakotta.



Abb. 14: Proben BO88.3 und BO109.3 (jeweils: chin. Violett, Eisenoxid, Ocker, Malachit, Bleiweiß, Azurit)

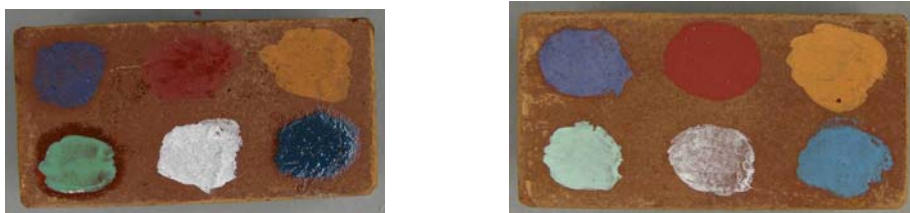


Abb. 15: Proben BO88.2 und BO109.2 (jeweils: chin. Violett, Eisenoxid, Ocker, Malachit, Bleiweiß, Azurit)

Der Vergleich der beiden Monomere HEMA und GMA zeigt, dass HEMA stärker zu den unerwünschten Nachreaktionen neigt als GMA. Es bildet unter allen experimentellen Bedingungen sehr starken Glanz, vor allem auf Malachit und Azurit. GMA verursacht ebenfalls Glanz, jedoch etwas schwächer. Zudem ist auch hier deutlich erkennbar, dass die Anwesenheit von Wasser die Glanzfleckbildung begünstigt (s. **Abb. 16**).



Abb. 16: Proben BO109.5, BO109.1 (jeweils: chin. Violett, Eisenoxid, Ocker, Malachit, Bleiweiß, Azurit) und BO33.5 (Bleiweiß, Zinnober, Ocker, Eisenoxid, Azurit, chin. Violett, Malachit)

3.2.3 Geeignete Analytik zur Charakterisierung der Festigungsmittel

Die nähere Untersuchung der Polymere und Copolymere, die im Rahmen der Konservierungsarbeiten hergestellt wurden, stellt eine besondere Herausforderung dar. Eine fundierte Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, der Zusammensetzung und Größe der Polymere sowie ihrer makroskopischen Eigenschaften sind jedoch essentiell für die weitere Forschung. In früheren Arbeiten finden sich zwei Ansätze für Analysemethoden, mit denen sich Informationen über die Festigungsmittel gewinnen lassen: AFM (atomic force measurement) und ESPI (elektronische Specklemuster Interferometrie). AFM-Messungen wurden in dieser Arbeit erneut aufgegriffen, um die neue Substanz GMA zu analysieren. Zudem wurden einige weitere potenziell geeignete Methoden untersucht und angewendet.

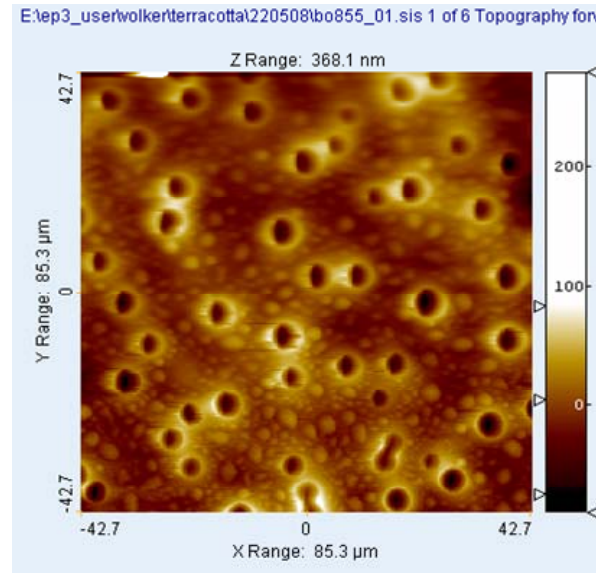
3.2.3.1. Beschaffenheit der Polymerfilme

Zur Konservierung der Terrakottakrieger sind nur Polymere geeignet, die homogen, flexibel und stabil sind. Um die hergestellten Festigerfilme auf diese Eigenschaften hin zu untersuchen, sind AFM-Analysen äußerst hilfreich. Dabei werden die Polymeroberflächen auf molekularer Ebene abgetastet und Unregelmäßigkeiten im Höhenprofil gemessen sowie Unterschiede im Härtegrad sichtbar gemacht. Die Methode ist prinzipiell einfach anzuwenden und liefert nützliche Ergebnisse. In einem Vorversuch wurde eine bei 40 kGy gehärtete Probe der neu entwickelten Festigermischung (37% HEMA, 37% GMA, 6% GDMA und 20% Wasser) mittels AFM untersucht, um die Aussagekraft der Methode zu evaluieren (s. **Abb. 17**). Bereits auf dem Mikroskopbild erkennt man deutlich eine Porenstruktur auf der Oberfläche des Polymerfilms, er ist nicht vollkommen ebenmäßig. Die AFM-Aufnahme der Topographie zeigt auch auf mikroskopischer Ebene kraterartige Unebenheiten, die am Rand leicht erhöht sind und eine Tiefe von 50-100 μm aufweisen. Diese Krater sind unregelmäßig auf der Probenoberfläche verteilt. Außerdem erkennt man zahlreiche, verschieden große Ausstülpungen, die ca. 40 μm hoch sind. Zusätzlich zur Topographie der Probe wurde eine AFM-Phasendarstellung der Oberfläche aufgenommen, die Aussagen über die Härte der einzelnen Bereiche erlaubt (s. **Abb. 18**). Hierbei ist erkennbar, dass das Festigermaterial im Inneren der Poren die größte Härte aufweist, während die Bereiche um sie herum am weichsten sind. Der offensichtlich lokal

unregelmäßig erfolgende Polymerisationsprozess ist vermutlich auf Schwankungen der Elektronendichte während der Bestrahlung zurückzuführen.

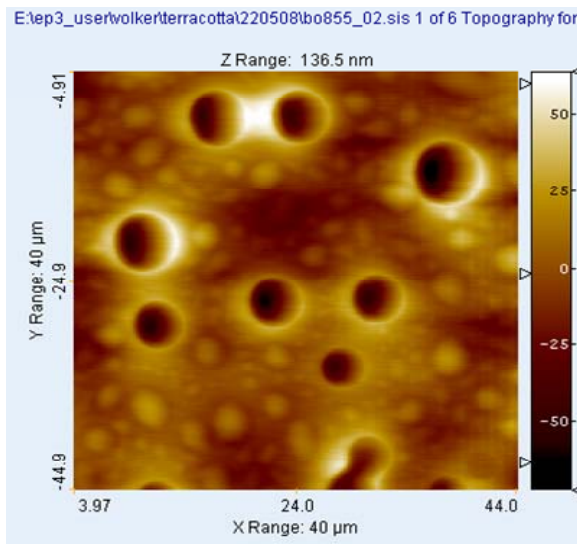


microscopy 198 μm x 148 μm

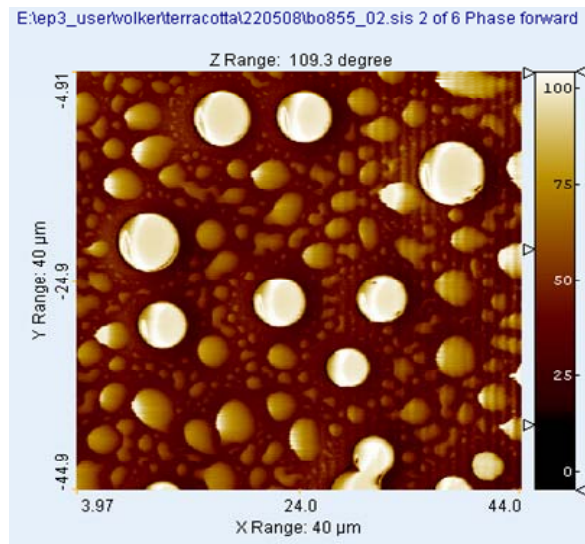


AFM non-contact mode
topography

Abb. 17: Mikroskopbild und AFM-Topographie des neuen Festigers



topography



phase

Abb. 18: AFM-Topographie und AFM-Phasendarstellung des neuen Festigers

Um die Oberflächenstruktur verschiedener Festigermischungen und -komponenten sinnvoll miteinander vergleichen zu können, ist die bisher übliche Probenpräparation nicht geeignet. Hierbei werden die Methacrylatmischungen auf Glasobjektträger getropft und anschließend auf einem Fließband durch die Elektronenstrahlanlage gefahren. Die resultierenden Polymere weisen demnach jeweils leicht variierende Formen auf. Je nach Viskosität und Polarität der aufgetragenen Flüssigkeiten ändert sich die Krümmung der Tropfen und damit auch die Dicke der Filme. Zusätzlich sorgt die Lüftung während der Bestrahlung in einigen Fällen für ein unregelmäßiges Verlaufen der Substanzen. Um flache Polymerfilme mit identischer Geometrie herzustellen, wurden mehrere Vorgehensweisen bei der Probenvorbereitung getestet. Der zu benetzende Objektträger wurde in einem speziellen *Dip-Coater* kurzzeitig in die Festigerlösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit langsam wieder herausgeholt. Alternativ dazu wurde die Lösung zunächst auf den Objektträger getropft und anschließend langsam mit einem zweiten Objektträger glatt gestrichen. Beide Verfahren ergaben zunächst einheitliche, glatte Filme, doch bereits nach wenigen Minuten zogen sich diese unterschiedlich stark zusammen. Zudem wird im Falle der *Dip-Coater*-Methode sehr viel Festigerlösung benötigt. Alternativ wurde versucht, die Oberflächeneigenschaften des Objektträgers vor dem Aufbringen des Festigers durch eine Elektronenbestrahlung zu verändern. In vielen Fällen erreicht man auf diese Weise beim anschließenden Auftragen einer hydrophilen Substanz eine erheblich verbesserte Benetzung des Objektträgers.²⁴ Die Erprobung dieser Strategie belegt zweierlei: Zum einen wird zur Aushärtung dünner Schichten offensichtlich mehr Energie benötigt als es bei Tropfen der Fall ist. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an dem ungünstigeren Verhältnis vom Volumen zur Oberfläche, die in Kontakt mit inhibierendem Sauerstoff ist. Die durch Bestrahlung vorbehandelten Objektträger weisen zwar eine leicht verbesserte Benetzbarkeit auf, doch auch hier kontrahieren die aufgetragenen Filme noch vor Erreichen der Elektronenquelle. Zu vielversprechenden Resultaten führte schließlich eine saure Reinigung der Objektträger. Hierbei wurden die Gläser in einem Bad aus destilliertem Wasser, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid bei 80°C gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Auftragen der Methacrylatmischungen folgte unmittelbar der Reinigung. Die Bestrahlung der auf diese Weise präparierten Proben lieferte in den meisten Fällen flache, glatte Polymerfilme, die anschließend unter dem Mikroskop betrachtet und mittels AFM analysiert wurden. Gegenstand dieser Untersuchungen waren zwei HEMA/GMA-Mischungsreihen, von denen eine mit je 20% Wasser angesetzt wurde. Die Mikroskopaufnahmen der resultierenden

Polymerfilme lassen erkennen, dass ein hoher HEMA-Anteil (80% und mehr) in der Formulierung besonders unebene Filme mit wellenartig strukturierten Oberflächen ergibt (s. **Abb. 19**). Offensichtlich neigt HEMA im Zuge des Polymerisationsprozesses stark zur Schrumpfung, während GMA im Volumen stabil bleibt. Verglichen mit Wasser, das bekanntermaßen als Weichmacher wirkt, mildert GMA die durch HEMA verursachten Verformungserscheinungen sogar noch effektiver ab (vgl. Proben b und h, **Abb. 19**).

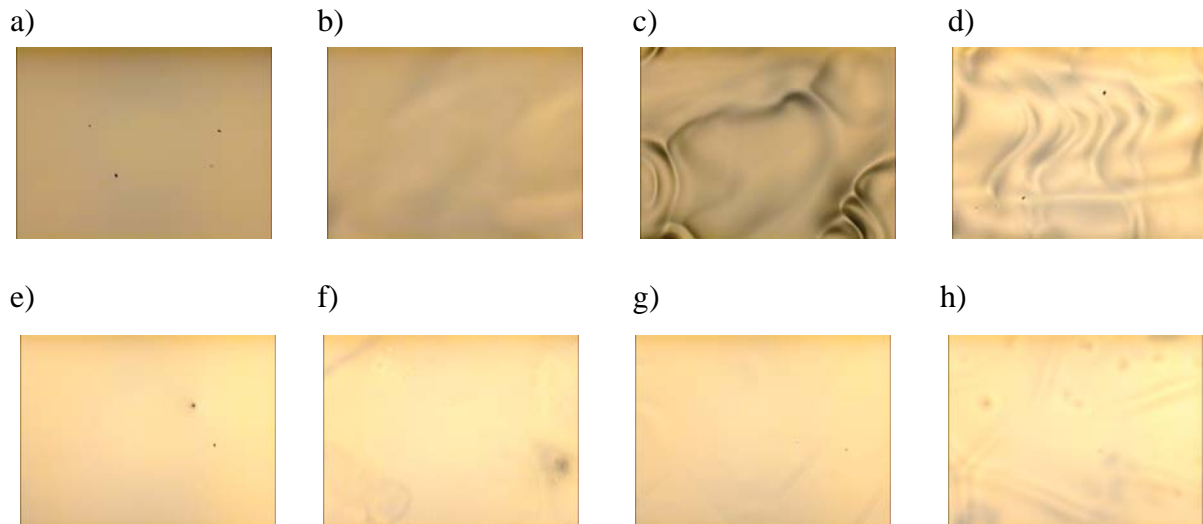


Abb. 19: Mikroskopie ($4.0 \times 3.0 \text{ mm}^2$) einiger hergestellter Polymerfilme; **oben:** HEMA/GMA-Reihe ohne Wasser (65/35, 80/20, 90/10, 100/0), **unten:** Reihe mit Wasser (52/28/20, 64/16/20, 72/8/20, 80/20)

Bei einem Zusatz von 20% Wasser zur Festigermischung, was für Konservierungsarbeiten gealterter Lackschichten erforderlich ist, sind ebenmäßige Polymerfilme bereits ab einem HEMA/GMA-Verhältnis von 80/20 zugänglich. Die uneingeschränkte Eignung der durch vorhergehende Experimente dieser Arbeit als optimal befundene 50/50-Mischung der beiden Monomere wird somit auch hier bestätigt.

Die AFM-Aufnahmen aller Polymerfilme zeigen ähnliche Unebenheiten ihrer Oberflächen. Es sind lediglich geringe Unterschiede in der Form und Verteilungsdichte dieser Unregelmäßigkeiten erkennbar (s. **Abb. 20**). Im Vergleich zur zuvor untersuchten tropfenförmigen Probe sind die Strukturen allerdings etwa doppelt so groß und dichter verteilt. Eine dickere Festigerschicht begünstigt offenbar eine gleichmäßigere Polymerisation.

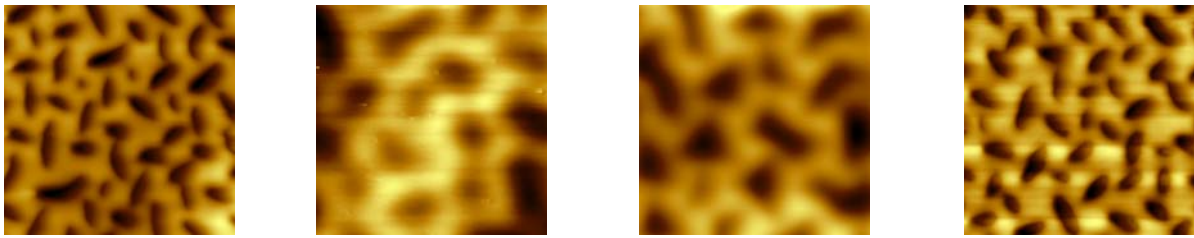


Abb. 20: AFM-Topographie (80 x 80 μm) einiger hergestellter Polymerfilme;
HEMA/GMA/Wasser-Mischungen (80/0/20, 52/28/20, 40/40/20, 0/80/20)

3.2.3.2. Molekulargewicht, Polymerisationsumsatz und Aushärtebedingungen

Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere und Copolymere in keinem der herkömmlichen Lösungsmittel löslich sind, können Standardtechniken zur Molekulargewichtsbestimmung wie GPC und $^1\text{H-NMR}$ nicht angewendet werden. Es sind lediglich Verfahren von Nutzen, die an Feststoffen durchgeführt werden können und quantitative Aussagen über die gemessenen Proben erlauben. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von gemörserten Proben können beispielsweise problemlos aufgenommen und eindeutig qualitativ ausgewertet werden, sie liefern jedoch keine Informationen über das Verhältnis der Komponenten zueinander. Diese Aussagen können theoretisch mit Hilfe der Feststoff- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie getroffen werden. Die Spektren zeigen jedoch extrem breite Signale, die ineinander verlaufen und eine Interpretation unmöglich machen.

Die MALDI-Spektrometrie wird üblicherweise auf Flüssigkeiten angewendet, doch neuere Experimente mit spezieller Probenpräparation zeigen, dass sich einige unlösliche Polymere ebenfalls analysieren lassen. Hierzu müssen die Proben zusammen mit einer Matrix wie z.B. 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) zu feinem Pulver verarbeitet und anschließend zu Pillen gepresst werden. Diese werden dann auf einer MALDI-Probenplatte platziert und ausgemessen. Insbesondere unlösliche Polyamide mit Molekulargewichten bis zu ca. 8000 g/mol konnten auf diese Weise erfolgreich analysiert werden.²⁵ Die Anwendung der Methode auf die in dieser Arbeit relevanten unlöslichen Polymere lieferte jedoch keine brauchbaren Ergebnisse. Eventuell liegt der Grund in der glasartigen Konsistenz der Substanzen, die sich lediglich zu relativ grobem Pulver verarbeiten lassen. Dadurch ist die Vermischung mit der Matrix nicht optimal und die Ionisation der Proben erschwert. Auch eine Zugabe von

Silberacetat, welches üblicherweise die Ionisation von besonders schweren Molekülen erleichtert, führte in diesem Fall nicht zum Erfolg.

Die IR-Spektroskopie ist prinzipiell gut geeignet zur Analyse von Feststoffen, und auch quantitative Messungen sind mit ihr möglich. Das Molekulargewicht einer Probe ist zwar nicht feststellbar, doch der Polymerisationsumsatz kann in vielen Fällen bestimmt werden. Dazu müssen die erhaltenen Spektren auf ein konstantes Signal normiert werden, das sowohl im Monomer als auch im Polymer vorhanden ist. Im vorliegenden Fall ist die $\text{-CH}_2\text{-H}$ -Valenzschwingung der Methylgruppe bei 2957 cm^{-1} gut geeignet. Zusätzlich benötigt man je ein spezifisches Signal des Monomeren und des Polymeren. Sowohl HEMA als auch GMA weisen bei 814 cm^{-1} eine Schwingung der Doppelbindung auf, während die neu entstandene Methylengruppe im Polymer der Bande bei 748 cm^{-1} entspricht. In der Praxis erwies sich ein quantitativer Vergleich des Signals der Methylgruppe mit dem der Methylengruppe des Polymers als nicht durchführbar, da die Basislinie aufgrund der breiten, stark überlappenden Banden gestört ist. Dadurch sind die erhaltenen Werte stets mit großen Fehlern behaftet und nicht miteinander in Beziehung zu setzen. Flüssige und gelartige Proben hingegen können leicht quantitativ analysiert werden. Die beiden spezifischen Signale bei 814 cm^{-1} (C=C-Deformationsschwingung) und bei 2957 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-H}$ -Valenzschwingung), die sowohl in den Spektren von HEMA als auch in denen von GMA deutlich erkennbar sind, können zur Berechnung des Reaktionsumsatzes herangezogen werden. Hierzu wurde für beide Monomere zunächst der Quotient der signifikanten Absorptionswerte gebildet (A_{814}/A_{2957}) und mit dem Polymerisationsumsatz $U = 0\%$ gesetzt, da in den Reinsubstanzen 0% Polymer enthalten ist. Für HEMA ergibt sich hier ein Wert von 0.9802 und für GMA 1.0657 . Definitionsgemäß ist ein Umsatz von 100% ($U = 100\%$) erreicht, sobald keine Absorption bei 814 cm^{-1} mehr auftritt, also $A_{814}/A_{2957} = 0$ ergibt. Unter der Annahme, dass die gemessenen Absorptionsverhältnisse direkt proportional zu den entsprechenden Polymerisationsumsätzen sind, wurde aus den beiden Grenzwerten jeweils eine Eichskala erstellt. Zur Evaluierung der Aussagekraft der Methode wurden die beiden Monomere HEMA und GMA zunächst thermisch polymerisiert (6 ppm AIBN , 68°C), wobei alle 3 min (bzw. 5 min im Fall von GMA) Proben entnommen, abgekühlt und mittels IR ausgemessen wurden. Anhand dieser Daten ist erkennbar, dass die Polymerisation zunächst langsam anläuft (Induktionsperiode) und dann kontinuierlich beschleunigt (s. **Abb. 21** links). Allerdings lässt sich der Reaktionsfortschritt lediglich bis zu einem Polymerisationsumsatz von ca. 16% (HEMA)

bzw. 12% (GMA) verfolgen. Zu diesem Zeitpunkt weisen die Proben eine gelartige Konsistenz auf und werden anschließend sehr schnell glasartig fest. Als Konsequenz ist das Signal der Doppelbindung nicht mehr scharf erkennbar, da das Methylensignal des Polymers im Spektrum dominiert. Dieses lässt sich nicht mehr mit den vorherigen Messungen in Beziehung setzen.

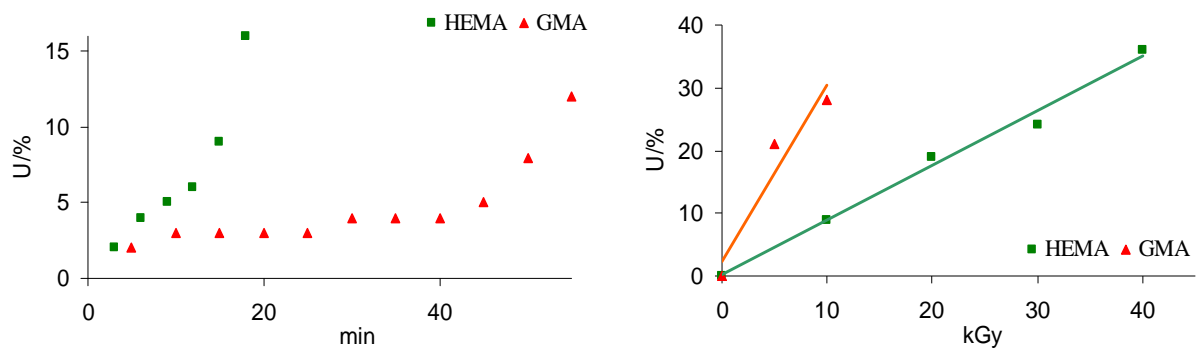


Abb. 21: Verfolgung der Polymerisationen von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie;

links: thermisch; **rechts:** elektronenstrahlinduziert

Die erstellten Eichskalen für den Polymerisationsprozess wurden im nächsten Schritt zur Bestimmung der Umsätze von HEMA- und GMA-Proben verwendet, die mittels Elektronenstrahlen unvollständig gehärtet wurden (s. **Abb. 21** rechts). Dabei waren Reaktionsumsätze von bis zu 36% (bzw. 28% im Fall von GMA) IR-spektroskopisch feststellbar, Proben mit höheren Umsätzen ergaben aus den oben genannten Gründen keine eindeutig interpretierbaren Spektren. Im untersuchten Bereich zeigen die Messergebnisse eine nahezu lineare Abhängigkeit des jeweiligen Reaktionsumsatzes von der Bestrahlungsdosis, wobei für GMA lediglich drei Werte zur Verfügung stehen und daher nur eine Aussage unter Vorbehalt erlauben.

Prinzipiell eignet sich auch die UV/VIS-Spektroskopie sehr gut zum Verfolgen von Reaktionen, da eine automatische, regelmäßige Spektrenaufnahme der reagierenden Probe eingestellt werden kann. Garcia et al. haben auf diese Weise die Polymerisationen einiger hydrophiler Methacrylate verfolgt und scheinbar die Kinetik aufgeklärt.²⁶ Dabei wurde ein Signal bei 280 nm beobachtet, was der nicht-konjugierten Carbonylbindung entsprechen sollte und mit Fortschreiten der Reaktion abnahm. Dieses Ergebnis konnte in der

vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Signale der konjugierten und der nicht-konjugierten Carbonylbindung sind sehr breit und liegen zu nahe aneinander, um sie einzeln zu verfolgen. Sie liegen beide zwischen 210 und 240 nm, bei 280 nm konnte kein Signal beobachtet werden. Vermutlich wurde in der Arbeit von Garcia et al. das Signal eines Stabilisators oder einer Verunreinigung verfolgt.

Ein wichtiges Ergebnis aus den thermischen Polymerisationsansätzen mit HEMA und GMA bleibt festzuhalten: Das neue Monomer GMA wird unter den oben beschriebenen Bedingungen erst nach 60 min fest, während die Reaktion bei HEMA lediglich 20 min dauert. Eine 50/50-Mischung der beiden Monomere benötigt für die Polymerisation 30 min. Diese Tatsache steht im Gegensatz zum Verlauf der elektroneninduzierten Polymerisation, bei der GMA wesentlich schneller aushärtet (gemessen an der benötigten Elektronendosis) als es bei HEMA der Fall ist. Während für die Festigung des ersteren 20 kGy ausreichen, erfordert letzteres eine Energiedosis von 70 kGy. Obwohl es sich bei beiden Reaktionswegen um radikalische Polymerisationen handeln sollte, verlaufen sie kinetisch exakt gegensätzlich. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die beiden Prozesse nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Dies soll im Folgenden näher untersucht werden.

3.2.3.3 *R*-Parameter und Reaktionsmechanismus

Copolymere aus HEMA und GMA sind bisher in der Literatur spärlich beschrieben. Es finden sich lediglich vereinzelte Informationen in medizinischen Fachzeitschriften, wo diese Copolymere als innovatives Kontaktlinsenmaterial für besonders trockene Augen beschrieben werden.²⁷ Die Einbaugeschwindigkeiten (*R*-Parameter) der Monomere während der Copolymerisation sind nicht bekannt.

Für den qualitativen Vergleich von *R*-Parametern und der damit verbundenen Einordnung der Reaktionsmechanismen reicht die Aufstellung von einfachen Copolymerisationsdiagrammen aus.²⁸ Hierzu wurden zunächst mehrere HEMA/GMA-Mischungen bekannter Zusammensetzung bis zu einem geringen Umsatz (maximal 5%) polymerisiert. Dabei wurden zwei Initiierungsvarianten angewendet: Ein Teil der Ansätze wurde mit einer geringen Elektronenstrahldosis (5-20 kGy) bestrahlt, während der andere Teil mit einem Radikalstarter (DBPO oder AIBN) versetzt und wenige Minuten lang auf 60-70°C erhitzt wurde.

Anschließend wurde die Zusammensetzung des jeweils resultierenden Reaktionsgemisches mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie der Gaschromatographie (GC) bestimmt. Die CH_2OH -Gruppe von HEMA liefert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Triplet bei 3.74 ppm, während sich diejenige des GMA als zwei Doppeldupletts bei 3.57 und 3.54 ppm zeigt. Somit lassen sich die beiden Monomere eindeutig voneinander unterscheiden und durch Integration und Vergleich der genannten Signale kann ihr Verhältnis berechnet werden. In **Abb. 22** ist der entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Ausschnitt einer HEMA/GMA-Mischung mit ca. 50 vol% HEMA dargestellt. Durch den Vergleich der beiden gezeigten Integrale ergibt sich das Stoffmengenverhältnis des Gemisches zu 58% HEMA und 42% GMA.

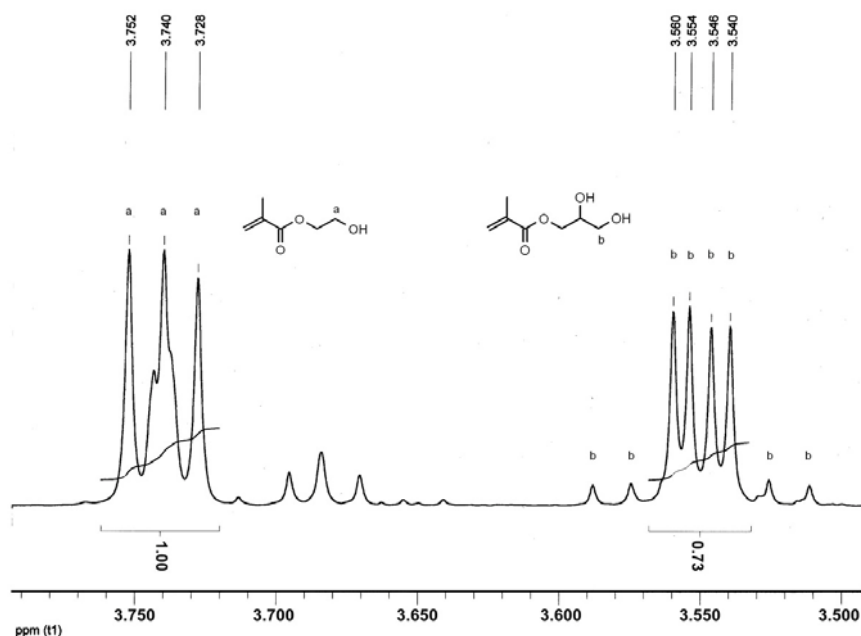


Abb. 22: Ausschnitt aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) einer HEMA/GMA-Mischung

Im Gaschromatogramm ergeben die beiden Methacrylate ebenfalls zwei eindeutig voneinander unterscheidbare Signale, die durch Integration direkt die Zusammensetzung des Gemisches in % wiedergeben. Die verwendeten Monomere müssen hierbei sehr sauber sein, da zusätzliche Peaks im Spektrum die Ergebnisse verfälschen können. Die IR-Spektroskopie erwies sich an dieser Stelle als nicht geeignet, da sich hier die spezifischen Signale für HEMA und GMA überlagern; eine Bestimmung des Mengenverhältnisses der Komponenten ist dadurch nicht möglich.

Anhand der ermittelten Werte wurden die Zusammensetzungen der jeweils gebildeten Polymere berechnet und in Copolymerisationsdiagrammen zusammengetragen (s. **Abb. 23** und **24**). Darin wird jeweils der Anteil eines Monomers im Ausgangsgemisch gegen seinen Anteil im resultierenden Polymer aufgetragen.

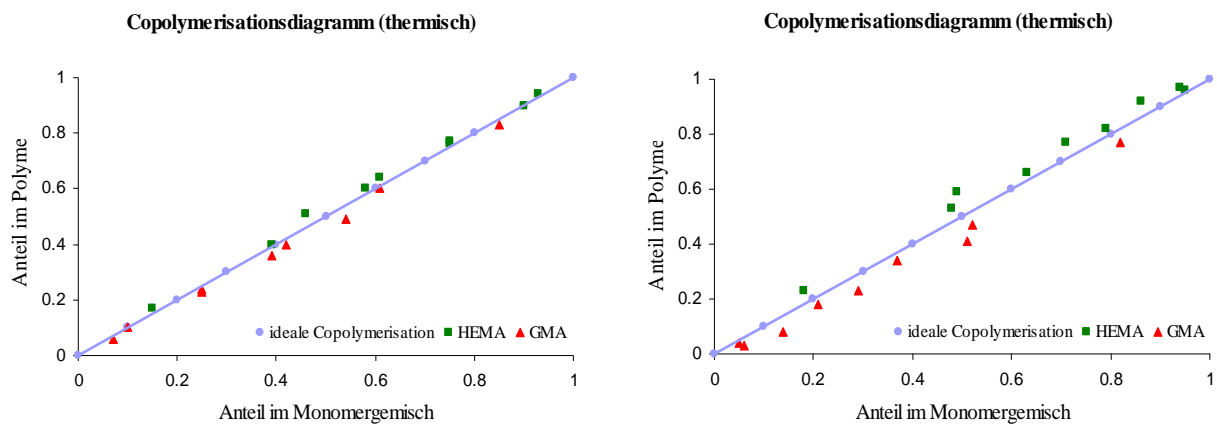


Abb. 23: Copolymerisationsdiagramme der thermischen Polymerisation von HEMA mit GMA;
links: Werte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie; **rechts:** Werte laut Gaschromatographie

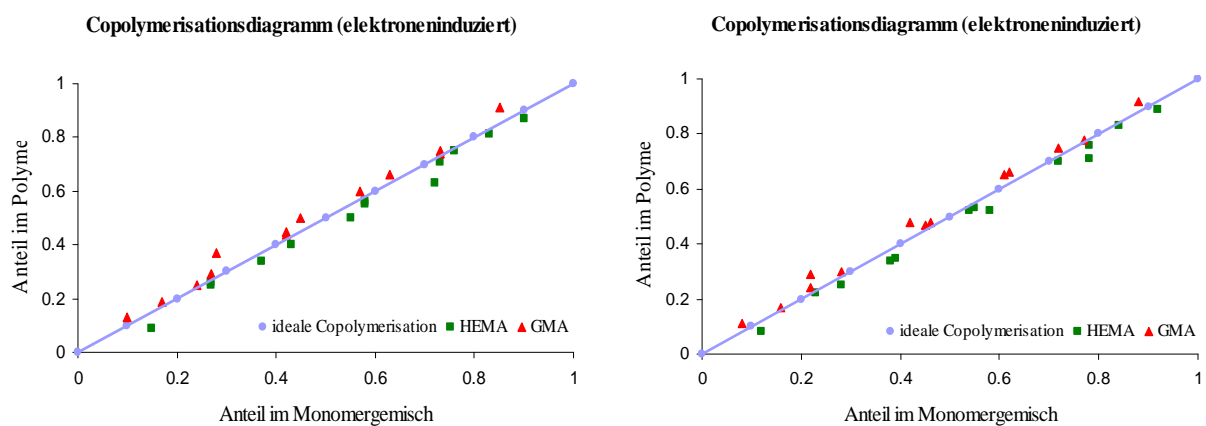


Abb. 24: Copolymerisationsdiagramme der elektroneninduzierten Polymerisation von HEMA mit GMA;
links: Werte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie; **rechts:** Werte laut Gaschromatographie

Ein ideales Copolymerisationsverhalten zeichnet sich durch den statistischen Einbau der Monomere entsprechend ihrer Konzentrationen aus. Die R -Parameter der Komponenten sind dann gleich groß und betragen beide 1. Im Fall der Copolymerisation von HEMA mit GMA weichen die Ergebnisse bei beiden Initiierungsarten etwas vom idealen Verhalten ab. Während der thermischen Polymerisation zeigt sich bei allen Anfangskonzentrationen ein leicht bevorzugter Einbau von HEMA, was einen Polymeraufbau mit längeren HEMA-Blöcken zur Folge hat ($r_{\text{HEMA}} > 1$; $r_{\text{GMA}} < 1$). Die elektroneninduzierte Variante liefert dagegen stets Polymere mit etwas erhöhtem GMA-Anteil ($r_{\text{HEMA}} < 1$; $r_{\text{GMA}} > 1$). Zur genaueren Bestimmung der R -Parameter gibt es mehrere Strategien, die alle auf einer Linearisierung der allgemeinen Copolymerisationsgleichung (**Gl. 1**) basieren.²⁵

$$d[\text{GMA}]/d[\text{HEMA}] = (1+r_{\text{GMA}} [\text{GMA}]/[\text{HEMA}])/(1+r_{\text{HEMA}} [\text{HEMA}]/[\text{GMA}]) \quad (\text{Gl. 1})$$

[GMA] = Konz. GMA

[HEMA] = Konz. HEMA,

r = R -Parameter

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Auswertung der Daten nach *Fineman und Ross*.²⁹ Dabei wird die Copolymerisationsgleichung (**Gl. 1**) so umgeformt, dass die beiden R -Parameter Steigung und Achsenabschnitt einer Geraden zuzuordnen sind. Da im Allgemeinen die Steigung genauer zu bestimmen ist als der Achsenabschnitt, werden für die graphische Auswertung zwei Geradengleichungen (**Gl. 2** und **Gl. 3**) verwendet, die die gesuchten R -Parameter jeweils als Steigung wiedergeben.

$$[(M_{\text{H}} m_{\text{G}})/(M_{\text{G}} m_{\text{H}})] (m_{\text{H}}/m_{\text{G}} - 1) = r_{\text{HEMA}} (M_{\text{H}}^2 m_{\text{G}} / M_{\text{G}}^2 m_{\text{H}}) - r_{\text{GMA}} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$(m_{\text{H}}/m_{\text{G}} - 1) (M_{\text{G}}/M_{\text{H}}) = r_{\text{GMA}} [(m_{\text{H}} M_{\text{G}}^2)/(m_{\text{G}} M_{\text{H}}^2)] + r_{\text{HEMA}} \quad (\text{Gl. 3})$$

M_{H} = HEMA-Anteil im Monomergemisch

M_{G} = GMA-Anteil im Monomergemisch

m_{H} = HEMA-Anteil im Polymer

m_{G} = GMA-Anteil im Polymer

Trägt man nun $[(M_H m_G)/(M_G m_H)] (m_H/m_G - 1)$ gegen $(M_H^2 m_G / M_G^2 m_H)$ bzw. $(m_H/m_G - 1)$ (M_G/M_H) gegen $(m_H M_G^2)/(m_G M_H^2)$ auf und verwendet dafür sowohl die mittels $^1\text{H-NMR}$ - als auch die mittels GC-Analysen erhaltenen Werte, ergeben sich insgesamt acht Geraden (s. **Abb. 25**).

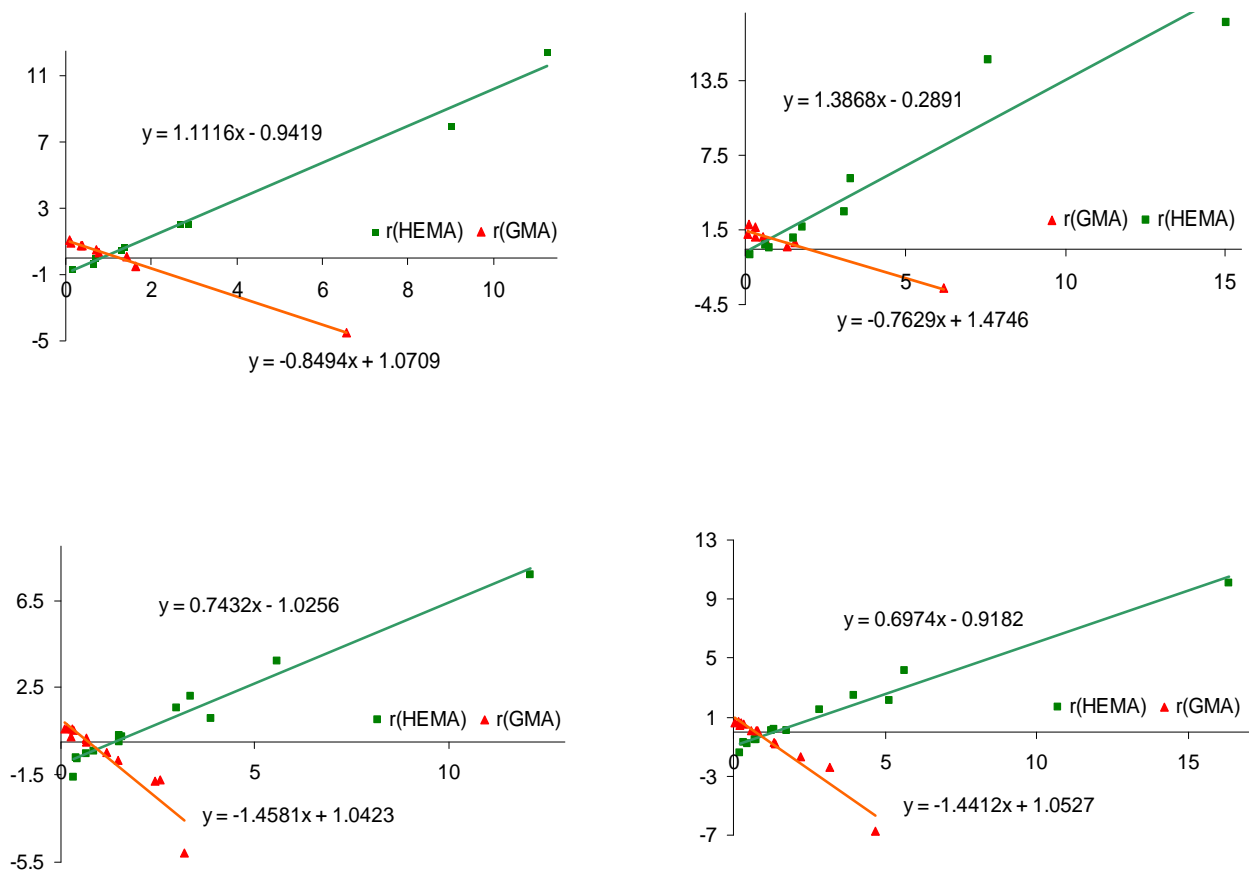


Abb. 25: Graphische Ermittlung der R -Parameter nach Fineman und Ross: **oben links:** thermisch, NMR-Daten; **oben rechts:** thermisch, GC-Daten; **unten links:** elektroneninduziert, NMR-Daten; **unten rechts:** elektroneninduziert, GC-Daten

Eine Übersicht der Steigungen der Ausgleichsgeraden ist in **Tab. 4** aufgeführt. Fasst man die Ergebnisse aus beiden Messmethoden ($^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analyse) zusammen, berechnen sich die Copolymerisationsparameter der beiden Monomere HEMA und GMA zu 1.25 und 0.81 für die thermische Polymerisation bzw. zu 0.72 und 1.45 für die elektroneninduzierte Variante.

	r_{HEMA}	r_{GMA}
thermische Polymerisation	1.11 (NMR), 1.39 (GC)	0.85 (NMR), 0.76 (GC)
elektroneninduzierte Polymerisation	0.74 (NMR), 0.70 (GC)	1.46 (NMR), 1.44 (GC)

Tab. 4: r -Parameter von HEMA und GMA

Die unterschiedlichen Einbauverhältnisse der Monomere je nach Initiierung der Reaktion können auf unterschiedliche Polymerisationsmechanismen hinweisen. Dass die mit AIBN gestartete Polymerisation von Methacrylaten nach einem klassischen Radikalkettenmechanismus verläuft, kann als gesichert angenommen werden. Doch während der elektronenstrahlinduzierten Festigung der beiden untersuchten Monomere sind zusätzlich alternative Prozesse denkbar. Untersuchungen ähnlicher Systeme mittels Elektronenpuls-Radiolyse mit optischer Detektion belegen, dass Elektronenstrahlen neben solvatisierten Elektronen eine Reihe von Anionen, Kationen, freien Radikalen sowie Molekülen in angeregtem Zustand erzeugen können.³⁰ Diese Vielfalt an reaktiven Spezies bewirkt im Fall von HEMA und GMA offenbar die Bildung hochvernetzter Makromoleküle, wobei auch Pfropfcopolymer-ähnliche Strukturen denkbar sind. Die Tatsache, dass sämtliche im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere und Copolymere unlöslich sind, stützt die Annahme, dass es sich um einen komplexen Reaktionsverlauf handelt, der in einem stark vernetzten Polymer resultiert. Eine GPC-Analyse anpolymerisierter, in Dimethylacetamid gelöster Proben ergab zudem sehr breite Polydispersitäten von 19-20, was eindeutig gegen ein definiertes Kettenwachstum spricht. Unter kontrollierten Bedingungen synthetisiertes polyHEMA bzw. polyGMA (anionisch oder kontrolliert radikalisch mittels ATRP) liefert stets lineare, lösliche Polymere mit engen Polydispersitäten.³¹

3.2.4. Festigung von Originalfragmenten

Die neu entwickelte Festigerformulierung aus 37% HEMA, 37% GMA, 6% GDMA und 20% Wasser, die in den Vorversuchen die aussichtsreichsten Ergebnisse lieferte, wurde im nächsten Schritt für die Konservierung originaler farbgefasster Fragmente eingesetzt. Aufgrund organisatorischer Schwierigkeiten im Terrakottamuseum in Lintong standen lediglich drei Originale für Festigungsversuche während dieser Arbeiten zur Verfügung. Diese wurden im Juli 2007 in Grube 2 der Grabanlage freigelegt und im September desselben Jahres in China gefestigt. Alle drei Originalfragmente wurden zunächst in einer Klimakammer mit angebrachtem Mikroskop bei ca. 90% Luftfeuchte gereinigt, dann dokumentiert und fotografiert. Es folgten drei mit Kompressen durchgeführte Tränkungsschritte, die ebenfalls in der Klimakammer durchgeführt wurden. Das Fragment F002/07 mit besonders empfindlicher Pigmentschicht wurde von der Unterseite getränkt, wobei das Fragment in ein Becherglas mit Festigerlösung gestellt wurde. Nach der Tränkung wurden die Fragmente in geschlossenen, wasserdichten Gebinden in die Elektronenstrahlanlage transportiert und dort mit einer Dosis von 40 kGy bestrahlt. Die Farbfassungen waren nach der Prozedur fest und die Oberfläche blieb matt.

Fragment	Ausgrabung	Lack und Pigmente	Festiger	Bestrahlung	Ergebnis
F001/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 6.5x3.0x1.0cm	relativ gut erhalten grün	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt
F002/07*	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 8.3x4.5x3.1cm	relativ gut erhalten weiß, etwas pink	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt, Glanzstellen wegen Nachsprühen
F003/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 7.0x7.3x5.3cm	relativ gut erhalten rot, hellblau	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt

Tab. 5: Festigungsdaten der drei Originalfragmente;

* Dieses Fragment wurde von der Unterseite getränkt, ohne Kompressen

Eine erneute Dokumentation der gefestigten Fragmente nach drei Stunden bzw. nach 15 Monaten Lagerung im Museum zeigte keinerlei negative Veränderungen. Die Farbfassungen waren weiterhin fixiert und es wurden keine Glanzstellen beobachtet.

Die Originalfragmente vor der Behandlung:

F001/07
6.5 x 3.0 x 1.0cm



F002/07
8.3 x 4.5 x 3.1cm



F003/07
7.0 x 7.3 x 5.3cm



Die Originalfragmente 3 Stunden nach der Bestrahlung:

F001/07
6.5 x 3.0 x 1.0cm



F002/07
8.3 x 4.5 x 3.1cm



F003/07
7.0 x 7.3 x 5.3cm



Die Originalfragmente 15 Monate nach der Bestrahlung:

F001/07
6.5 x 3.0 x 1.0cm



F002/07
8.3 x 4.5 x 3.1cm



F003/07
7.0 x 7.3 x 5.3cm



-
- ²² R. Deschenaux, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2299-2302.
- ²³ Datenblätter der Hersteller Acros Organics, Degussa (bzw. Evonik) und Merck.
- ²⁴ Dr. U. Gohs, IPF Dresden, persönliche Mitteilung.
- ²⁵ R. Skelton, F. Dubois, R. Zenobi, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1707-1710.
- ²⁶ F. Garcia, J.L. De La Pena, J.J. Delgado, N. Garcia, J. Guzman, E. Riande, P. Calle, *Journ. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 1843-1853.
- ²⁷ Benz Research and Development Corporation, Informationsblatt.
- ²⁸ Martin Brahm, *Polymerchemie kompakt*, S. Hirzel Verlag Stuttgart Leipzig, **2005**.
- ²⁹ M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci* **1950**, *5*, 259.
- ³⁰ a) W. Knolle, R. Mehnert, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1995**, *105*, 154-158. b) R. Dabestani, I. N. Ivanov, in: *Proceedings of 46th International SAMPE Symposium and Exhibition – Society of Advanced Materials and Process Engineering Series*, **2001**, *46*, 2075.
- ³¹ a) Hongmin Zhang, E. Ruckenstein, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4738-4744. b) M. Save, J. V. M. Weaver, S. P. Armes, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1152-1159.

4. CHEMOSENSOREN

4.1 Strategie

4.1.1 Allgemeines

Chemosensoren sind Anordnungen, die chemische Substanzen erkennen und Informationen über ihre Identität und Konzentration in ein analytisch nutzbares Signal umwandeln. Je nach Funktionsweise werden Chemosensoren in optische, elektrochemische, elektrische, massenempfindliche, magnetische und thermometrische Sensoren unterteilt. Sie bestehen im Prinzip aus zwei kovalent verbundenen Einheiten, dem Rezeptor und der Signaleinheit. Der Rezeptor dient als chemisches Erkennungssystem. Sobald er mit einem passenden Analyten in Wechselwirkung tritt, ändern sich seine eigenen physikalischen oder chemischen Eigenschaften. Diese Veränderung beeinflusst dann direkt oder indirekt die Eigenschaften der Signaleinheit, was sich mit einer geeigneten analytischen Methode nachweisen lässt. Dabei sollte das gemessene Signal spezifisch für den Analyten sein und die Signalintensität proportional zur Analyt-Konzentration detektierbar sein.³²

Eine Erkennung durch die Rezeptoreinheit kann auf vielerlei Weise geschehen. Chemische Reaktionen, Redoxprozesse und insbesondere Komplezierungen von speziellen Ionen sind die häufigsten Möglichkeiten hierfür. In einem funktionsfähigen Chemosensor muss der Erkennungsvorgang durch den Rezeptor möglichst selektiv und reversibel ablaufen und die Information sollte effektiv an die Signaleinheit übertragen werden. Potentiell geeignetes Rezeptormaterial bieten unter anderem Polymere, Enzyme, Calixarene, Cryptanden, und Kronenether.³² Die letztgenannten bilden dabei einen sehr guten Kompromiss zwischen Selektivität und Reversibilität. Durch geeignete Variation der Ringgröße und der Art der Kronenether können diese eine Reihe von unterschiedlichen Ionen spezifisch komplexieren und bleiben trotzdem regenerierbar. Enzyme und Cryptanden enthalten zwar ebenfalls sehr spezifische Hohlräume, die Geschwindigkeit der Komplexierung und Dekomplexierung ist jedoch zu gering, um in Chemosensoren Anwendung zu finden. Polymere und Calixarene dagegen weisen keine sehr hohe Selektivität für ausgewählte Gäste auf. Aus den genannten Gründen wurden Kronenether als Rezeptoreinheit für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chemosensoren ausgewählt.

4.1.2 Kronenether als Rezeptoreinheit

Es existiert eine große Vielfalt an Kronenethern, die sich jeweils in ihrer Ringgröße und der Art der eingebauten Heteroatome unterscheiden. Ursprünglich umfasste diese Substanzklasse lediglich klassische cyclische Ether, doch mittlerweile werden auch Stickstoff-, Schwefel- und andere heterosubstituierte Systeme in diese Kategorie klassifiziert. Zur Detektion von Quecksilber und Kupfer sind nach dem HSAB-System als weich anzusehende Heteroatome sogar von Vorteil, da sie eine wesentlich höhere Affinität zu den weichen Metallkationen zeigen. Zudem haben derartige gemischte Kronenether den Vorteil, dass sie leichter zu reinigen sind als klassische sauerstoffhaltige Systeme. Eine optimale Ringgröße des Ethers zur Detektion von Quecksilber und/oder Kupfer kann nicht exakt definiert werden, der Bereich von 12 bis 16 Atomen ist gut geeignet. Für die vorliegende Arbeit wurden drei Varianten von gemischten Kronenethern mit einer Ringgröße von je 12 Atomen ausgewählt. **Abb. 27** zeigt diese Verbindungen und ihre Synthesewege.

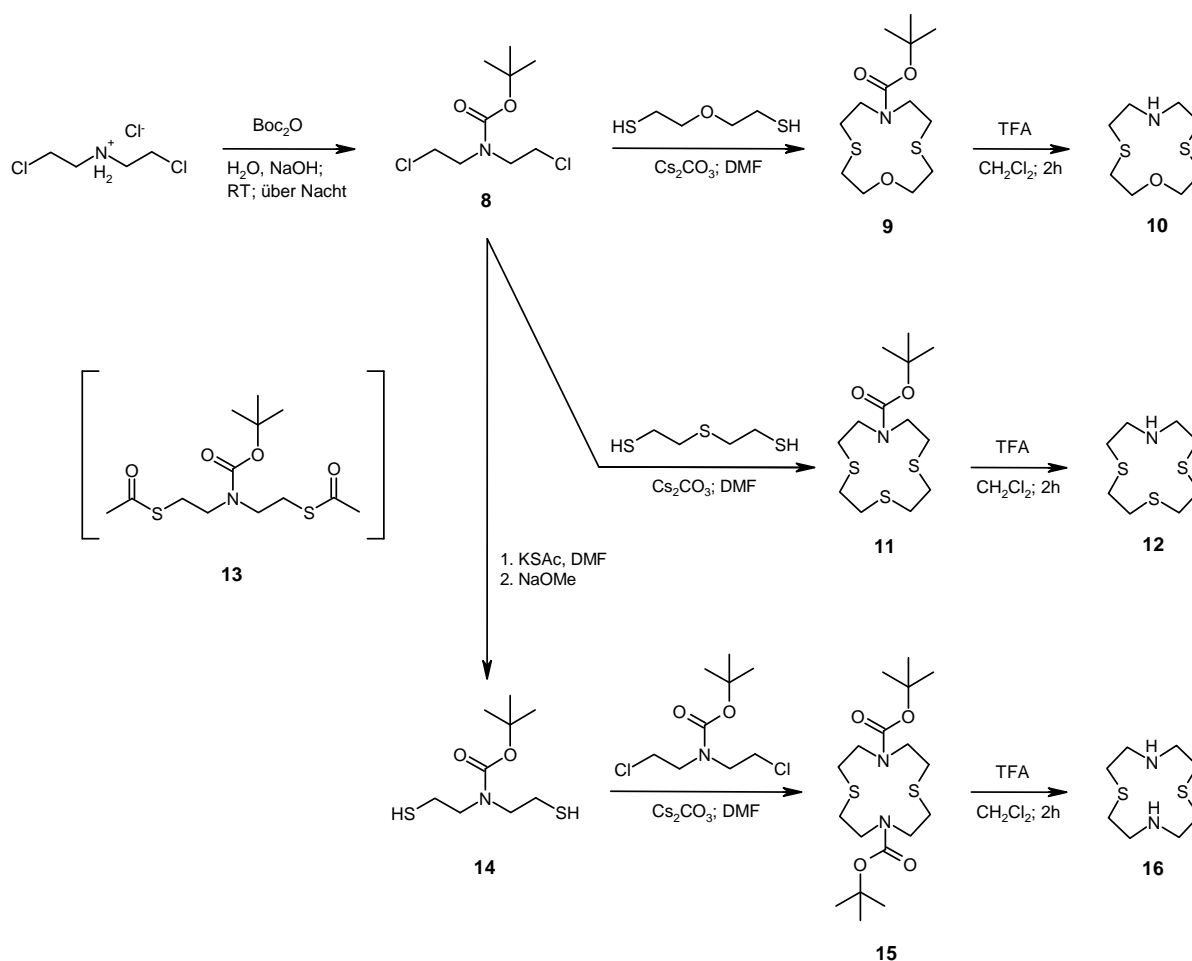


Abb. 27: Synthese ausgewählter gemischter Kronenether

Die Synthese geht in allen drei Fällen von Bis(2-chloroethyl)amin-hydrochlorid aus, das zunächst mit einer Boc-Schutzgruppe versehen wird. Das geschützte Amin **8** wird im nächsten Schritt in einer Ringschlussreaktion mit einem entsprechenden Dithiol umgesetzt. Reine Sauerstoffkronenether könnten an dieser Stelle mit einer einfachen Base wie Natronlauge in Ethanol in guter Ausbeute erhalten werden. Doch ein Dithiol weist eine wesentlich schwächere Affinität zu Alkalimetallionen auf als ein Diol, was die Anwendung der Reaktionsbedingungen auf Schwefel-haltige Kronenether uneffektiv macht. 1980 wurde von *Buter* und *Kellog* eine verbesserte Synthese für Thiokronenether beschrieben, die auch in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde.³³ Hierbei wird der Ringschluss zwischen dem Dichlorid und dem Dithiol von Cäsiumcarbonat in DMF vermittelt. Die Umsetzung wird bei extrem hoher Verdünnung und sehr langen Reaktionszeiten durchgeführt. Vermutlich bilden die Cäsiumionen schwache Ionenpaare mit den Thiolatgruppen aus und erhöhen dadurch die Nucleophilie der Schwefelatome. Die Methode erlaubt die Synthese von Schwefel-haltigen Kronenethern mit Ausbeuten von 40-50 %. Dem Cyclisierungsschritt folgt eine Entfernung der Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure. Die dadurch entstehende freie Aminofunktion bildet einen Angriffspunkt für eine spätere Kopplung an eine geeignete Signaleinheit. Während die ersten beiden Kronenether im Syntheschema (**Abb. 27**), 1-Aza-4,10-dithia-7-oxacyclododekan ([12]anNS₂O, **10**) und 1-Aza-4,10,7-trithiacyclododekan ([12]anNS₃, **12**), in der Literatur bereits bekannt sind und zur selektiven Komplexierung von Kupferionen verwendet wurden³⁴, wird die Synthese des zweifach funktionalisierten Kronenethers 1,7-Diaza-4,10-dithiacyclododekan ([12]anN₂S₂, **16**) in dieser Arbeit erstmals in Angriff genommen. Das Produkt soll über beide freien Aminogruppen je an eine Sensoreinheit gebunden werden. Auf diesem Wege lässt sich eventuell das Signal, welches durch ein gebundenes Metallkation hervorgerufen wird, verstärken.

Zusätzlich zu den drei hergestellten gemischten Kronenethern wurde 1-Aza-18-Krone-6 als rein sauerstoffhaltiger Kronenether kommerziell erworben und als Probesubstanz für spätere Kopplungsreaktionen eingesetzt. Die Substanz weist zwar einen größeren Ring auf als die übrigen verwendeten Kronenether, doch für Probezwecke ist lediglich eine ähnlich reaktive Aminofunktion von Bedeutung. Interessant dabei ist auch, ob durch die unterschiedlichen Heteroatome ein Trend in der Nucleophilie der Kronenether erkennbar sein wird.

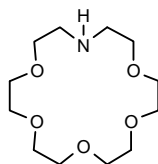


Abb. 28: 1-Aza-18-Krone-6

4.1.3 Perylenfarbstoffe als Signaleinheit

Perylene sind seit dem Jahr 1913 bekannt und haben aufgrund ihrer Farbbrillanz zunächst als stabile rote Pigmente Anwendung gefunden.³⁵ Durch das erfolgreiche Einführen von verzweigten Kohlenstoffketten in das Perylengrundgerüst gelang es, auch lösliche Perylenfarbstoffe zu gewinnen (s. Verbindung **17**, **Abb. 29**).³⁶ Diese zeichnen sich sowohl durch eine hohe chemische und thermische Stabilität als auch durch eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100% aus. Sie sind zudem äußerst lichtecht und nicht toxisch. Eine große Vielfalt unterschiedlich substituierter Perylenfarbstoffe ist experimentell leicht zugänglich und bietet zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. Fluoreszenzmarker in der medizinischen Diagnostik oder Lichtsammelsysteme für definierte Wellenlängenbereiche in der Solarzellenforschung.³⁷ Die genannten Eigenschaften machen Perylenfarbstoffe ebenfalls zu geeigneten Ausgangsverbindungen für die Chemosensorsynthese im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Um eine Anbindung der Perylenbausteine an die bereits beschriebenen Kronenether zu ermöglichen, müssen die Farbstoffe mit funktionellen Gruppen ausgestattet werden, die gut mit einer sekundären Aminofunktion reagieren. Hierzu wurden Bromide ausgewählt, da sie unter relativ milden Bedingungen S_N2 -Reaktionen eingehen und die gewünschten Chemosensoren liefern sollten. **Abb. 29** zeigt eine Übersicht der ausgewählten Ausgangsbromide sowie ihrer Synthesen.

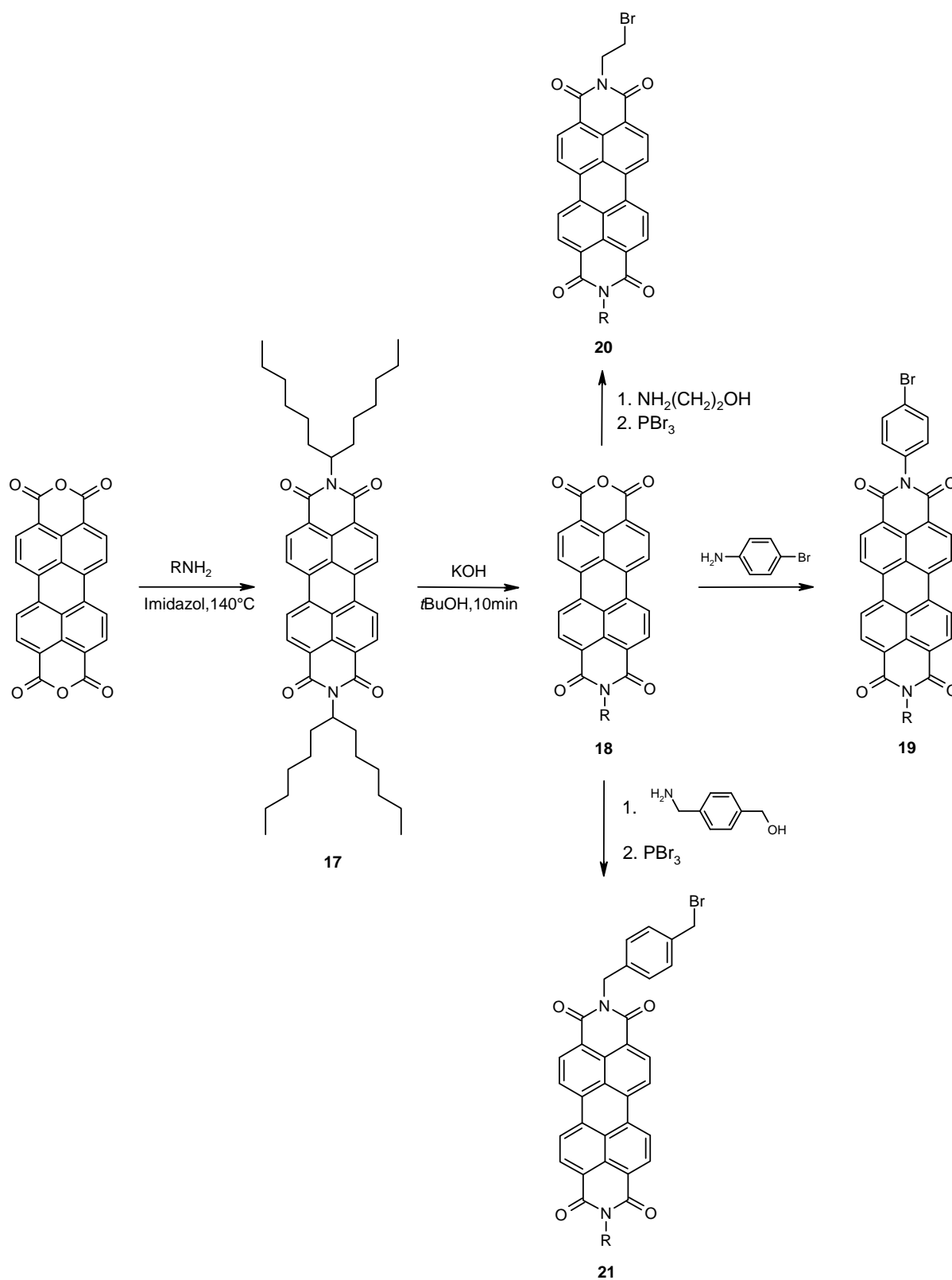


Abb. 29: Ausgewählte Brom-substituierte Perylene für Chemosensorsynthesen; $\text{R} = \text{CH}[(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2$

Die synthetisierten Brom-substituierten Perylenfarbstoffe **19**, **20** und **21** sollen im nächsten Schritt in Substitutionsreaktionen mit den Kronenethern verbunden werden. Durch Variation

der verwendeten Reagenzien, Lösungsmittel, Reaktionszeiten und Temperaturen sollen entsprechende optimale Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Da die Herstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**18**, im folgenden nur noch als MIMA bezeichnet) relativ zeitaufwendig ist,³⁸ ist die Verwendung eines analogen Naphtalinderivats als Ausgangssubstanz für Vorversuche sinnvoll. Im Fall des Bromethylderivats **22** ist eine entsprechende Probesubstanz einfach und in exzellenter Ausbeute aus 1,8-Naphtalinanhydrid darstellbar.³⁹ **Abb. 30** zeigt die Verbindung und die entsprechenden Zielmoleküle nach einer Kopplung mit den unterschiedlichen Kronenethern.

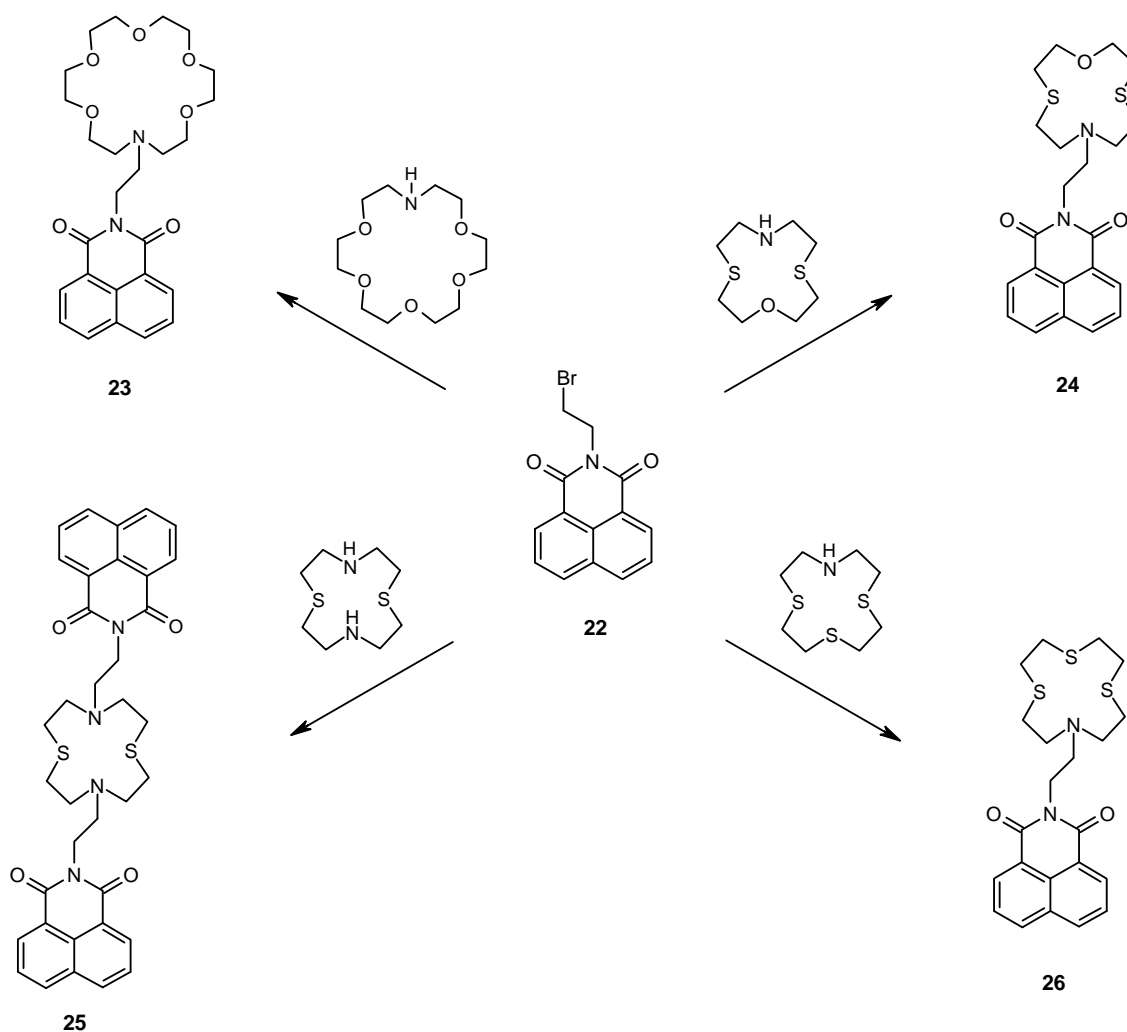


Abb. 30: Geplante Probeansätze zur Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen

Bei diesen Umsetzungen handelt es sich jeweils um klassische S_N2 -Reaktionen, in denen der Kronenether als Nucleophil und das Bromid als Abgangsgruppe fungiert. Hierbei erscheint der Einsatz von Kaliumcarbonat in DMF als sinnvoll. Analoges gilt auch für entsprechende

Umsetzungen mit dem Perylenfarbstoff **21**, wobei hier das Bromid in Benzylstellung eine nochmals bessere Abgangsgruppe bilden sollte. Einen anderen Reaktionstyp stellt die Kopplung des Perylenfarbstoffs **19** an Kronenether dar. Hier liegt eine nucleophile aromatische Substitution vor, die modifizierte Reaktionsbedingungen erfordert. Eine sehr starke Base wie *tert.*-Butyllithium oder Kalium-*tert.*-Butylat in Toluol bei Anwesenheit eines Katalysators sollte hier den Aufbau der Zielstruktur erlauben.

Zu den beschriebenen Kopplungsreaktionen zwischen Perylenfarbstoffen und Kronenethern soll eine viel versprechende Alternative erprobt werden, die durch eine geeignete Cyclisierungsreaktion am Farbstoff einen direkten Aufbau zum Chemosensor erlaubt. Hierzu sind in Anlehnung an die Literatur^{40,41} zwei Varianten denkbar, die sich in der Art und Größe des Spacers zwischen Signal- und Rezeptoreinheit unterscheiden. In beiden Fällen muss zunächst ein primäres Amin hergestellt werden, das zwei Hydroxyethylgruppen trägt und in MIMA (**18**) einkondensiert wird. Nach der anschließenden Chlorierung erhält man ein durch das Perylengerüst geschütztes Amin, das sich analog zum Cyclisierungsschritt der Kronenethersynthesen (s. **Abb. 27**) mit einem entsprechenden Dithiol direkt zum Chemosensor umsetzen lassen sollte. Eine der Synthesevarianten ist beispielhaft in **Abb. 31** dargestellt.

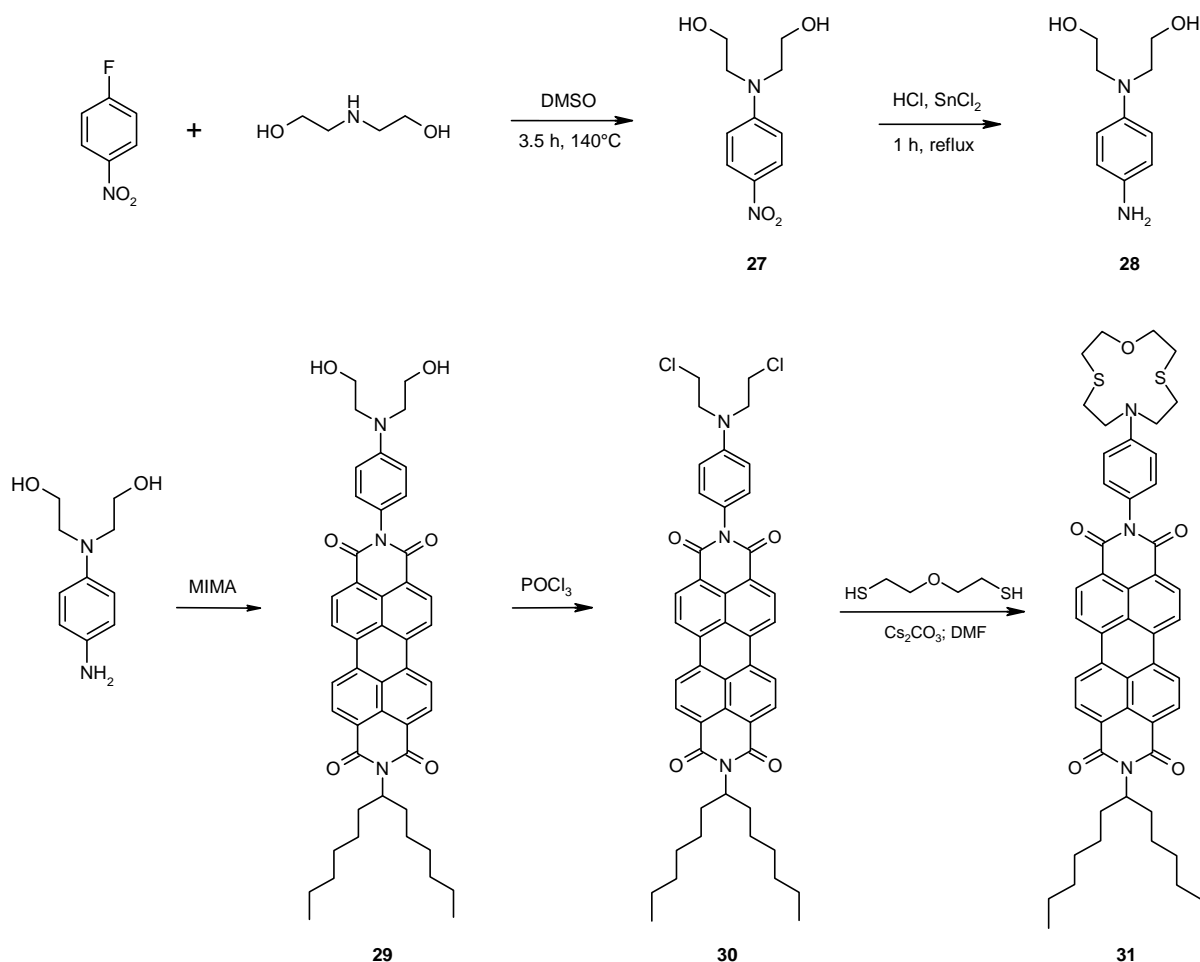


Abb. 31: Direkter Aufbau eines Chemosensors am Perylenfarbstoff

Hier ist die Rezeptoreinheit durch einen Benzolring von dem Perylengerüst getrennt. Bei der zweiten Variante wird durch die Reaktion von Ammoniumhydroxid und Natriumchlorat mit Diethanolamin ein Hydrazinderivat hergestellt, das anschließend in MIMA einkondensiert werden kann (s. **Abb. 32**). Die nächsten Schritte verlaufen analog zur ersten Variante. Der resultierende Chemosensor enthält diesmal statt eines Benzolringes lediglich eine *N,N*-Brücke als Spacer. Ein Nachteil dieses Syntheseweges ist die vermutlich geringe Stabilität des Intermediats **32**. Es ist experimentell zu zeigen, ob eine Weiterreaktion *in situ* in diesem Fall zum Erfolg führt.

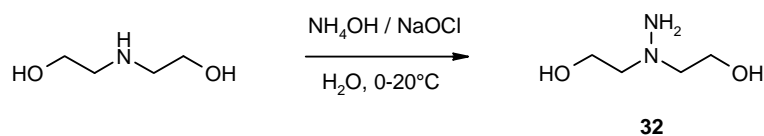


Abb. 32: „Aminvariante“ zum Einkondensieren in MIMA für eine anschließende Cyclisierung zum Chemosensor

-
- ³² G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- ³³ J. Buter, R.M. Kellog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 466.
- ³⁴ a) L.G.A. van de Water, F. ten Hoonte, W. L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 77-85. b) C. Caltagirone, A. Bencini, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, P. Mariani, U. Papke, L. Tei, G. Verani, *Dalton Trans.* **2003**, *5*, 901-909. c) M.W. Glenny, L.G.A. van de Water, J.M. Vere, A.J. Blake, C. Wilson, W.L. Driessen, J. Reedijk, M. Schröder, *Polyhedron* **2006**, *25(2)*, 599-612.
- ³⁵ a) M. Kardos, *Fortschritte der Teefarben*, Hrsg. P. Friedländer, *12*, 4935, Springer Verlag, Berlin, **1917**. b) M. Kardos, DRP 276357 (14.06.1913), **1913** [M. Kardos, *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 22317].
- ³⁶ a) H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748. b) H. Langhals, *Ger. Offen.*, DE 3016764 (30.4.1980), **1980**. c) A. Rademacher, S. Märkele, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- ³⁷ H. Langhals, Farbstoffe für Fluoreszenz-Solarkollektoren, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- ³⁸ a) S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230. b) H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- ³⁹ Sk. U. Hossain, S. Sengupta, S. Bhattacharya, *Bioorg. & Med. Chem.* **2005**, *13(20)*, 5750-5758.
- ⁴⁰ M. G. Ferlin, L. Dalla Via, O. M. Gia, *Bioorg. & Med. Chem.* **2004**, *12*, 771-777.
- ⁴¹ a) R. H. Wiley, G. Irick, K. White, *Journ. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 589-591. b) R. A. Rowe, L. F. Audrieth, *Journ. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 563-4.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Synthesen der Kronenether

Die Darstellung der beiden bereits bekannten gemischten Kronenether [12]anNS₂O (**10**) und [12]anNS₃ (**12**) erfolgte nach der jeweiligen Literaturvorschrift⁴² mit einer geringen Abweichung bei der ersten Stufe, der Einführung der Boc-Schutzgruppe in Bis(2-chloroethyl)amin-hydrochlorid. In der Literatur wird das resultierende geschützte Amin **8** ohne Reinigung weiter eingesetzt, doch in dieser Arbeit erwies sich nach einigen Ansätzen eine Säulenchromatographie über Diethylether/*n*-Pentan 1:1 als zwingend erforderlich, um Reste von Feuchtigkeit aus dem Rohprodukt zu entfernen. Das ¹H-NMR-Spektrum des ungereinigten Produktes zeigt deutlich die Anwesenheit von Wasser während das entsprechende Signal im Spektrum der gereinigten Substanz nicht mehr detektierbar ist. Feuchtigkeit stört erheblich die nachfolgende Ringschlussreaktion, die unter strikt inerten Bedingungen durchgeführt werden muss.

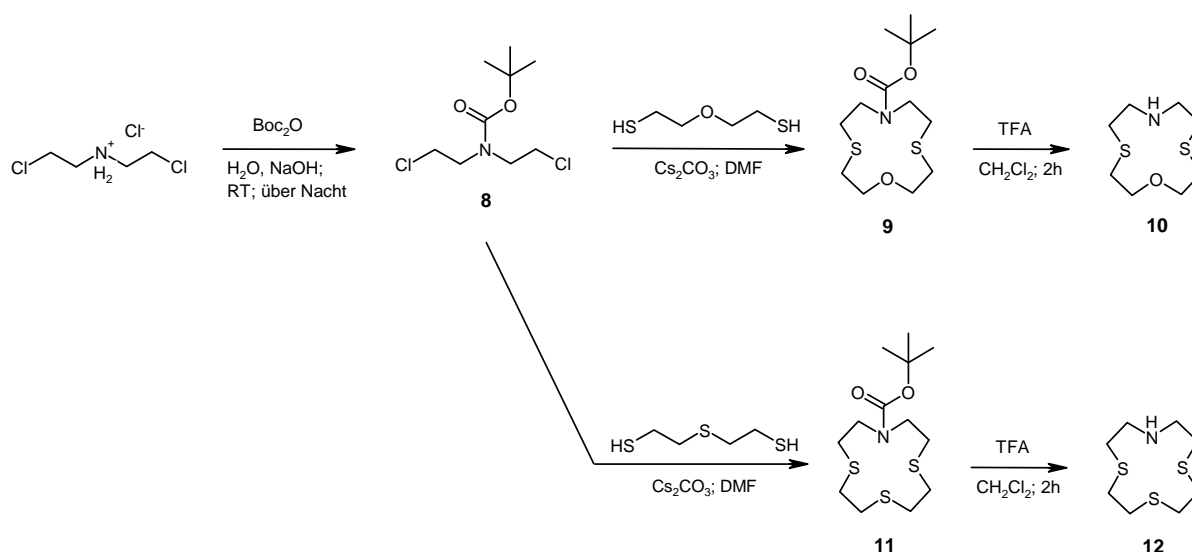


Abb. 33: Synthese der literaturbekannten Kronenether [12]anNS₂O und [12]anNS₃

Der geschützte Kronenether **10** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung als farbloses Öl in 45% Ausbeute erhalten. Hierbei lieferte das in der Literatur angegebene Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol 97.5/2.5 ein schlechteres Ergebnis und wurde daraufhin durch Diethylether/*n*-Pentan 1:1 ersetzt. Auf diese Weise wurde sowohl die Reinheit als auch die Ausbeute gesteigert. Die Kronenethervariante mit drei Schwefelatomen (**12**) konnte als farbloser Feststoff in 84% Ausbeute synthetisiert werden, was eine deutliche Steigerung gegenüber dem Literaturwert von 55% bedeutet. Vermutlich wurde dort die

Mutterlauge nach Umkristallisation aus Toluol direkt verworfen, während sie in dieser Arbeit einige Tage gelagert wurde, um nachträglich ausgefallenes, reines Produkt zu isolieren. Die nachfolgende Entfernung der Boc-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure gelang bei beiden Kronenethervariationen in sehr guten Ausbeuten von 81% und 99%. Alle Zwischen- sowie die beiden Endprodukte wurden in analysenreiner Form gewonnen.

Die ersten drei Stufen der Synthese des neuen zweifach funktionalisierten Kronenethers [12]anN₂S₂ (**16**) erfolgten ebenfalls literaturgemäß in sehr guten Ausbeuten.⁴³ Die ¹H-NMR-Spektren bestätigen hier zuverlässig die Vollständigkeit des 2. und 3. Reaktionsschrittes anhand des Singulets bei 2.32 ppm, welches der Thioacetylgruppe entspricht, die zunächst eingeführt und dann durch basische Hydrolyse entfernt wurde. Der anschließende Ringschluss wurde analog zu den vorherigen Umsetzungen mit Cäsiumcarbonat in trockenem Dimethylformamid durchgeführt, wobei die Dithiolkomponente sehr langsam zum Dichlorid getropft wurde. Das Rohprodukt, ein gelblicher, kristalliner Feststoff, ist sehr gut löslich in Chloroform, in *n*-Pentan hingegen unlöslich. Basierend auf dieser Beobachtung wurde als Reinigungsmethode eine erfolgreiche Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Pentan durchgeführt.

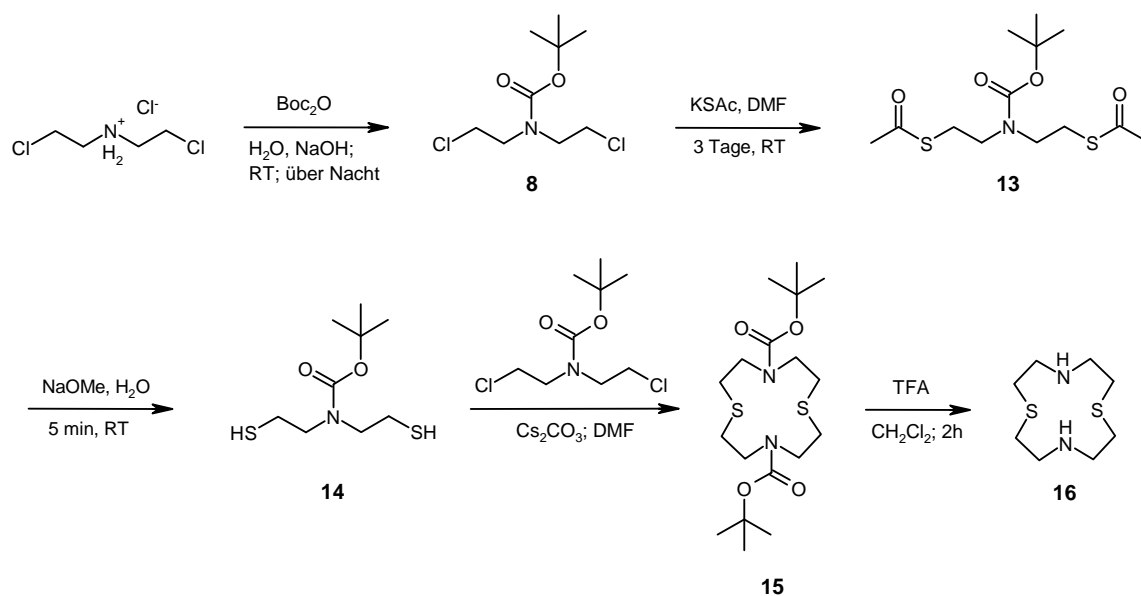


Abb. 34: Synthese des neuen Kronenethers [12]anN₂S₂

Der geschützte Kronenether **15** wurde analysenrein als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 205°C in 77% Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde das gewünschte Produkt anhand eines Multipletts bei 2.92 ppm identifiziert, welches den vier

Schwefel-benachbarten Methyleneinheiten zugeordnet werden kann. Die anschließende Entschützung lieferte schließlich den gewünschten Kronenether mit zwei freien Aminogruppen. Diese sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwar nicht direkt erkennbar, doch die vollständige Abwesenheit der *tert*-Butyl-Signale belegt den Erfolg der Reaktion.

4.2.2 Synthesen der Perylenvorstufen

Die Synthese von MIMA (**18**) wird seit vielen Jahren in der Arbeitsgruppe H. Langhals praktiziert⁴⁴ und verlief auch im Rahmen dieser Arbeit komplikationslos. Zunächst ist hierbei eine vierstufige Synthese von 1-Hexylheptylamin (**36**) erforderlich (s. **Abb. 31**). Man geht von 1-Hexylbromid aus, welches mit Cyanid zum Nitril **33** umgesetzt wird und im nächsten Schritt mittels einer Grignardreaktion weiter zum Keton **34**. Dieses wird anschließend mit Hydroxylamin-hydrochlorid zum entsprechenden Ketoxim **35** umgewandelt, welches schließlich zur Zielverbindung, dem freien Amin **36**, reduziert wird. Alle Verbindungen wurden in guten Ausbeuten erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert. Da die Substanzen im Detail bekannt sind, wurde auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet.

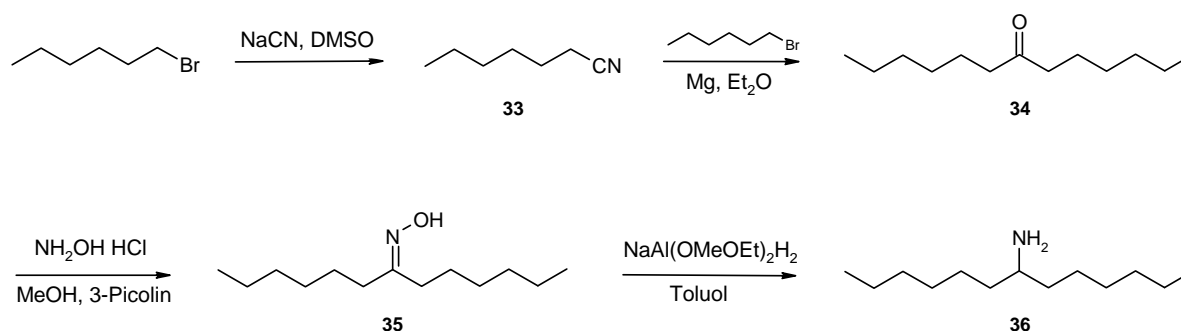


Abb. 35: Synthese von 1-Hexylheptylamin

Zwei Äquivalente des langkettigen Amins **36** wurden im nächsten Schritt in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) einkondensiert, wobei der stark fluoreszierende Farbstoff **17** (im Folgenden S-13 genannt) in sehr guter Ausbeute erhalten wurde (s. **Abb. 29**). Dieser Reaktionstyp wird in der Perylenchemie üblicherweise in geschmolzenem Imidazol bei 140-150°C durchgeführt, da auf diesem Wege die oftmals sehr unterschiedlichen Löslichkeiten der Edukte vereinbart werden können. Im letzten Schritt wurde S13 mit

Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol teilweise verseift, was zum gewünschten Produkt MIMA führte.

Ausgehend von MIMA ist der in Arylstellung Brom-substituierte Farbstoff **19** (s. **Abb. 29**) einstufig zugänglich. Hierzu wurde *para*-Bromanilin in Gegenwart katalytischer Mengen Zinkacetat, welches zur Aktivierung aromatischer Amine notwendig ist, unter Standardbedingungen in MIMA einkondensiert. Nach Säulenchromatographie über Chloroform/Ethanol 40:1 wurde der Farbstoff in 81% Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegen die zusätzlichen Signale des Benzolringes bei 7.70 ppm bzw. 7.25 ppm den Erfolg der Umsetzung.

Zur Herstellung des aliphatisch Brom-substituierten Farbstoffes **20** ist theoretisch ebenfalls eine einstufige Synthese aus MIMA durch Einkondensieren von (1-Bromethyl)amin denkbar. Doch in der Praxis erwies sich dieser Weg als nicht geeignet, da in der Imidazolschmelze Nebenreaktionen auftreten (Bildung von Aziridin) und das gewünschte Produkt nur in sehr geringer Ausbeute entsteht. Demgegenüber stellt der Umweg über einen entsprechenden Alkohol mit anschließender Bromierung (s. **Abb. 36**) eine bessere Alternative dar, da Alkoholgruppen erfahrungsgemäß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stören.

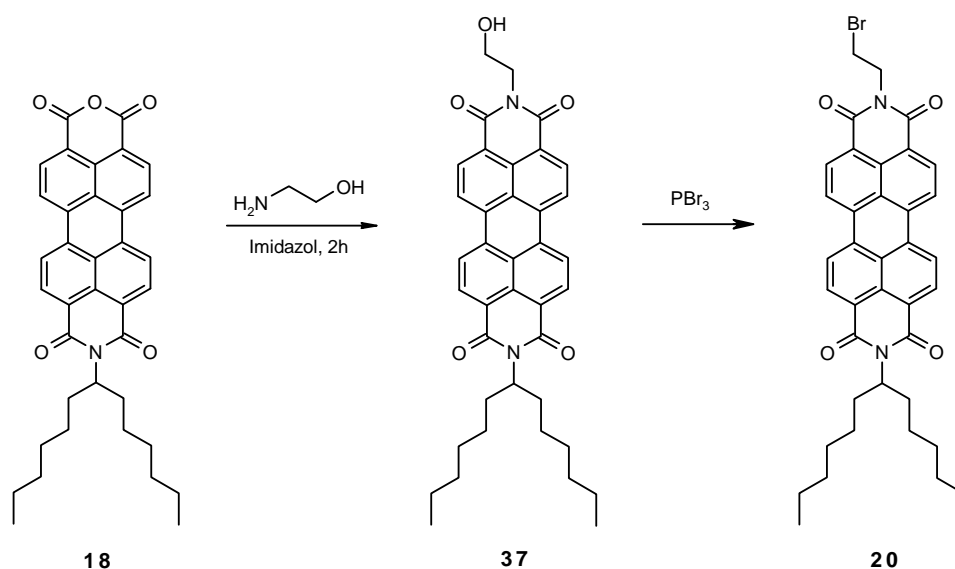


Abb. 36: Synthese des aliphatisch Brom-substituierten Farbstoffes **20**

Das Einkondensieren von Ethanolamin in MIMA mit anschließender Säulenchromatographie über Chloroform/Ethanol 20:1 lieferte den Alkohol **37** in 75% Ausbeute. Dünnschichtchromatographisch wurde zwar eine vollständige Umsetzung beobachtet, doch während der Aufreinigung traten aufgrund der hohen Aggregationstendenz der Substanz und der damit verbundenen relativ schlechten Löslichkeit Verluste auf. Das Produkt bildete auf der Chromatographiesäule keine definierte Bande aus und konnte ohne massive Einbußen in der Reinheit nicht vollständig eluiert werden. Der gereinigte Alkohol wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig identifiziert. Hier können die zwei für das Produkt charakteristischen Triplets bei 4.51 ppm und 4.04 ppm den beiden Methylenheiten der Ethanolgruppe zugeordnet werden, wobei das tiefer liegende Signal der Stickstoff-benachbarten Einheit entspricht. Die MALDI-TOF-Spektrometrie mit Anionendetektion stellt eine sinnvolle Ergänzung der Analytik dar. Das Molekülsignal ist hier mit hoher Intensität erkennbar und es werden darüber hinaus kaum weitere Signale detektiert, d.h. es tritt nahezu keine Fragmentierung auf. Als Matrix für die Proben wurde stets Anthracen verwendet. Im Vergleich zu EI-Massenspektren liefern die MALDI-Spektren wesentlich eindeutigere und leichter interpretierbare Ergebnisse.

Der nächste Schritt, die Bromierung, wurde in früheren Arbeiten mit Phosphortribromid in Chloroform durchgeführt,⁴⁵ doch die Ausbeuten dieser Synthese waren mit 10-20% stets gering. In der vorliegenden Arbeit wurde parallel zur herkömmlichen Variante eine weitere Strategie erprobt, die auf einer ähnlichen Bromierungsreaktion aus der Literatur beruht.⁴⁶ Im ersten Fall wurde der Alkohol in Chloroform gelöst und langsam bei 75°C mit Phosphortribromid versetzt. Alternativ wurde das Phosphortribromid bei Raumtemperatur zu einer Suspension des Eduktes in Ethylacetat getropft und die Mischung anschließend auf 75°C erwärmt. Beide Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Bereits nach einer halben Stunde zeigte sich bei der zweiten Variante eine nahezu vollständige Umsetzung des Eduktes während der erste Ansatz unverändert blieb. Dieser wurde noch ca. drei weitere Stunden gerührt, wobei der Umsatz etwas anstieg, eine vollständige Reaktion wie im Alternativansatz jedoch ausblieb. Erst eine Zugabe von Ethylacetat zur Chloroformlösung bewirkte schnell eine starke Umsatzerhöhung. Nach säulenchromatographischer Reinigung der Rohprodukte wurde das analysenreine Bromid **20** in 86% bzw. 87% Ausbeute erhalten und vollständig charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dokumentiert sich die neu eingeführte funktionelle Gruppe in dem Triplet bei 3.71 ppm. Der im Vergleich zum Sauerstoffatom elektropositivere Brom-Substituent bewirkt hier eine deutliche Verschiebung des benachbarten Methylensignals zu höherem Feld.

Die Steigerung der Ausbeute der Reaktion im Vergleich zu bisher durchgeführten Varianten ist enorm. Offensichtlich wird Phosphortribromid in Anwesenheit von Ethylacetat aktiviert. Um zu klären, ob das Reagens mit dem Lösungsmittel einen reaktiven Komplex, ähnlich einem Vilsmeierkomplex in DMF bildet, wurden ^1H -NMR-Spektren von vier Proben aufgenommen: PBr_3 mit Zusatz von Ethylacetat bzw. DMF sowie zwei Referenzen mit dem jeweiligen reinen Lösungsmittel (s. **Abb. 37** und **38**). Alle Messungen wurden in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Die Spektren der DMF-haltigen Proben zeigen bei Anwesenheit von PBr_3 eine deutliche Verschiebung der Lösungsmittelsignale zu tieferen Feldstärken, was die Bildung eines Vilsmeierkomplexes belegt. Das entsprechende Experiment mit Ethylacetat lässt hingegen keinen solchen Unterschied der Verschiebungen erkennen. Als Ergänzung wurden drei ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen (PBr_3 mit Zusatz von Ethylacetat bzw. DMF sowie das reine Bromid als Referenzmessung), die die gleichen Ergebnisse lieferten (s. **Abb. 39**). Lediglich bei Anwesenheit von DMF verschiebt sich das Signal von PBr_3 zu tieferem Feld. Die durchgeführten NMR-Versuche geben demnach keine Hinweise auf die Bildung eines Komplexes von Phosphortribromid mit Ethylacetat.

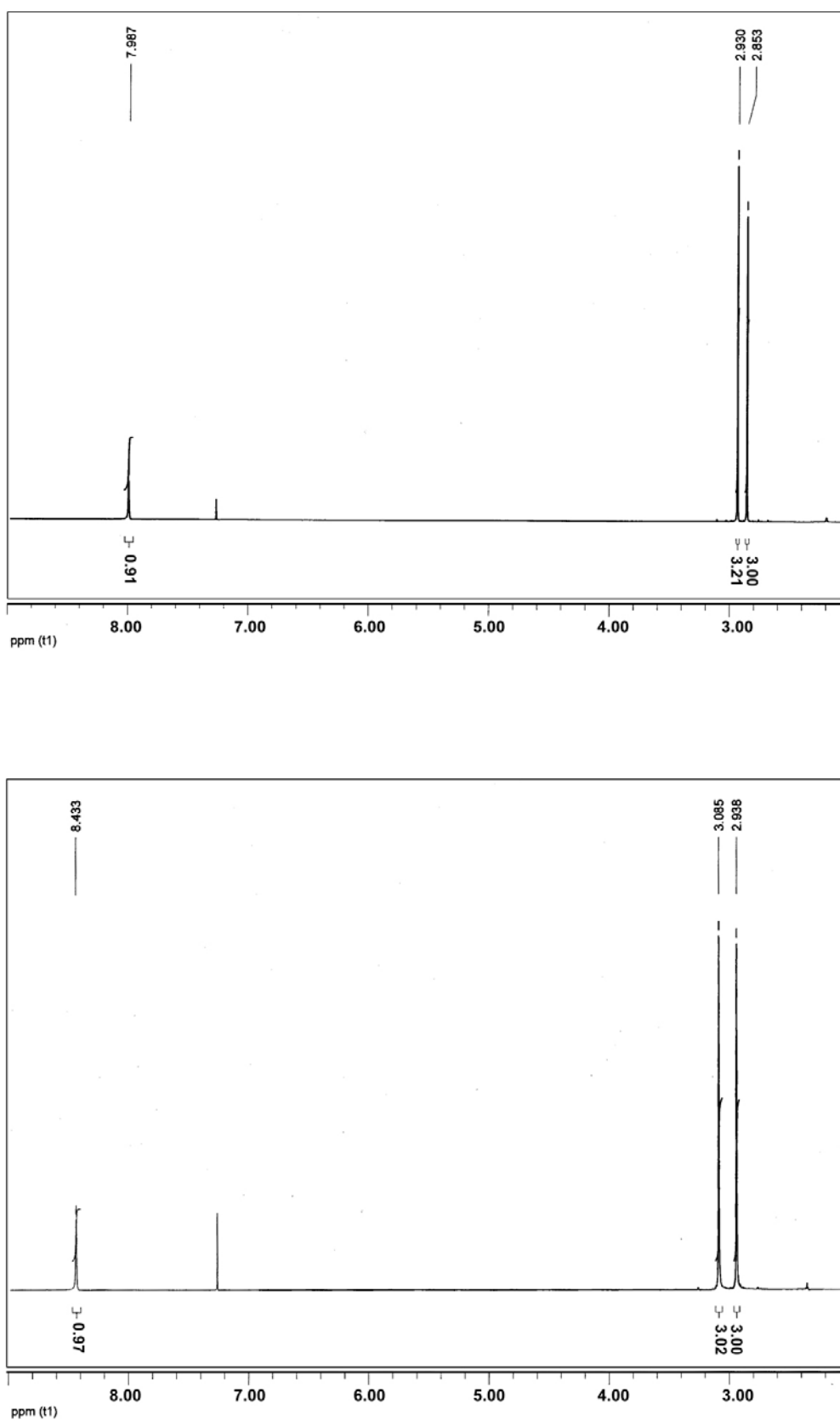


Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von reinem DMF (oben) und von DMF mit PBr_3 (unten)

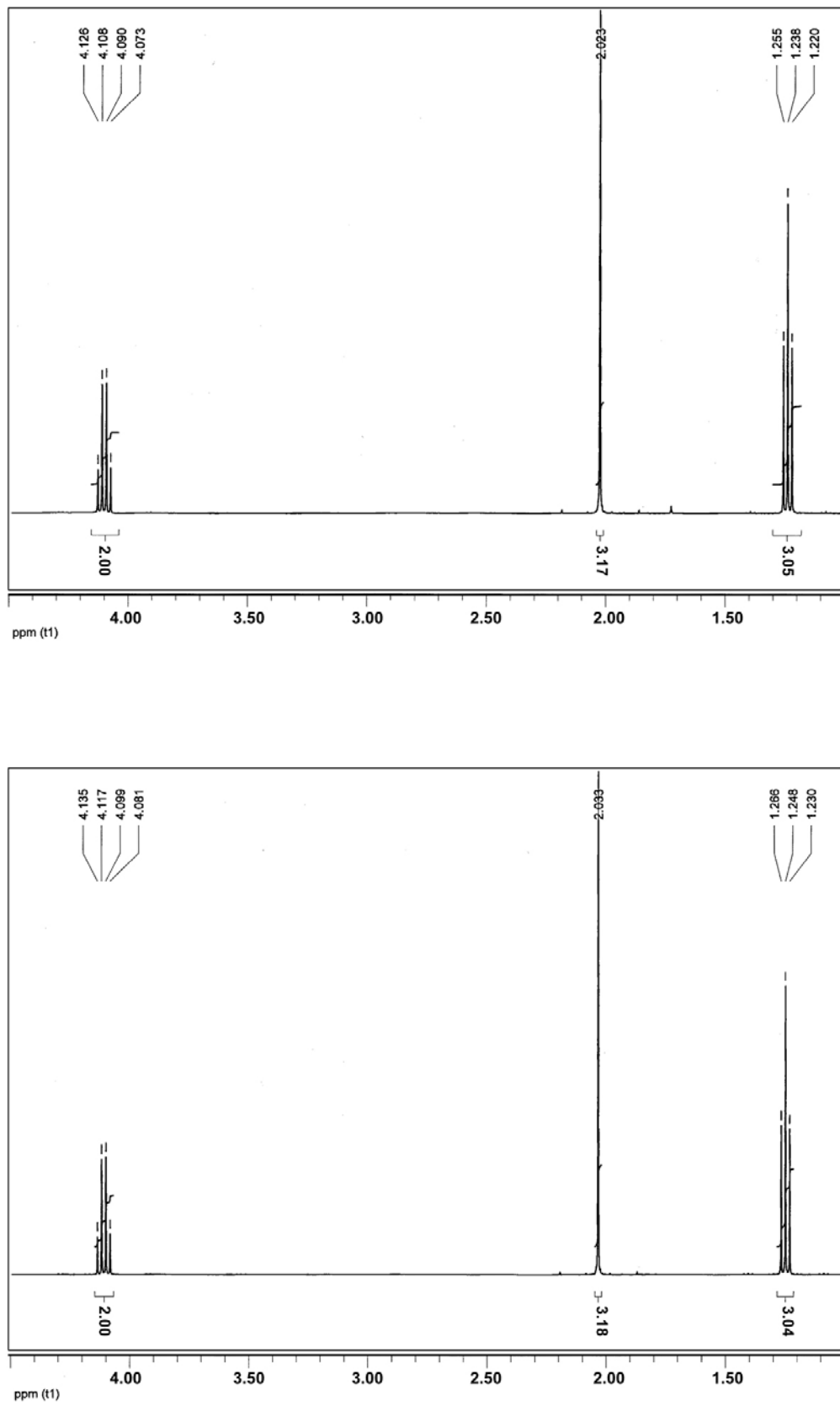


Abb. 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von reinem Ethylacetat (oben) und von Ethylacetat mit PBr_3 (unten)

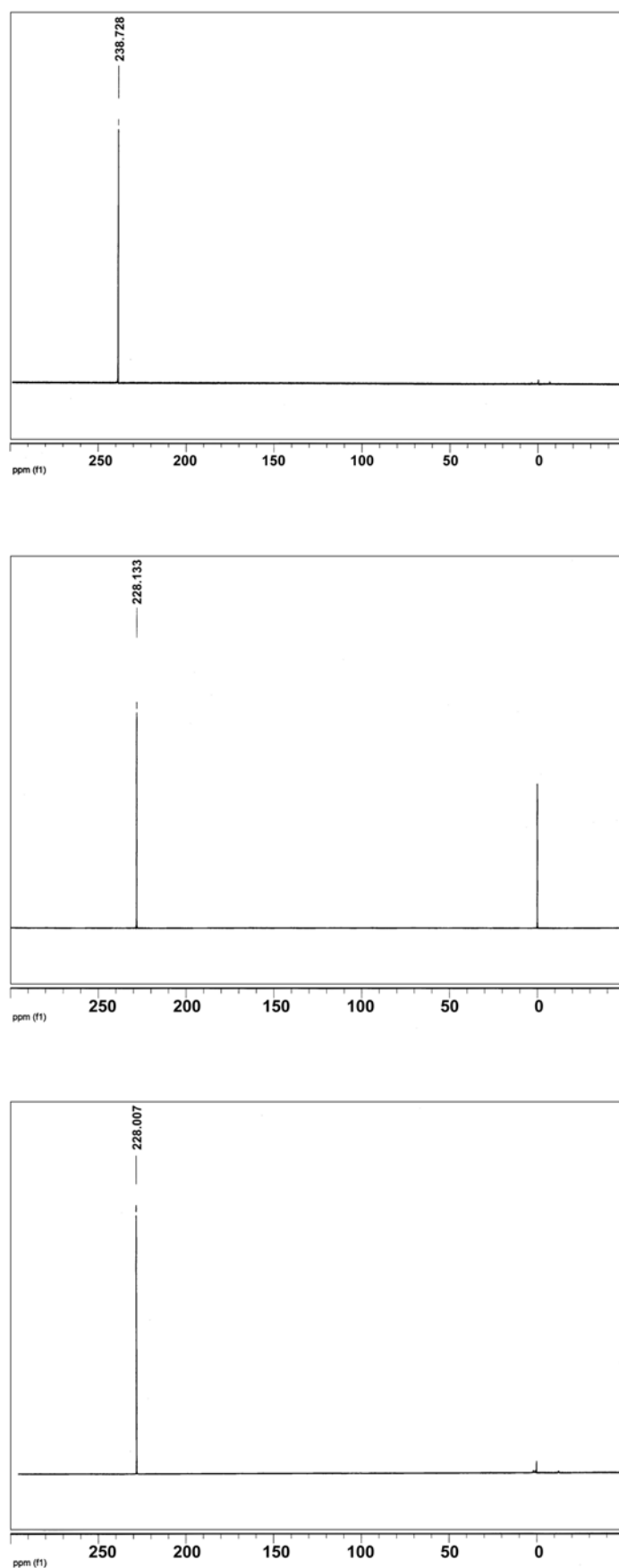


Abb. 39: ^{31}P -NMR-Spektren von PBr_3 mit DMF (oben), von reinem PBr_3 (mitte) und von PBr_3 mit Ethylacetat (unten)

Zu der beschriebenen Synthese von **20**, die ausgehend von käuflichem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) vier Stufen umfasst, ist eine verkürzte Alternative denkbar, welche nur die halbe Menge an 1-Hexylheptylamin benötigt (s. **Abb. 40**).

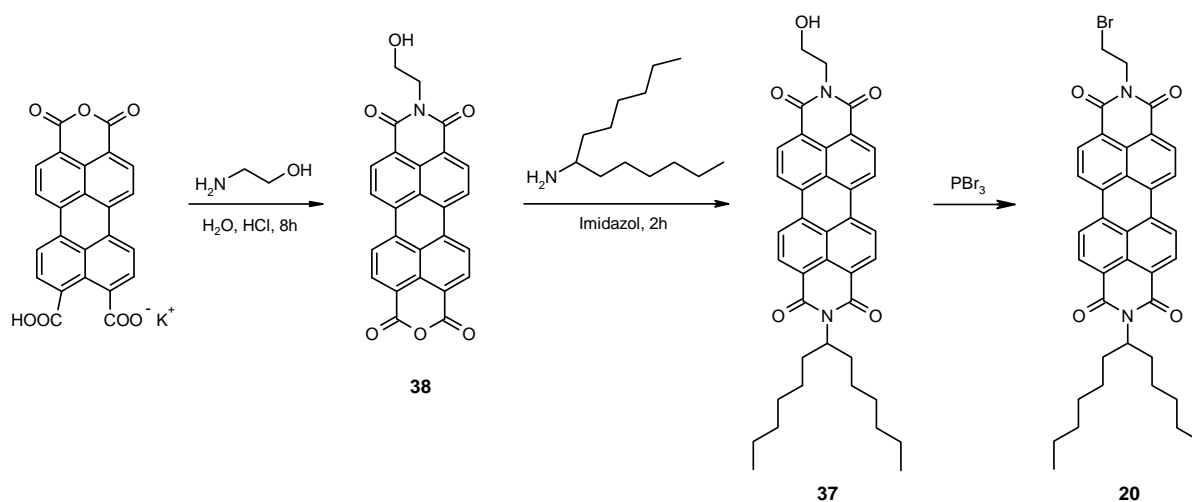


Abb. 40: Alternative Synthese von **20**

Im seit 1983 literaturbekannten ersten Syntheseschritt⁴⁷ wird Ethanolamin in das wasserlösliche Monokaliumsalz des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) einkondensiert. Nach saurer Aufarbeitung erhält man Alkohol **38**, der anschließend mit 1-Hexylheptylamin in Imidazol den bekannten Alkohol **37** liefert. Die abschließende Bildung von **20** erfolgt analog zur ersten Synthesvariante. In der Praxis erwies sich der Reaktionsweg als äußerst unvorteilhaft, da die Aufarbeitung des Zwischenproduktes **38** mit wiederholten zeitintensiven Filtrationen verbunden ist. Zudem handelt es sich bei **38** um ein Pigment, welches aufgrund seiner Unlöslichkeit keine Reinigung erlaubt. Aus diesem Grund wurde im Folgenden bei Bedarf des Bromids **20** stets der erstgenannte Syntheseweg gewählt.

Der in Benzylstellung Brom-substituierte Farbstoff **21** stellt die dritte und letzte geplante Perylenvorstufe für Kopplungsreaktionen mit Kronenethern dar. Dieser ist ausgehend von 4-Cyanobenzaldehyd in drei Stufen zugänglich (s. **Abb. 41**).

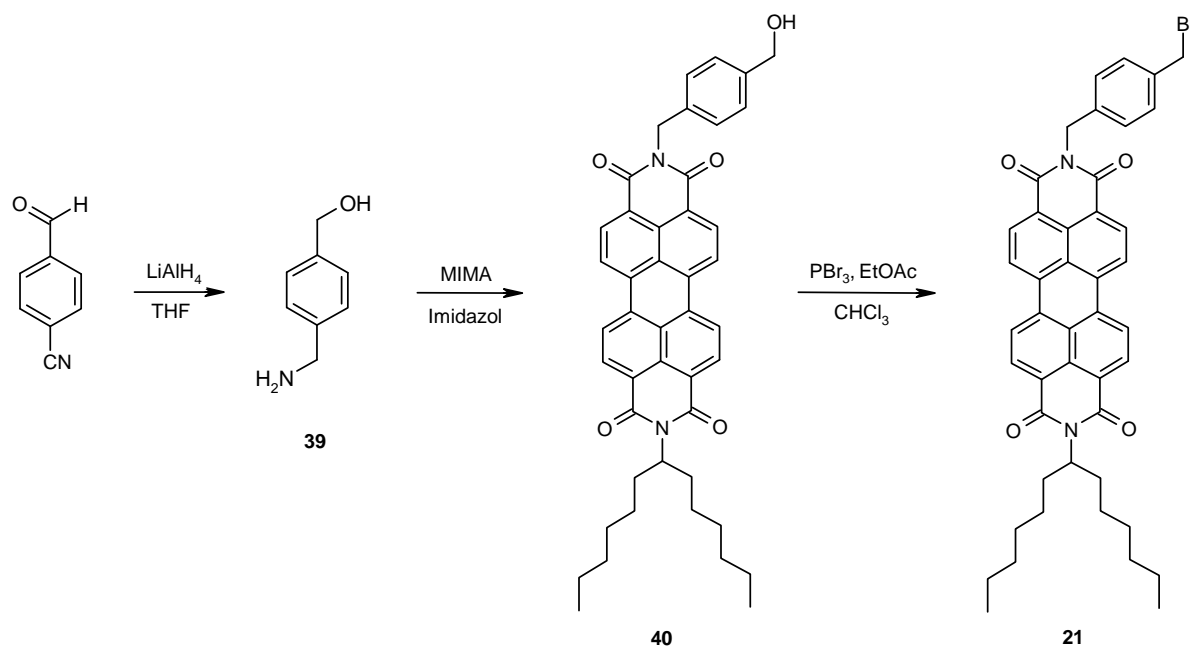


Abb. 41: Synthese des in Benzylstellung Brom-substituierten Farbstoffes **21**

Zunächst wurde 4-Cyanobenzaldehyd mit Lithiumaluminiumhydrid in THF an beiden funktionellen Gruppen zu 4-(Aminomethylphenyl)-methanol (**39**) reduziert, welches anschließend unter Standardbedingungen in MIMA einkondensiert wurde. Säulenchromatographie über Chloroform/Ethanol 30:1 lieferte den Benzylalkohol **40** in exzellenter Ausbeute von 95%. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde die Verbindung anhand der neuen Arylsignale bei 7.57 ppm bzw. 7.33 ppm sowie der beiden Singulets bei 5.40 ppm und 4.66 ppm, die den beiden benzylständigen Methylengruppen entsprechen, identifiziert. In Analogie zur Synthese von **20** wurde die Bromierung des Benzylalkohols **40** ebenfalls mit Phosphortribromid in Ethylacetat/Chloroform durchgeführt. Dabei wurde das Edukt in Chloroform gelöst und eine Lösung aus PBr_3 in Ethylacetat langsam zugetropft. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung über Chloroform/Methanol 60:1 wurde das gewünschte Benzylbromid **21** analysenrein in 96% Ausbeute erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung belegt die erfolgreiche Einführung der Bromidfunktion anhand des Singulets bei 4.45 ppm, das der benachbarten Methylengruppe zuzuordnen ist. Dieses Signal wird ca. 0.2 ppm Hochfeld-verschoben detektiert als das entsprechende Singulett des alkoholsubstituierten Eduktes.

Der Typ der geplanten Kopplungen der oben beschriebenen Perylenvorstufen an Kronenether ist neu und es müssen zunächst geeignete Reaktionsbedingungen gefunden und optimiert werden. Dazu ist eine relativ große Menge an Edukten erforderlich. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle eine Probesubstanz auf Naphtalinbasis synthetisiert, die sehr einfach zugänglich ist und dadurch eine größere Anzahl an Probereaktionen in kürzerer Zeit erlaubt (s. **Abb. 42**).

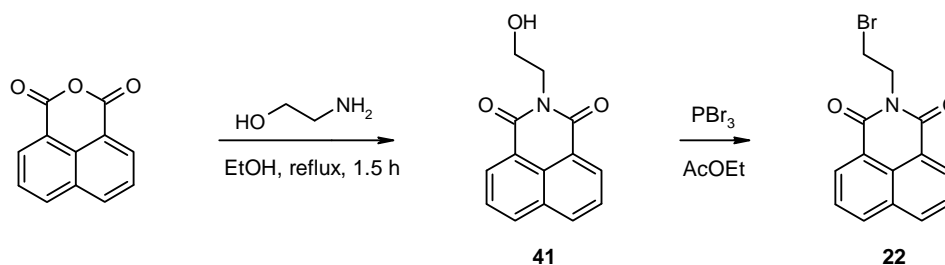


Abb. 42: Synthese von Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) (**22**)

Das aufgrund seiner leichten präparativen Zugänglichkeit⁴⁵ ausgewählte Naphtalinderivat **22** stellt das Analogon des Perylenfarbstoffes **20** dar. Die erste Stufe, das Einkondensieren von Ethanolamin in 1,8-Naphtalinanhydrid, gelingt stets in nahezu 100% Ausbeute und das Produkt bedarf keiner weiteren Reinigung. Die anschließende Bromierung liefert ebenfalls ohne Aufreinigung das Zielmolekül **22** analysenrein in 86-92% Ausbeute.

4.2.3 Kopplungen der Kronenether an die Perylenvorstufen

Bei der Reaktion zwischen dem Arylbromid **19** und einem sekundären Amin wie eines der hergestellten Kronenether handelt es sich um eine nucleophile aromatische Substitution. In der Literatur sind zu diesem Reaktionstyp diverse Ansätze zu finden, die stets eine starke Base und einen Katalysator erfordern.⁴⁸ Im Fall der Reaktion zwischen dem Arylbromid **19** und dem Kronenether **10** wurden drei Kopplungsvarianten getestet. Als Basen dienten Natriumhydrid, Natrium *tert.*-Butylat und *tert.*-Butyllithium, DMF und Toluol wurden als Lösungsmittel eingesetzt. Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphosphin), das sich in der Literatur bei ähnlichen Reaktionen als effektiver Katalysator bewährt hat, wurde allen drei Reaktionsmischungen zugesetzt.⁴⁹

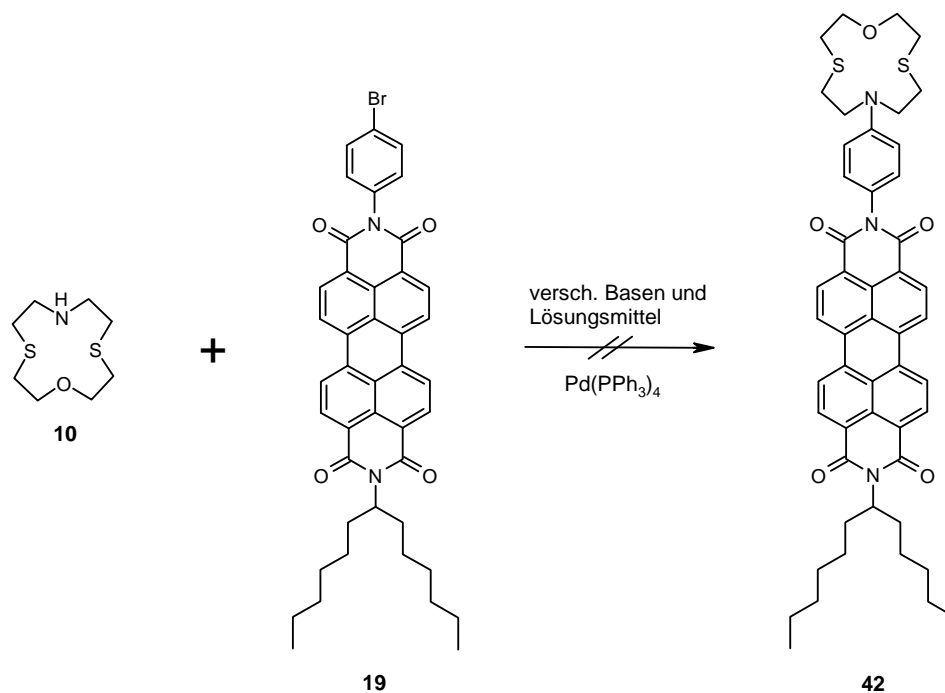


Abb. 43: Syntheseversuche von Chemosensor **42**

Entgegen der Erwartungen führte keine der Synthesestrategien zur Zielverbindung **42**. Auch nach 24 Stunden Rühren bei 70°C wurde dünnschichtchromatographisch keine nennenswerte Umsetzung festgestellt. Vermutlich hindert der schwefelhaltige Kronenether das Palladium an seiner katalytischen Funktion. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass eine analoge Reaktion mit 1-Aza-18-Krone-6 als Nucleophil in ca. 50% Ausbeute gelingt.⁵⁰ Der schwefelhaltige Chemosensor **42** ist demnach auf dem beschriebenen Weg nicht zugänglich.

Der folgende Reaktionstyp, eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion eines gemischten Kronenethers (**10**, **12** oder **16**) mit dem Bromethyl-substituierten Perylenfarbstoff **20** erfordert keinen Katalysator und sollte daher auch mit schwefelhaltigen Edukten praktikabel sein. In einem Vorversuch wurde zunächst das Naphtalinanalogon von **20** (**22**) mit je einem Äquivalent $[\text{12}]an\text{NS}_3$ (**12**) und Kaliumcarbonat in DMF bei 80°C umgesetzt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nach ca. zwei Stunden das vollständige Abreagieren des Bromids **22** festgestellt und die Reaktion abgebrochen. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Chloroform/Ethanol 40:1 wurde das erhaltene Produkt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie entgegen der Erwartung als Alkohol **41** identifiziert (s. Abb. 44). Dieser entstand auch beim Wiederholen des Experiments unter striktem Wasserausschluss, was eine Substitution des Bromids durch Wasser als Nucleophil ausschließt. Vermutlich greift das Carbonation selbst das Edukt an und bildet ein relativ instabiles Zwischenprodukt, welches während der

Aufarbeitung durch Abspaltung von CO_2 den entsprechenden Alkohol liefert. In Abb. 44 ist der postulierte Mechanismus dargestellt.

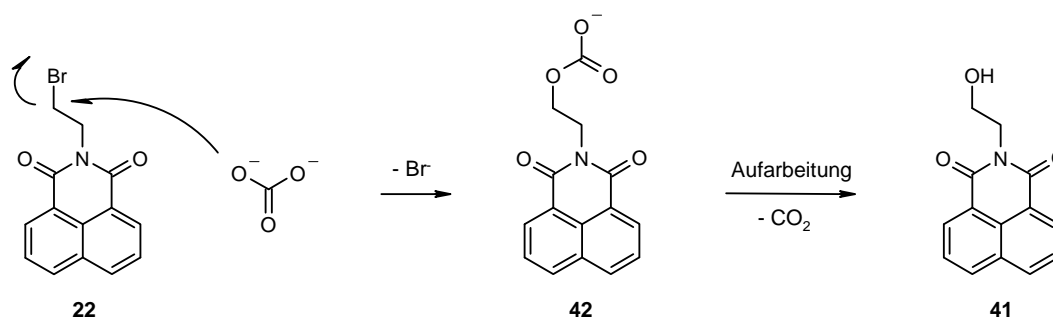


Abb. 44: Postulierter Mechanismus der Reaktion von Carbonat mit **22**

Der beschriebene Reaktionsverlauf setzt voraus, dass das Carbonat nucleophiler ist als der eingesetzte Kronenether. Eventuell verstärkt letzterer durch Komplexierung der Kaliumkationen sogar die Nucleophilie des Carbonats. Diese Annahme konnte durch ein weiteres Experiment, in dem **22** ohne Zugabe des Kronenethers unter analogen Bedingungen mit trockenem Kaliumcarbonat umgesetzt wurde, bestätigt werden. **42** wurde auch hier gebildet, jedoch erst nach einer wesentlich längeren Reaktionszeit. Vor der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel, die stets den Alkohol **41** liefert, ist im IR-Spektrum die Carbonylschwingung des Zwischenproduktes **42** deutlich erkennbar. Zudem zeigt sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum die zusätzliche Carbonylfunktion von **42**, ersteres indirekt durch eine stärkere Tieffeldverschiebung der Sauerstoff-benachbarten Methylengruppe zu 4.47 ppm und letzteres durch ein zusätzliches Signal des Carbonatkohlenstoffatoms bei 165.1 ppm.

Um den Angriff des Carbonats auf das Bromid **22** zu vermeiden, wurden verschiedene Strategien geprüft. Zunächst einmal wurde die Durchführung der bereits beschriebenen Reaktion geringfügig modifiziert: Vor der langsamen Zugabe des gelösten Bromids wurden 1.2 Äquivalente des jeweiligen Kronenethers über zwei Stunden mit Kaliumcarbonat in DMF erhitzt, um eine effektivere Deprotonierung zu erreichen. Tatsächlich konnten auf diese Weise zwei der geplanten Zielmoleküle (**23** und **26**, s. Abb. 30) in kleinen Ausbeuten von unter 5% isoliert werden, das Hauptprodukt der Reaktionen war jedoch stets der Alkohol **41**. In weiteren Experimenten wurde Kaliumcarbonat durch die nicht nucleophile Base *N*-Ethyl-diisopropylamin ersetzt. Dies führte nicht zum Erfolg, das Edukt war auch nach mehreren Tagen noch die einzige dünnschichtchromatographisch nachweisbare Fraktion. Aus den Versuchen folgt, dass die verwendeten Kronenether vermutlich nicht hinreichend

nucleophil sind, um das aliphatische Bromid effektiv anzugreifen. Der Zusatz einer stärkeren Base könnte durch vollständigere Deprotonierung des jeweiligen Kronenethers den Reaktionserfolg steigern. Hierzu wurde Aza-18-Krone-6 mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in trockenem THF 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 0.8 Äquivalente des Bromids **22** zugegeben. Dünnschichtchromatographisch konnte eine Umsetzung beobachtet werden, die nach ca. drei Stunden Rühren bei RT abgeschlossen war. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt drei charakteristische Signale vinylicher Wasserstoffatome bei 5.48 ppm, 6.04 ppm und 7.09 ppm, was die Entstehung des Eliminierungsprodukts **43** belegt (s. **Abb. 45**). Das Zielmolekül **23** dagegen konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

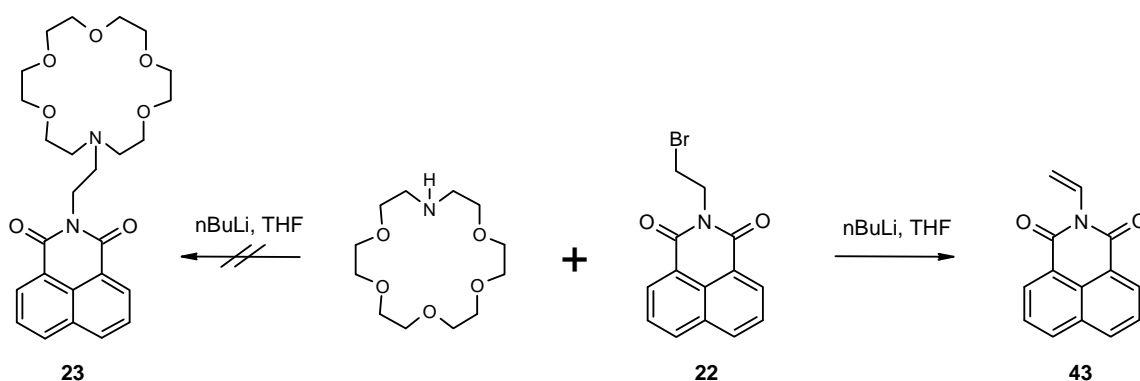


Abb. 45: Beobachtete Reaktion von **22** in Gegenwart von *n*-BuLi

In einem Wiederholungsversuch wurde dem Reaktionsgemisch Diglyme zugesetzt, das durch Komplexierung der Lithiumionen die Nucleophilie des Kronenethers steigern sollte. Doch auch diese Variante führte nicht zum gewünschten Erfolg.

Aus den Vorversuchen folgt, dass die Substitutionsreaktion zwischen einem aliphatischen Bromid und einem Kronenether nur unzureichend erfolgt. Das aussichtsreichste Ergebnis mit 3% Ausbeute lieferte die Variante, in der das Bromid langsam zu einer Suspension aus Kronenether **12** und Kaliumcarbonat in DMF zugetropft wurde. Diese Strategie wurde im Folgenden auf den Perylenfarbstoff **20** angewendet, wobei **12** im zweifachen Überschuss eingesetzt wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Chloroform/Ethanol 20:1 wurde der Chemosensor **44** in 17% Ausbeute erhalten. Eine Wiederholung des Versuchs mit dem Kronenether **10** als Nucleophil ergab den entsprechenden Chemosensor **45** in 15% Ausbeute (s. **Abb. 46**).

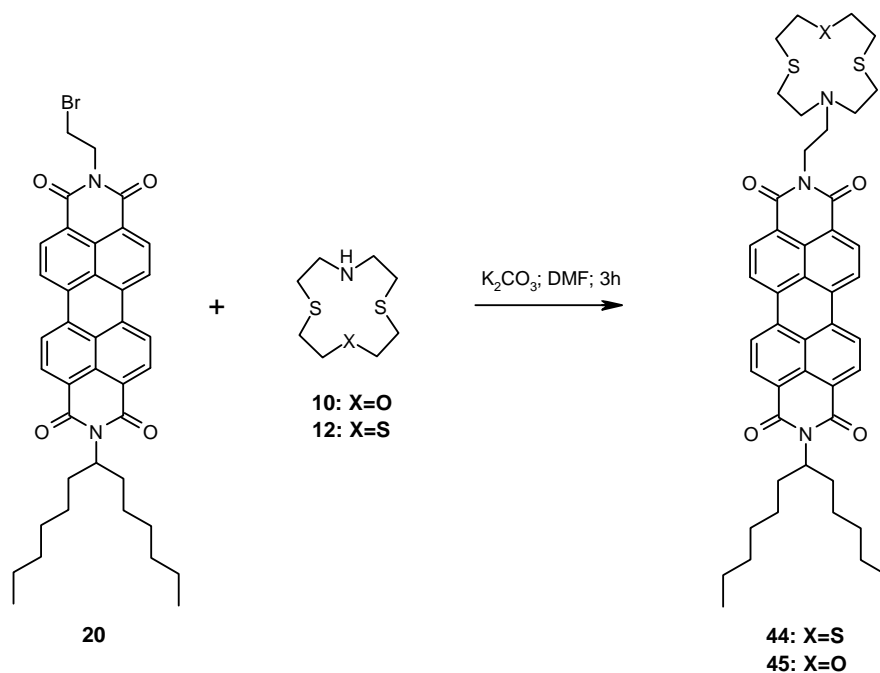


Abb. 46: Synthese zweier Chemosensoren mit aliphatischen Spacergruppen

Die Kronenether-substituierten Methylengruppen der beiden Chemosensoren **44** und **45** dokumentieren sich im 1H -NMR-Spektrum jeweils durch ein Triplet bei 4.47 ppm bzw. 4.31 ppm. Diese Werte sind gegenüber dem analogen Signal des Edukts (CH_2Br , 3.71 ppm) und auch dem des Hauptprodukts der Reaktion, dem Alkohol **37** (CH_2OH , 4.04 ppm), deutlich zu tieferem Feld verschoben. Zusätzlich lassen sich die beiden Zielmoleküle **44** und **45** anhand der Signale ihrer Kronenethersubstituenten identifizieren. Hierbei liegen die Multipletts der Stickstoff- und Sauerstoff-benachbarten Methylengruppen im Bereich von 3.76-3.45 ppm, während diejenigen in direkter Nähe zum Schwefel zwischen 2.78 und 2.71 ppm zu finden sind.

Der dritte Brom-substituierte Perylenfarbstoff, der mit Kronenethern gekoppelt wurde, ist Verbindung **21**. Da sich hier die Abgangsgruppe in Benzylstellung befindet, wurden deutlich höhere Ausbeuten der S_N2 -Reaktionen erwartet, als es bei dem aliphatischen Edukt **20** der Fall ist. Diese Annahme wurde experimentell bestätigt; die Ergebnisse sind in **Abb. 47** zusammengefasst. Alle vier geplanten Chemosensoren (**46-49**) wurden in zufrieden stellenden Mengen erhalten. Dabei wurde die höchste Ausbeute von 82% während der Kopplung zum [12]anNS₂O-substituierten Chemosensor **47** erzielt.

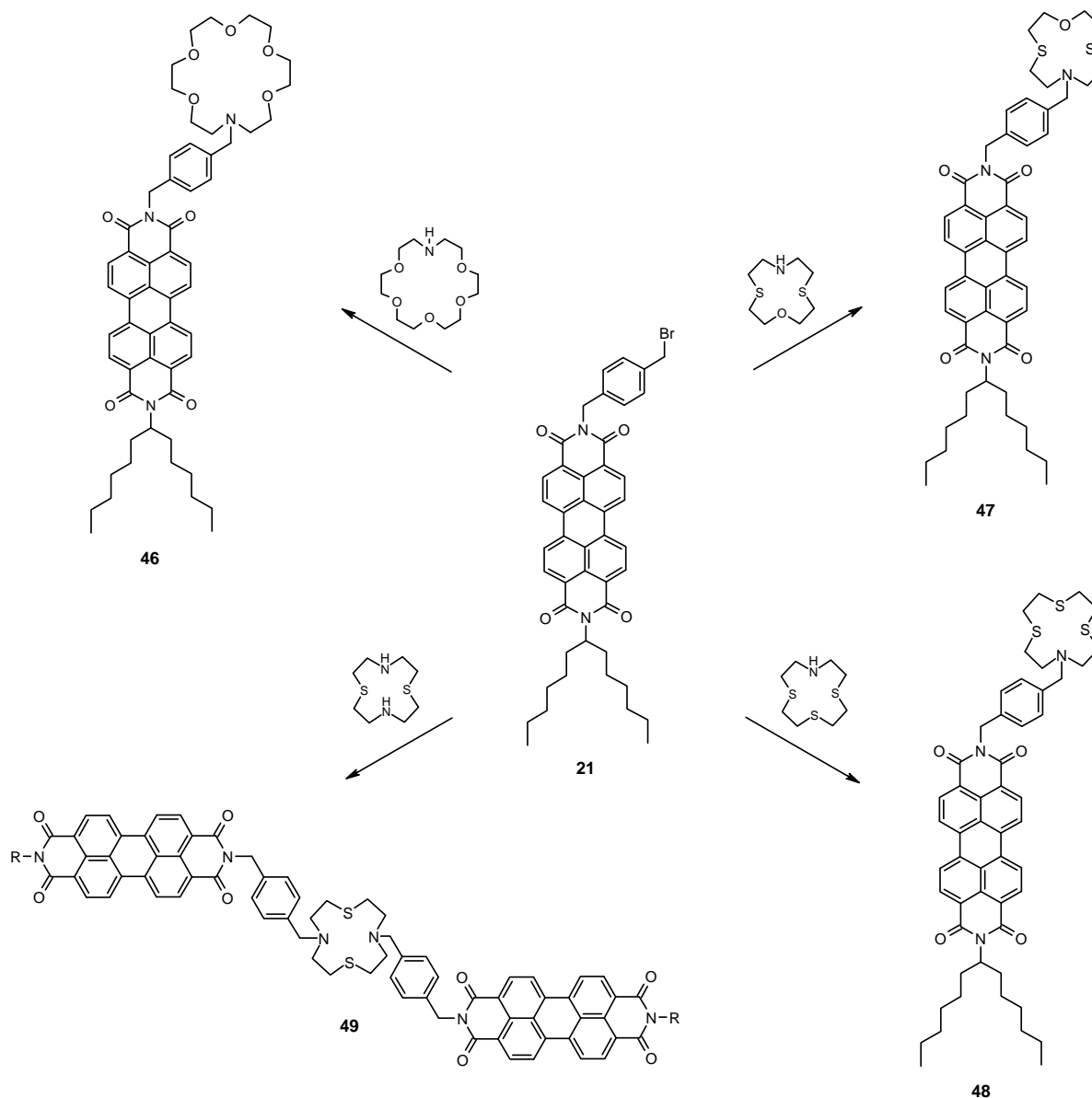


Abb. 47: Synthese von vier Chemosensoren ausgehend von **21**; $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$

Bei allen vier Umsetzungen wurden die Reaktionsbedingungen der oben beschriebenen Kopplungen zu den Verbindungen **44** und **45** übernommen. Das Edukt **21** wurde zur Suspension aus Kaliumcarbonat und dem jeweiligen Kronenether in DMF gegeben und die Mischung ca. zwei Stunden bei 80°C gerührt. Anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich alle vier Zielverbindungen eindeutig identifizieren. Neben der Tatsache, dass die CH_2Br -Gruppe des Edukts in den Spektren nicht mehr zu erkennen ist, erlauben die Signale der unterschiedlich substituierten Kronenether-Methylengruppen eine Charakterisierung des jeweiligen Moleküls. Hierbei zeigen die Schwefel-benachbarten CH_2 -Funktionen Multipletts, die deutlich weiter bei höheren Feldstärken liegen als die Signale der Stickstoff- und Sauerstoff-benachbarten Methyleneinheiten.

Eine säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte über Chloroform/Ethanol in jeweils leicht variierendem Verhältnis lieferte die drei Verbindungen **46**, **47** und **48** in hoher Reinheit. Der Bichromophor **49** dagegen zeigt in allen üblichen Laufmitteln stets einen R_f -Wert von 0 und konnte daher lediglich als Rohprodukt isoliert werden. Zusätzlich zur NMR-Analyse belegt hier die Massenspektrometrie den Erfolg der Umsetzung.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der vier Perylenfarbstoffe **46-49** variieren zwischen 45% und 94%, wobei der niedrigste Wert im Wesentlichen auf die unzureichende Reinheit des Bichromophors **49** zurückzuführen ist. Da **48** mit 94% Quantenausbeute am effektivsten fluoresziert, wurde die Verbindung für einen Vorversuch zur Fluoreszenzlöschung in Gegenwart von Kupferionen ausgewählt. Hierzu wurde eine Lösung aus **48** und einem Überschuss an Kupfer(II)acetylacetonat in Chloroform hergestellt und ausgemessen. Während an der Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Signale in den Spektren kein Unterschied feststellbar ist, zeigt die Fluoreszenzquantenausbeute der Kupfer-haltigen Probe einen gegenüber dem reinen Farbstoff **48** deutlich geringeren Wert von lediglich 31%. Folglich bewirkt die Komplexierung von Kupferionen hier eine Fluoreszenzlöschung um 63%, was die grundsätzliche Eignung der Verbindung als Chemosensor belegt.

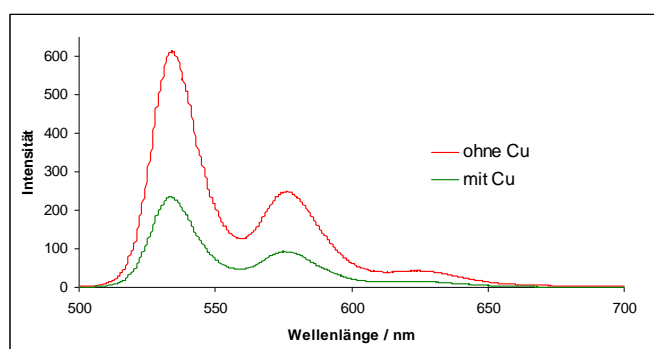


Abb. 48: Fluoreszenzspektren des Farbstoffes **48** mit (grün) und ohne (rot) Zusatz von Kupferionen

4.2.4 Alternativer Syntheseweg für Chemosensoren über direkte Cyclisierung entsprechender Perylenvorstufen

Die Kronenethersynthesen im Rahmen dieser Arbeit enthalten im entscheidenden Schritt jeweils eine Ringschlussreaktion zwischen einem Boc-geschützten Dichlorid und einem Dithiol (s. **Abb. 33 und 34**). Analog dazu ist es denkbar, anstatt der Boc-Schutzgruppe ein reaktionsträges Perylenderivat einzusetzen und so nach der Cyclisierung direkt den gewünschten Chemosensor zu erhalten. Basierend auf dieser Grundidee wurde nach entsprechenden primären Aminen gesucht, die in MIMA einkondensiert geeignete Perylenvorstufen liefern. **Abb. 49** zeigt das ausgewählte Amin **28** und seine Synthese.⁵¹

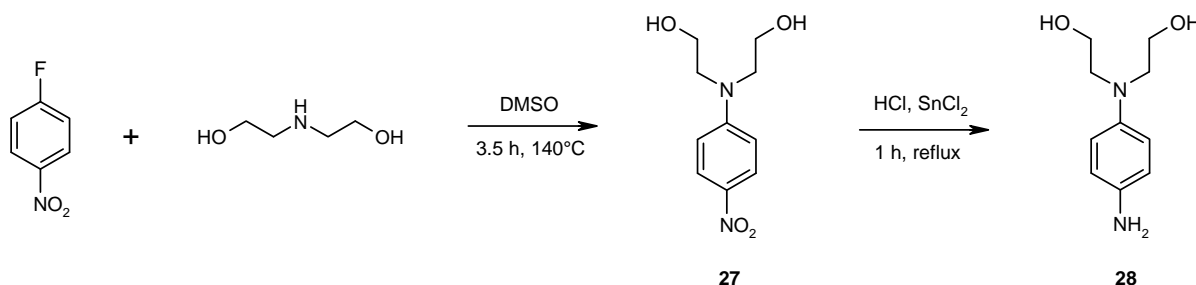


Abb. 49: Synthese des aromatischen Amins **28**

Die erste Stufe der Synthese, eine nucleophile aromatische Substitution mit Fluorid als Abgangsgruppe, ergab den gewünschten Nitroaromaten **27** als leuchtend gelben Feststoff in exzellenter Ausbeute von 97%. Aufgrund der Unlöslichkeit des Produkts in Chloroform wurden die NMR-Spektren in deuteriertem Aceton aufgenommen. Neben den aromatischen Signalen bei 8.02 ppm und 6.85 ppm sind zwei Triplets erkennbar (3.81 ppm und 3.72 ppm), die den vier Methylenfunktionen zuzuordnen sind. Hierbei entspricht das tiefer liegende Signal den Sauerstoff-benachbarten CH₂-Gruppen. Im nächsten Schritt wurde die Nitrogruppe von **27** mit Zinnchlorid in Salzsäure zur Aminofunktion reduziert. Im Dünnschichtchromatogramm des neutralisierten Reaktionsgemisches ist neben dem Produkt keine weitere Fraktion zu erkennen, demnach verläuft die Reaktion quantitativ. Allerdings wurden nach der in der Literatur angegebenen Aufarbeitung anstatt des gewünschten Amins lediglich geringe Mengen eines schwarzen Feststoffes erhalten. Dies ist auf die hohe Empfindlichkeit des Produktes zurückzuführen, welches sich bereits nach wenigen Minuten an der Luft zersetzt und sich dabei von beige nach schwarz verfärbt. In einem Wiederholungsversuch, der inklusive der Aufarbeitung unter striktem Ausschluss von

Sauerstoff durchgeführt wurde, konnten schließlich 26% des Amins **28** als beigefarbener Feststoff isoliert werden. Verglichen mit dem Nitroaromaten **27** liegen die Signale der Zielverbindung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausnahmslos zu höherem Feld verschoben. Besonders deutlich ist der Unterschied bei den Arylwasserstoffatomen in direkter Nähe zur Nitro- bzw. Aminogruppe erkennbar. Während die entsprechenden Signale im ersten Fall bei 8.02 ppm liegen, sind diejenigen des Produktes bei 6.66 ppm zu finden.

Das aromatische Amin **28** wurde aufgrund seiner Empfindlichkeit ohne Reinigung unmittelbar in MIMA einkondensiert. Nach Säulenchromatographie über Chloroform/Ethanol 10:1 wurde der Perylenfarbstoff **29** als roter, nicht fluoreszierender Feststoff in 94% Ausbeute erhalten und charakterisiert. **29** enthält zwei Alkoholgruppen, die im nächsten Schritt mit Phosphorylchlorid chloriert wurden (s. **Abb. 50**). Hierzu wurden die Reagenzien eine Stunde lang in Chloroform unter Rückfluss gerührt.

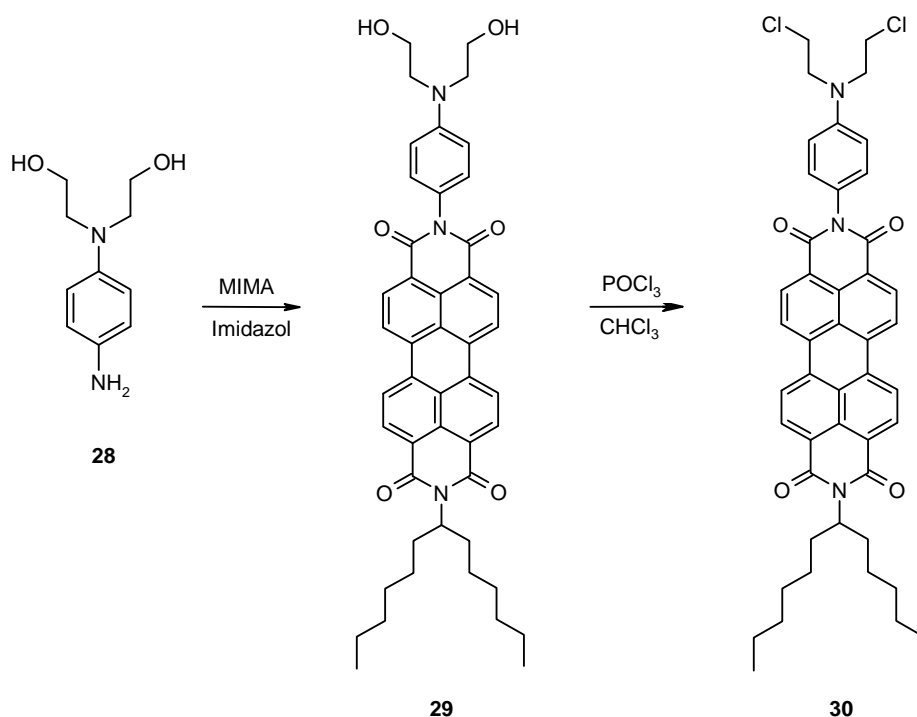


Abb. 50: Herstellung der Perylenvorstufe **30** zur Cyclisierung zum Chemosensor

Die Umsetzung lässt sich dünnschichtchromatographisch exakt verfolgen, da sich die R_f -Werte des Diols **29** und des Dichlorids **30** stark unterscheiden. Letzterer läuft in Chloroform/Ethanol 10:1 wesentlich schneller. Aus diesem Grund ließ sich das Produkt mit Hilfe der Säulenchromatographie auch leicht von dem restlichen Edukt trennen und das Dichlorid wurde analysenrein als roter, nicht fluoreszierender Feststoff in 77% Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich das Produkt anhand des Triplets bei 3.70 ppm

identifizieren, das den beiden Chlor-substituierten Methyleinheiten zuzuordnen ist. Das Signal der entsprechenden CH₂-Gruppen des Eduktes liegt aufgrund der höheren Elektronegativität von Sauerstoff gegenüber Chlor etwas weiter zu tieferem Feld verschoben. Zudem liefern die MALDI-TOF-Spektren der Verbindungen **29** und **30** eindeutige Molekülsignale hoher Intensität und zeigen bei Detektion negativer Ionen kaum Fragmentierung.

Die fehlende Fluoreszenz der Perylenfarbstoffe **29** und **30** geht wahrscheinlich auf das zusätzliche Stickstoffatom zurück. Sein freies Elektronenpaar liegt energetisch etwas über dem HOMO des Perylengerüsts und ist in der Lage, die dort durch entsprechende Anregung entstehende Elektronenlücke über eine Elektronenübertragung sofort aufzufüllen. Somit ist die Rückkehr des angeregten Elektrons in sein ursprüngliches Energieniveau nicht mehr möglich und es findet keine Fluoreszenz statt.

Im nächsten Schritt wurde das Dichlorid **30** analog zu den bisher durchgeführten Kronenethersynthesen mit Bis(2-mercaptoethyl)ether und Cäsiumcarbonat in DMF umgesetzt (s. **Abb. 51**). Die Verfolgung der Reaktion über Dünnschichtchromatographie stellte sich als problematisch heraus, da das Lösungsmittel DMF das Laufverhalten der Fraktionen grundlegend verändert. Aus diesem Grund wurden die entnommenen Proben aus dem Reaktionsgemisch zunächst mit einer Mischung aus gesättigter Natriumchloridlösung und Chloroform ausgeschüttelt und anschließend eine Probe der organischen Phase aufgetragen. Die so erhaltenen Chromatogramme sind wesentlich aussagekräftiger als die der unbehandelten Proben. Neben dem Edukt sind hier drei weitere Fraktionen zu erkennen, eine davon mit hoher Intensität. Nach ca. 24 Stunden Reaktionszeit war keine Veränderung mehr zu beobachten und die Reaktion wurde abgebrochen. Säulenchromatographie über Chloroform/Ethanol 75:1 lieferte den Chemosensor **31** als dunkel roten Feststoff in 64% Ausbeute. In einer analogen Ringschlussreaktion des Dichlorids **30** mit 2-Mercaptoethylsulfid wurde der Chemosensor **50** in 61% Ausbeute erhalten. Aus den oben genannten Gründen weisen die Verbindungen **31** und **50** ebenfalls keine Fluoreszenz auf.

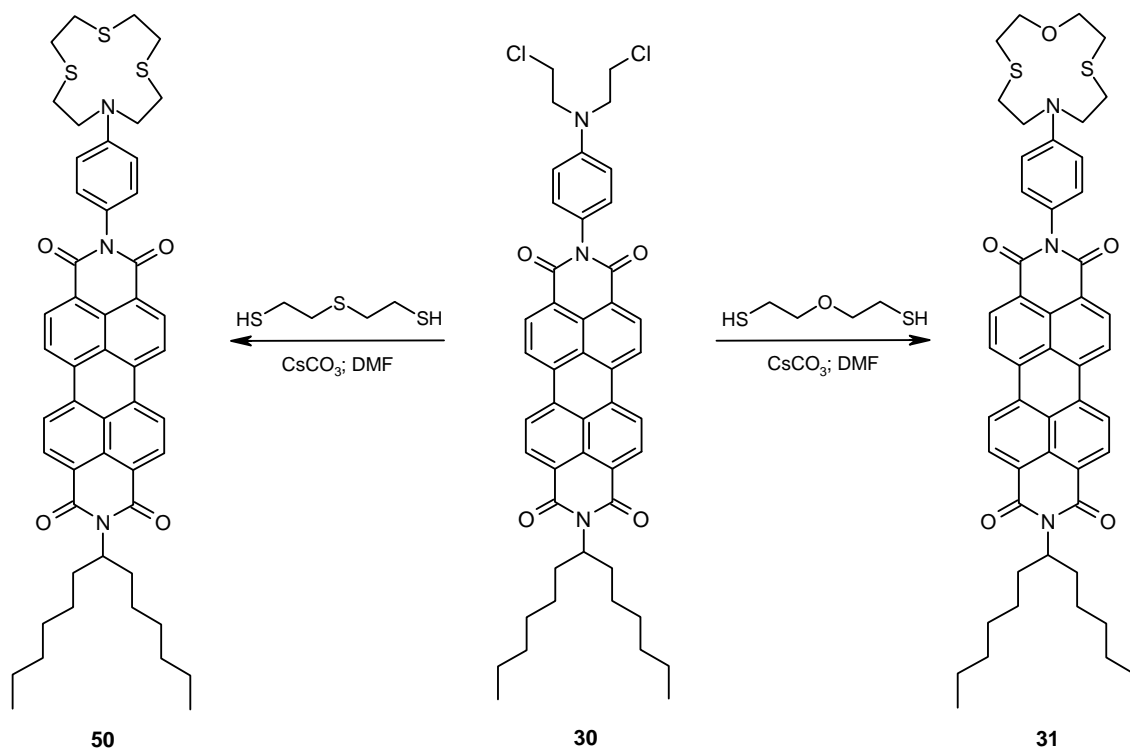


Abb. 51: Synthese der beiden Chemosensoren **31** und **50**

Die Zielverbindungen wurden mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Spektrum von **31** sind die Signale der Methylenheiten des neu eingeführten Heterozyklus als vier Triplets erkennbar. Dabei sind diejenigen stärker zu tieferem Feld verschoben, die sich in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoff bzw. zum Stickstoff befinden (3.78 ppm und 3.74 ppm). Die Signale der Schwefel-substituierten CH₂-Gruppen liegen höher bei 2.89 ppm und 2.80 ppm. Jeweils direkt benachbarte Methylenheiten im Ring stimmen außerdem in ihren Kopplungskonstanten von 13.7/13.6 Hz bzw. 9.1/9.0 Hz überein. Im Spektrum des Chemosensors **50**, der drei Schwefelatome enthält, sind die Signale der Methylenfunktionen als Multipllett im Bereich von 2.91-2.78 ppm erkennbar.

In Anlehnung an eine ähnliche Umsetzung in der Literatur⁵² wurde ein Hydrazinderivat (**32**) mit zwei Ethanolgruppen synthetisiert, das sich zum Einkondensieren in MIMA eignen sollte (s. Abb. 52). Im Unterschied zum starren, aromatischen Amin **28** enthält **32** eine flexible *N,N*-Brücke als Spacer.

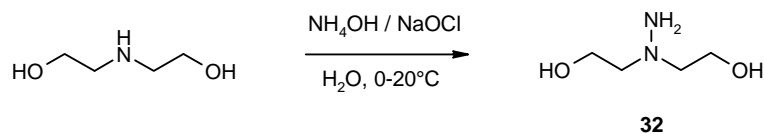


Abb. 52: „Aminvariante“ zum Einkondensieren in MIMA
für eine anschließende Cyclisierung zum Chemosensor

Die Synthese geht von Diethanolamin aus, das langsam in eine Mischung aus den wässrigen Lösungen von Natriumhypochlorit und Ammoniak gegeben wurde. Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts wurden in diesem Fall die entnommenen Proben gegen Kaliumiodidlösung/Chloroform geschüttelt, um das Oxidationsvermögen des Reaktionsgemisches zu kontrollieren. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur blieb der Kaliumiodid-Test farblos, was das vollständige Abreagieren der Reagenzien belegt. Aufgrund der Instabilität des Produktes war weder eine Aufarbeitung noch eine Reinigung durchführbar. Es wurde lediglich ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen, welches jedoch hauptsächlich die Anwesenheit des Eduktes zeigt. Um zu testen, ob das Hydrazinderivat **32** in ausreichender Menge entstanden ist und sich weiterverarbeiten lässt, wurde im nächsten Schritt 1,8-Naphtalinanhydrid in Ethanol zu der Reaktionslösung gegeben und die resultierende Suspension vier Stunden bei 75°C gerührt.

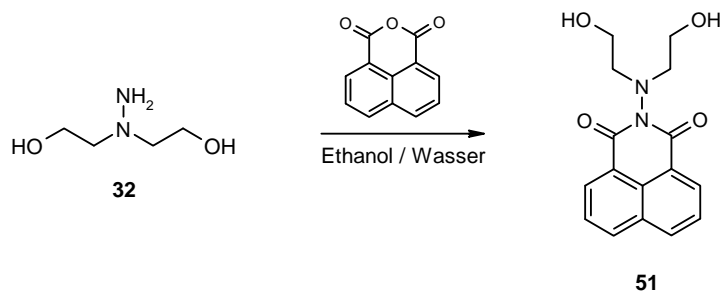


Abb. 53: Einkondensieren des Hydrazinderivates **32** in 1,8-Naphtalinanhydrid

Nach der Aufarbeitung wurde ein cremefarbener, schwerlöslicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt bei 280°C erhalten. Der in DMF lösliche Anteil des Rohproduktes wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie als ein Gemisch aus 18% Edukt und 82% 2-H-Benzo[de]isochinolin-1,3-dion identifiziert. Das IR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes bestätigt ebenfalls dieses Ergebnis. Offensichtlich wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vor allem Ammoniak in 1,8-Naphtalinanhydrid einkondensiert, das gewünschte Diol **51** entsteht nicht.

-
- ⁴² a) L.G.A. van de Water, F. ten Hoonte, W. L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 77-85. b) C. Caltagirone, A. Bencini, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, P. Mariani, U. Papke, L. Tei, G. Verani, *Dalton Trans.* **2003**, *5*, 901-909.
- ⁴³ M.W. Glenny, L.G.A. van de Water, J.M. Vere, A.J. Blake, C. Wilson, W.L. Driessen, J. Reedijk, M. Schröder, *Polyhedron* **2006**, *25*(2), 599-612.
- ⁴⁴ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- ⁴⁵ M. Speckbacher, *Dissertation*, LMU München, **2003**.
- ⁴⁶ *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2005**, *13*(20), 5750-5758.
- ⁴⁷ H. Tröster, *Dyes and Pigments*, **1983**, *4*, 171-177.
- ⁴⁸ B. Witulski, *Synlett* **1999**, *8*, 1223-1226.
- ⁴⁹ A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *107*, 1456-1459.
- ⁵⁰ D. Bathelt, *Dissertation*, LMU München, **2005**, S. 69.
- ⁵¹ M. G. Ferlin, L. Dalla Via, O. M. Gia, *Bioorg. & Med. Chem.* **2004**, *12*, 771-777.
- ⁵² R. A. Rowe, L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 563-4.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde das bisher verwendete Festigungsmittel zur Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee optimiert. Die veränderte Formulierung enthält ein zusätzliches Monomer sowie einen neuen Quervernetzer und weist einige Vorteile gegenüber der zuletzt modifizierten Mischung auf. Aufgrund der höheren Hydrophilie der neuen Komponenten konnten Austrocknungserscheinungen gefestigter Fragmente minimiert werden. Zudem zeigt der neue Festiger ein höheres Haftvermögen an die Terrakottaoberfläche und erfordert zur elektroneninduzierten Aushärtung 33% weniger Energie, wodurch die behandelten Kunstwerke einer wesentlich geringeren thermischen Belastung ausgesetzt werden. Drei Originalfragmente wurden in China mit der optimierten Formulierung gefestigt und zeigen bisher überzeugende Ergebnisse.

Das neu entwickelte Festigungsmittel enthält 37% GMA, 37% HEMA, 20% Wasser und 6% GDMA. Es handelt sich demnach im Wesentlichen um ein Copolymer der beiden Monomere HEMA und GMA. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Material und seine Einzelkomponenten auf ihre Struktur und ihr Polymerisationsverhalten hin untersucht. Hierbei waren mikroskopische Aufnahmen, AFM-Analysen, IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Messungen sowie gaschromatographische Untersuchungen besonders aussagekräftig. Die Oberflächen bestrahlter Polymerfilme zeigen Porenstrukturen mit Bereichen unterschiedlicher Härte, was auf einen lokal unregelmäßigen Polymerisationsprozess hinweist. Zudem konnte gezeigt werden, dass HEMA während der Festigung stark zur Schrumpfung neigt, GMA hingegen bleibt im Volumen stabil. Um ebene Filme zu erhalten, darf die Formulierung nicht mehr als 70% HEMA enthalten.

Eine nähere Untersuchung des Polymerisationsvorgangs der beiden Monomere sowohl einzeln als auch in variierenden Mischungsverhältnissen ergab gegenläufige Trends in den Aushärtebedingungen je nach Initiierungstypus der Reaktion. Während HEMA bei Zugabe eines Radikalstarters und Erwärmung deutlich schneller polymerisiert als GMA, benötigt letzteres bei Bestrahlung mit Elektronen wesentlich weniger Energie zum Aushärten. Diese Beobachtung konnte durch experimentelle Ermittlung der jeweiligen Copolymerisationsparameter beider Monomere quantifiziert werden. Zur Erklärung des Phänomens wurden alternative Reaktionsprozesse während der elektroneninduzierten Polymerisation diskutiert.

Ein substanzieller Nachteil der auf Elektronenbestrahlung basierenden Festigungsmethode ist eine unerwünschte nachträgliche Glanzfleckenbildung auf den behandelten Fragmenten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ursachen dieses Phänomens experimentell ermittelt. Als Ergebnis bleibt zum einen festzuhalten, dass die Glanzstellen lediglich an Bereichen auftreten, die mit kupferhaltigen Pigmenten bemalt wurden. Des Weiteren stammt das Material der Glanzflecken vor allem aus unvollständig polymerisiertem HEMA und in geringerem Maße auch GMA, nicht aber aus den verwendeten Quervernetzern. Die genannten Festigerkomponenten migrieren mit der Zeit an die Oberfläche der Terrakotta und härten dort kupferkatalysiert aus. Dabei begünstigt die Anwesenheit von Wasser den Diffusionsvorgang.

Zurzeit wird am Institut für Polymerforschung an der Entwicklung einer neuartigen, transportablen Elektronenstrahlanlage gearbeitet, die die praktische Durchführung der EB-Festigungsmethode erheblich erleichtern würde.⁵³ Die wichtigsten Neuerungen der geplanten Anlage bestehen einerseits in ihrer verminderten Größe, die einen Transport zum Ort der Anwendung erlaubt. Die zweite Anpassung erfolgt an der Bestrahlungsvorrichtung selbst. Diese bestand bislang aus einer unbeweglichen Strahlenkanone, mit der lediglich flache Oberflächen bestrahlt werden konnten. Die neue, bewegliche Vorrichtung soll eine gleichmäßige Modifizierung dreidimensionaler, unregelmäßig geformter Gegenstände ermöglichen. Bei erfolgreichem Projektabschluss (geplant für das 2. Halbjahr 2011) sind damit die Voraussetzungen für den Bau einer Elektronenstrahlanlage geschaffen, die optimal auf die Anforderungen der Konservierung der farbgefassten Terrakottaarmee zugeschnitten ist. Bis dahin besteht ein sinnvoller Forschungsansatz in der weiteren Modifizierung des verwendeten Festigungsmittels, um einerseits die zur Aushärtung benötigte Energiedosis nochmals zu senken und zudem Nachpolymerisationen der Festigerkomponenten HEMA und GMA zu verhindern. Beispielsweise könnte unmittelbar nach der Bestrahlung ein geeigneter Inhibitor appliziert werden, dessen Art und Menge sorgfältig ermittelt werden müsste.

Eine quantitative Detektion von Quecksilber- und Kupferionen kann im Zusammenhang mit der chinesischen Terrakottaarmee aufschlussreiche Erkenntnisse liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zu diesem Themenkomplex Synthese-Vorarbeiten durchgeführt. Es wurden Reaktionswege entwickelt, die die Herstellung von acht unterschiedlichen potentiellen Chemosensoren auf Perylenfarbstoffbasis erlaubten (s. **Abb. 53**). Als Rezeptoreinheit enthalten die synthetisierten Zielmoleküle jeweils heterogene Kronenether, die eine Affinität zu den erwähnten Metallkationen aufweisen.

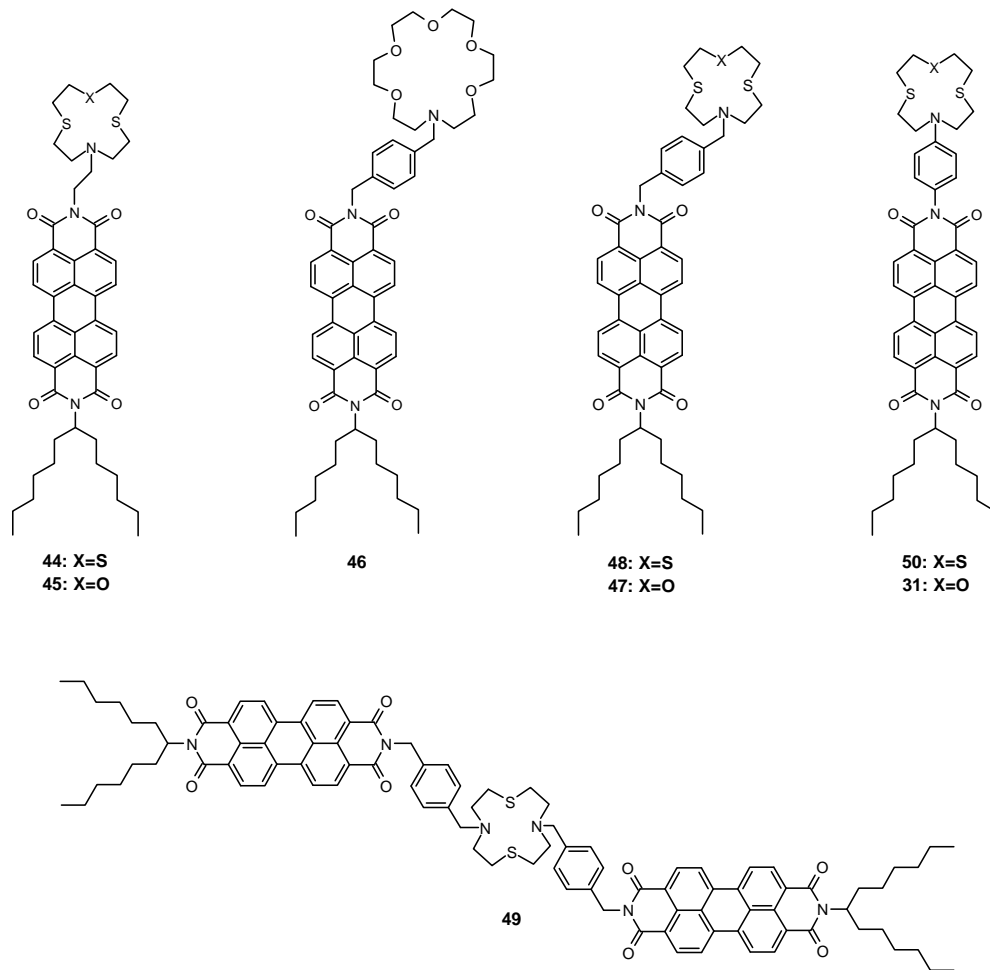


Abb. 53: In dieser Arbeit synthetisierte potentielle Chemosensoren zur Detektion von weichen Metallkationen

Die grundsätzliche Eignung derartiger Systeme als Chemosensoren wurde am Beispiel von **48** experimentell belegt. Diese Verbindung zeigt in Gegenwart eines Überschusses an Kupferionen eine um 63% verminderte Fluoreszenzquantenausbeute.

Ein sinnvoller Ansatzpunkt für die Fortführung der Arbeiten sind weitere optische Messungen der synthetisierten Farbstoffe in unterschiedlich konzentrierten Metallsalzlösungen, um die Empfindlichkeit und Selektivität der potentiellen Chemosensoren systematisch zu evaluieren.

⁵³ a) U. Gohs, H.-J. Kagerer. Elektronenstrahlhärtung von Beschichtungen auf dreidimensionalen Kunststoffteilen für den Automobil-Innenbereich. DFO Tagung „*Neue Funktionalitäten von Beschichtungen*“, 18.11.2008, Dresden. b) U. Gohs, M. Gedan-Smolka, A. Müller, *Modifikation von Polymeroberflächen mittels energiereicher Elektronen*, DFO-Tagung „Kunststofflackierung 2009“, 17./18. März 2009, Bamberg.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Materialien und Geräte

Alle Synthesen wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Stickstoff durchgeführt. Sämtliche käuflichen Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Chloroform, Ethanol, Methanol, Dichlormethan, Cyclohexan, Toluol und Ethylacetat wurden in p.a.-Qualität ohne weitere Reinigung verwendet. *n*-Pentan und Diethylether wurden destilliert. THF wurde über Natrium getrocknet und vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert. Kaliumcarbonat wurde unmittelbar vor der Verwendung durch Erhitzen im Vakuum getrocknet und Bis(2-mercaptoethyl)ether wurde destilliert eingesetzt. DMF wurde über Calciumhydrid getrocknet und vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert.

Sofern nicht anders angegeben, erfolgten sämtliche Elektronenbestrahlungen am ELV-2 INP Novosibirsk (0-25 mA, 0.6-1.5 MeV) am Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden. Die AFM-Messungen erfolgten mit einem Ultraobjektiv von SIS im *non-contact mode* (Frequenz 146-236 kHz, Federkonstante 21-98 N/m). Ein Agilent 1100 Modul System mit Tripeldetektor von Viscotec diente zur Messung der GPC-Spektren. Die ^1H -NMR-, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Bruker ARX 300- (300 MHz), einem Varian VKX 400S- (400 MHz) bzw. an einem Bruker ARX 600-Spektrometer (600 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Referenzen für die chemischen Verschiebungen sämtlicher ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 , MeOD, DMF- D_6 und Aceton- D_6 bzw. ihre protischen Inhaltsstoffe. Phosphorsäure wurde als interner Standard für die ^{31}P -NMR-Spektren verwendet. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Zur Zuordnung der ^{13}C -Signale wurden DEPT-Spektren herangezogen. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Perkin Elmer Spectrum BX mit integriertem ATR-Kristall. Die EI- und MALDI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT95 bzw. an einem Bruker Autoflex II (Flugzeitmassenspektrometer) mit Anthracen als Matrix aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe einer Büchi B-540-Schmelzpunktapparatur bestimmt. Die Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario EL (C, H, N, S) bzw. an einem Metrohm Titroprozessor 686 (Cl, Br) angefertigt. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren

erfolgte mit dem Spektrometer Bruins Instruments Omega 20. Die Anfertigung der GC-Spektren erfolgte an einem HP 6850 Series mit einer Agilent Analysensäule. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₆ beschichtete Aluminium-Fertigplatten von Merck verwendet. Für die Säulenchromatographien kamen Glassäulen unterschiedlicher Größe mit Kieselgel-60 (0.063-0.200 nm) als stationäre Phase zum Einsatz.

6.2 Elektroneninduzierte Festigung auf Glas

Es wurden Lösungen aus variierenden Anteilen von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Glycerolmethacrylat (GMA), Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA), Glyceroldimethacrylat (GDMA), Methylmethacrylat (MMA) und dest. Wasser hergestellt. Je 50-100 μL dieser Lösungen wurden auf Glasobjektträger aufgetragen und anschließend mit Elektronen bestrahlt. Die Bestrahlungen erfolgten bei Luftkühlung mit einer Spannung von 0.6 MeV und einem Strom von 4 mA, die Dosis variierte jeweils. Die gefestigten Proben wurden direkt nach der Bestrahlung durch Kratzen mit einem Holzstäbchen nach ihrer Konsistenz beurteilt.

Vorversuche zum groben Vergleich von HEMA und GMA als Reinsubstanzen und als Mischungen mit Wasser und dem Quervernetzer EGDMA:

Probe	HEMA/ μL	GMA/ μL	EGDMA/ μL	Wasser/ μL	Dosis/kGy	Ergebnis ^{a)}
BO18.1	200	0	0	50	60	7
BO18.2	0	200	0	50	60	8
BO18.3	200(dest.)	0	0	50	60	6
BO18.4	150	50	0	50	60	7 (klebrig)
BO18.5	100	100	0	50	60	8 (klebrig)
BO18.6	100	100	20	50	60	8
BO18.7	50	150	0	50	60	8 (klebrig)
BO18.8	0	200	0	0	60	8
BO18.9	200	0	0	0	60	7 (klebrig)
BO18.10	200(dest.)	0	0	0	60	7 (klebrig)
BO18.11	0	100	0	100	60	8
BO18.12	100	0	0	100	60	7
BO18.13	0	200	20	50	60	8
BO18.14	0	150	0	50	60	8
BO19.1	0	200	0	50	50	8
BO19.2	0	200	0	22	50	8
BO19.3	200	0	0	22	50	6
BO20.1	0	200	20	0	40	8
BO20.2	0	200	20	22	40	8
BO20.3	0	200	0	0	40	8
BO20.4	0	200	0	22	40	8
BO21.1	0	200	0	22	30	8
BO21.2	0	200	20	22	30	8
BO21.3	0	200	0	50	30	8
BO21.4	100	100	20	50	30	8
BO22.1	200	0	0	50	25	1
BO22.2	0	200	0	50	25	8
BO22.3	50	150	0	50	25	8
BO22.4	0	200	0	22	25	8
BO22.5	0	200	20	22	25	8
BO23.1	0	200	20	25	20	8
BO23.2	0	200	0	25	20	8

BO23.3	100	100	0	50	20	2
BO24.1	0	200	0	25	15	3
BO24.2	0	200	20	25	15	8
BO24.3	50	150	0	50	15	3
BO25.1	0	200	20	25	10	4

a) 1 – flüssig, 2 – viskos, 3 – hochviskos, 4 – gallertartig, 5 – gallert- bis gummiartig, 6 – gummiartig, 7 – gummiartig bis fest, 8 – fest

Systematische Untersuchung der Abhängigkeit der benötigten Aushärtedosis vom Verhältnis HEMA/GMA in der Festigerlösung:

Probe	HEMA/ μ L (%)	GMA/ μ L (%)	EGDMA/ μ L	Wasser/ μ L	20kGy ^{a)}	30kGy ^{a)}	40kGy ^{a)}	50kGy ^{a)}	60kGy ^{a)}
BO58	185 (100)	0	15	50	1	1	2	4	5
BO59	166,5 (90)	18,5 (10)	15	50	1	1	2	5	6
BO60	148 (80)	37 (20)	15	50	1	1	4	6	7
BO61	129,5 (70)	55,5 (30)	15	50	1	3	4	6	8
BO62	111 (60)	74 (40)	15	50	1	3	5	7	8
BO63	92,5 (50)	92,5 (50)	15	50	2	4	6	8	8
BO64	74 (40)	111 (60)	15	50	2	4	6	7	8
BO65	55,5 (30)	129,5 (70)	15	50	4	6	8	8	8
BO66	37 (20)	148 (80)	15	50	4	6	8	8	8
BO67	18,5 (10)	166,5 (90)	15	50	4	7	8	8	8
BO68	0	185 (100)	15	50	5	8	8	8	8

a) 1 – flüssig, 2 – viskos, 3 – hochviskos, 4 – gallertartig, 5 – gallert- bis gummiartig, 6 – gummiartig, 7 – gummiartig bis fest, 8 – fest

Vergleich der drei Quervernetzer GDMA, EGDMA und PEGDMA: als Reinsubstanzen und als Zusatz von jeweils 4-8% zur Festigerlösung aus HEMA/GMA/Wasser:

Probe	Mon./ μ L	GDMA	EGDMA	PEGDMA	Wasser/ μ L	20kGy ^{a)}	30kGy ^{a)}	40kGy ^{a)}	50kGy ^{a)}	60kGy ^{a)}
BO76	0	50	0	0	0	8	8	8	8	8
BO77	0	0	50	0	0	1	4	6(s)	8(s)	8
BO78	0	0	0	50	0	4	7(s)	8	8	8
BO79	36	4 (8%)	0	0	10	4	8(f)	8	8	8
BO80	36	0	4 (8%)	0	10	3-4	7	8(s)	8	8
BO81	36	0	0	4 (8%)	10	3	5-6	8(f)	8	8
BO82	37	3 (6%)	0	0	10	4	6	8(f)	8	8
BO83	37	0	3 (6%)	0	10	3-4	5-6	8(s)	8	8
BO84	37	0	0	3 (6%)	10	3	5	8(f)	8	8
BO85	38	2 (4%)	0	0	10	3-4	7	8(f)	8	8
BO86	38	0	2 (4%)	0	10	3	4-5	8(f)	8	8
BO87	38	0	0	2 (4%)	10	3	4	7	8(f)	8

a) 1 – flüssig, 2 – viskos, 3 – hochviskos, 4 – gallertartig, 5 – gallert- bis gummiartig, 6 – gummiartig, 7 – gummiartig bis fest, 8 – fest, (f) – flexibel, (s) – spröde; Mon. – (GMA + HEMA 1:1)

Systematische Untersuchung der Abhängigkeit der benötigten Aushärtedosis vom Verhältnis MMA/HEMA:

Probe	MMA/ μ L	HEMA/ μ L	20kGy	30kGy ^{a)}	60kGy ^{a)}	70kGy ^{a)}	80kGy ^{a)}	90kGy ^{a)}	100kGy ^{a)}
BO133	1000	0	0	0	0				
BO134	900	100	1	1	2	2	4	3	7
BO135	800	200	1	1	1	2	4	4	7
BO136	700	300	1	1	2	2	5		
BO137	600	400	1	1	4	5	5		
BO138	500	500	1	1	4	5	6		
BO139	400	600	1	1	4	5	7		
BO140	300	700	1	1	6	5	7		
BO141	200	800	1	1	6	7	7		
BO142	100	900	1	1	6	7	7		
BO143	0	1000	1	1	7	7	7		

a) 0 – verdunstet, 1 – flüssig, 2 – viskos, 3 – hochviskos, 4 – flüssig mit wenig festen Stellen,
5 – feste Schicht mit viel flüssigem Film, 6 – fest mit etwas flüssigem Film, 7 – fest

6.3 Elektroneninduzierte Festigung auf Terrakotta

Für die folgenden Versuche wurden standardisierte Terrakotta-Probestücke verwendet, die zu diesem Zweck in der Keramik-Fachhochschule Landshut hergestellt wurden. Diese gleichen der Originalterrakotta aus Lintong in Wasseraufnahmevermögen und Porengröße. Sie haben die Maße 7.4 x 3.8 x 2.7 cm und 3.7 x 3.8 x 2.7 cm.

Für Haftungsversuche zwischen Terrakotta und Qi-Lack wurden originale Lackschollen aus dem Museum der Terrakottaarmee in Lintong verwendet. Diese wurden zunächst 24 h in einer Klimakammer bei ca. 90% Luftfeuchte konditioniert, mit Wasser gewaschen und anschließend auf die wassergesättigten Terrakottastücke gelegt. Es folgten drei mit Kompressen durchgeführte Tränkungs-schritte (30%, 60%, 80% Festiger in Wasser), die jeweils 2-3 Tage dauerten und ebenfalls in der Klimakammer durchgeführt wurden. Die Kompressen bestehen aus ca. 0.5 cm dicker Watte auf einer Schicht dünnen Zellstoffs. Die getränkten Proben wurden anschließend mit Elektronen bestrahlt und beurteilt. Die Lagerung der Proben nach der Bestrahlung erfolgte in offenen, mit Zellstoff ausgekleideten Plastikgefäßen, bis die Proben vollkommen trocken waren.

Festigung von originalen Lackschollen auf vorgefertigten Terrakottaproben – Vorversuche zum Vergleich von HEMA und GMA:

Probe	Komponenten	g*	gew%	Dosis/kGy	Ergebnis	nach 1 Tag
BO34.1	HEMA	11,1	37	30	Lackschollen fest, Oberfläche hell,matt	1 von 2 Schollen fest, andere abgelöst, Oberfläche hell, matt
	GMA	11,1	37			
	EGDMA	1,85	6			
	Wasser	6	20			
BO34.2	HEMA	22,2	74	60	Lackschollen fest, Festiger teilweise noch viskos	1 von 3 Schollen fest, andere abgelöst, etwas Glanz
	EGDMA	1,86	6			
	Wasser	6	20			
BO34.3	GMA	24	80	20+15	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, glänzend	etwas weniger Glanz, sonst unverändert
	Wasser	6	20			
BO34.4	GMA	22,2	74	15+15	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, glänzend	gummiartige Film löst sich samt Lack ab, am Rand fest
	EGDMA	1,81	6			
	Wasser	6	20			
BO46	HEMA	7,4	74	60	Lackschollen fest, Oberfläche hell,matt	unverändert
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			

BO47	GMA EGDMA Wasser	7,4 0,6 2	74 6 20	30	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, etwas Glanz	unverändert
BO48	GMA Wasser	8 2	80 20	30	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, etwas Glanz	Schollen abgelöst, Oberfl. dunkler, matt Glanz verschwunden
BO49	HEMA GMA EGDMA Wasser	3,7 3,7 0,6 2	37 37 6 20	45	Lackschollen fest, Oberfläche hell,matt	unverändert

*g – Gramm

Festigung von originalen Lackschollen auf vorgefertigten Terrakottaproben – systematische Variierung des Verhältnisses von HEMA zu GMA:

Probe	Komponenten	mL	vol%	Dosis/kGy	Ergebnis	nach 3 Tagen
BO56.1	HEMA GMA EGDMA Wasser	3,7 3,7 0,6 2	37 37 6 20	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkler, matt	Lackscholle fest, Oberfläche aufgehell, matt
BO56.2	HEMA GMA EGDMA Wasser	3 4,4 0,6 2	30 44 6 20	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkler, um die Scholle Glanz	Lackscholle fest, Oberfläche etwas aufgehell, um die Scholle Glanz
BO56.3	HEMA GMA EGDMA Wasser	2,2 5,2 0,6 2	22 52 6 20	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkel, um die Scholle etwas Glanz	Scholle beweglich, Oberfläche minimal aufgehell, um die Scholle etwas Glanz
BO56.4	HEMA GMA EGDMA Wasser	1,5 5,9 0,6 2	15 59 6 20	40	Lackschollen fest, Oberfläche dunkel, um die Scholle etwas Glanz	Lackschollen fest, Oberfläche minimal aufgehell, um die Scholle etwas Glanz

Festigung von Lackschollen auf originaler Terrakotta aus dem Museum:

Probe	Festiger	Terrakotta	Dosis/kGy	Ergebnis
BO94.1	72,5% HEMA 7,5% EGDMA 20% Wasser	grau 10,8x9,0x3,5cm	60	matt, hell, Lackschollen fest
BO94.2	37% HEMA 37% GMA 6% EGDMA 20% Wasser	grau 11,5x7,8x3,1cm	40	matt, hell, Lackschollen fest
BO94.3	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	rot 11,3x7,1x2,8cm	40	matt, hell, Lackschollen fest

6.4 Untersuchungen zur Glanzfleckenbildung

In den folgenden Versuchen wurden die unterschiedlichen Methacrylate (je 30-50 mg), ggf. mit einem Zusatz von ca. 100 mg Terrakotta und/oder 50 mg Malachit, in Glas- oder Polystyrolgefäßen stehen lassen und auf eventuelle spontane Polymerisationen hin beobachtet. Einige der Proben wurden zusätzlich erwärmt. Nach spätestens drei Monaten wurden die Ergebnisse dokumentiert:

Probe	Methacrylate	Zusätze	Gefäß	Behandlung	Ergebnis
BO12.1	HEMA	Malachit	RG	23h rühren bei RT und 7h bei 70°C	flüssig
BO12.2	EGDMA	Malachit	RG	23h rühren bei RT und 7h bei 70°C	flüssig
BO73.1	EGDMA	Terrakotta	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO73.2	GDMA	Terrakotta	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO73.3	EGDMA	Malachit	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO73.4	GDMA	Malachit	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO73.5	EGDMA	Terrakotta und Malachit	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO73.6	GDMA	Terrakotta und Malachit	RG	7d bei RT stehen lassen + 7h bei 66°C	flüssig
BO89.1	GDMA		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.2	PEGDMA		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig, Dose trüb
BO89.3	EGDMA		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	klebrig fest, Dose trüb und weich
BO89.4	GDMA	Terrakotta	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.5	PEGDMA	Terrakotta	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig, Dose trüb
BO89.6	EGDMA	Terrakotta	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	klebrig fest, Dose trüb und weich
BO89.10	GDMA	Terrakotta und Malachit	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.11	PEGDMA	Terrakotta und Malachit	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig, Dose trüb
BO89.12	EGDMA	Terrakotta und Malachit	PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	klebrig fest, Dose trüb und weich
BO89.13	GDMA		Glasdose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.14	PEGDMA		Glasdose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig

BO89.15	EGDMA		Glasdose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.16	PLEX		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.17	GMA		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig
BO89.18	HEMA		PS-Dose	3 Monate bei RT stehen lassen	flüssig

Für die folgenden Versuche wurden Terrakottaprobestücke mit einer Sperrschicht aus 3% wässriger Hautleimlösung versehen und anschließend mit Pigmenten bemalt, die mit 3% Gummi Arabikum in Wasser gebunden waren. Es wurden Pigmente ausgewählt, die bei der Terrakottaarmee häufig vorkommen: Malachit, Chinesisch Violett, Azurit, Eisenoxid (rot), Ocker, Zinnober und Bleiweiß. Die bemalten Proben wurden mit Hilfe von Kompressen mit verschiedenen Methacrylaten getränkt und anschließend mit Elektronen bestrahlt. Nach der Behandlung wurden die Terrakottastücke in offenen Behältern gelagert und mehrere Monate lang auf das Auftreten von Glanzstellen beobachtet.

Probe	Tränkungsmittel	Tränkung	Bestrahlung
BO33.1	37% HEMA / 37% GMA / 6% EGDMA / 20% Wasser	auf feuchte Terrakotta; in 3 Schritten a 2 Tage	40kGy
BO33.2	74% HEMA / 6% EGDMA / 20% Wasser	auf feuchte Terrakotta; in 3 Schritten a 2 Tage	60kGy
BO33.3	80% GMA / 20% Wasser	auf feuchte Terrakotta; in 3 Schritten a 2 Tage	30kGy
BO33.5	80% HEMA / 20% Wasser	auf feuchte Terrakotta; in 3 Schritten a 2 Tage	60kGy
BO33.6	80% EGDMA / 20% Wasser	auf feuchte Terrakotta; in 3 Schritten a 2 Tage	30kGy
BO75.3	EGDMA	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 6 Tage	keine
BO75.4	PEGDMA	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 6 Tage	keine
BO88.1	PLEX	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 3 Tage	100kGy
BO88.2	PEGDMA	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 3 Tage	100kGy
BO88.3	EGDMA	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 3 Tage	100kGy
BO88.4	HEMA	auf feuchte Terrakotta; in 1 Schritt: 3 Tage	100kGy
BO109.1	HEMA	auf trockene Terrakotta; in 1 Schritt: 7 Tage	60kGy
BO109.2	PEGDMA	auf trockene Terrakotta; in 1 Schritt: 7 Tage	40kGy

BO109.3	GDMA	auf trockene Terrakotta; in 1 Schritt: 7 Tage	40kGy
BO109.4	EGDMA	auf trockene Terrakotta; in 1 Schritt: 7 Tage	40kGy
BO109.5	GMA	auf trockene Terrakotta; in 1 Schritt: 7 Tage	40kGy

6.5 Festigung von Originalfragmenten

Alle Originalfragmente wurden zunächst in einer Klimakammer mit angebrachtem Mikroskop bei ca. 90% Luftfeuchte gereinigt, dann dokumentiert und fotografiert. Die Tränkung mit dem Festigungsmittel erfolgte, wie bei den Vorversuchen beschrieben, in drei Schritten mit Hilfe von Kompressen. Bei besonders empfindlicher Pigmentschicht wurde von der Unterseite her getränkt, wobei das Fragment in ein Becherglas mit Festigerlösung gestellt wurde.

Fragment	Ausgrabung	Lack und Pigmente	Festiger	Bestrahlung	Ergebnis
F001/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 6.5x3.0x1.0cm	relativ gut erhalten grün	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt
F002/07*	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 8.3x4.5x3.1cm	relativ gut erhalten weiß, etwas pink	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt, Glanzstellen wegen Nachsprühen
F003/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 7.0x7.3x5.3cm	relativ gut erhalten rot, hellblau	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.9.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt

* Dieses Fragment wurde von der Unterseite her getränkt, ohne Kompressen

Nach der Tränkung wurden die Fragmente in wasserdichten Dosen zur Elektronenstrahlanlage ELV-8 INP Novosibirsk (2-40 mA, 0.8-2.5 MeV) des Xi'an Radiation Research Center bei Lintong transportiert und dort bestrahlt. Die Lagerung erfolgte in offenen Gefäßen im Laborbereich des Museums in Lintong. Sowohl drei Stunden nach der Bestrahlung als auch 15 Monate später wurden die Fragmente fotografiert und beurteilt. Die Farbfassung war in beiden Fällen gefestigt und es wurde bisher keine Glanzfleckenbildung beobachtet.

6.6 Analysen der Polymere und Copolymere

6.6.1. Beschaffenheit der Polymerfilme

Vorbereitung dünner, ebenmäßiger Filme für mikroskopische Aufnahmen und AFM-Untersuchungen:

Unmittelbar vor dem Auftragen der Methacrylate wurden die Glasobjektträger vorbehandelt, um ihre Benetzbarkeit zu Erhöhen. Sie wurden 15 min bei 80°C in ein Reinigungsbad aus dest. Wasser (45 mL), 30% Wasserstoffperoxidlösung (70 mL) und konz. Schwefelsäure (165 mL) gestellt und anschließend mit viel dest. Wasser ab gespült. Nach dem Trockenblasen mit Stickstoff wurden die Objektträger in flache Polystyroidosen gelegt, mit Methacrylatmischungen benetzt und mit Elektronen bestrahlt.

Probe	HEMA/%	GMA/%	Wasser/%	EGDMA/%	GDMA/%	Dosis/kGy
BO178	72.5	0	20	7.5	0	60
BO179	37	37	20	0	6	40
BO180	100	0	0	0	0	60, 70
BO182	0	0	0	100	0	40
BO183	0	0	0	0	100	15
BO184	80	0	20	0	0	60, 70
BO185	0	80	20	0	0	60
BO186	80	20	0	0	0	60
BO187	65	35	0	0	0	60
BO188	50	50	0	0	0	60
BO189	35	65	0	0	0	60
BO190	20	80	0	0	0	60
BO191	64	16	20	0	0	60
BO192	52	28	20	0	0	60
BO193	40	40	20	0	0	60
BO194	28	52	20	0	0	60
BO195	16	64	20	0	0	60
BO196	90	10	0	0	0	60
BO197	10	90	0	0	0	60
BO198	72	8	20	0	0	60
BO199	8	72	20	0	0	60

Ergebnis: Nahezu alle Ansätze ergaben feste, glatte Filme. Die drei Proben BO180 (HEMA), BO186 (HEMA/GMA 80/20) und BO196 (HEMA/GMA 90/10) zeigen dagegen eine wellenartige Oberflächenstruktur. Die hergestellten Polymerfilme wurden im Anschluss unter dem Mikroskop betrachtet sowie mittels AFM analysiert.

6.6.2. Polymerisationsumsatz und Aushärtebedingungen

Als Grundlage für die Bestimmung der Polymerisationsumsätze (U) wurden zunächst mehrere IR-Spektren von reinem HEMA bzw. GMA aufgenommen und die Absorptionen der signifikanten Peaks bei 2954 cm^{-1} (Methylgruppe) und bei 814 cm^{-1} (CC-Doppelbindung) dokumentiert. Der Quotient der beiden Werte wurde zur Eichung jeweils gleich $U = 0\%$ (d.h. 0% Polymer) gesetzt.

Probe	funkt. Gruppe	Peak/ cm^{-1}	Absorption	Q (Abs.)
H1	CH ₃	2954.0	0.0291	0.986254296
	C=C	813.7	0.0287	
H2	CH ₃	2954.0	0.0292	0.979452055
	C=C	813.7	0.0286	
H3	CH ₃	2954.0	0.0292	0.979452055
	C=C	813.7	0.0286	
H4	CH ₃	2954.0	0.0294	0.969387755
	C=C	813.7	0.0285	
H5	CH ₃	2954.0	0.0293	0.986348123
	C=C	813.7	0.0289	
G1	CH ₃	2954.0	0.0278	1.064748201
	C=C	813.7	0.0296	
G2	CH ₃	2954.0	0.0277	1.068592058
	C=C	813.7	0.0296	
G3	CH ₃	2954.0	0.0277	1.061371841
	C=C	813.7	0.0294	
G4	CH ₃	2954.0	0.0278	1.064748201
	C=C	813.7	0.0296	
G5	CH ₃	2954.0	0.0276	1.06884058
	C=C	813.7	0.0295	
→ HEMA	CH ₃	2954.0	0.06454	0.9802
	C=C	813.7	0.02866	
→ GMA	CH ₃	2954.0	0.04022	1.0657
	C=C	813.7	0.02954	

H1-H5 – HEMA; G1-G5 – GMA; Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks:

Absorption Doppelbindung / Absorption Methylgruppe; in rot: gemittelte Messwerte

Aus den Messwerten ergibt sich für HEMA und GMA jeweils eine Eichskala der Absorptionsverhältnisse Q(Abs.) zur Bestimmung der Polymerisationsgrade. Für HEMA reicht die Skala von 0.9802 ($U = 0\%$) bis 0 ($U = 100\%$) und für GMA entsprechend von 1.0657 ($U = 0\%$) bis 0 ($U = 100\%$).

Verfolgung der thermischen Polymerisation von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie:

Es wurde 1 mL HEMA bzw. 1 mL GMA mit je 4-5 mg AIBN in ein offenes RG gegeben und bei 68°C polymerisiert. Alle 3 min (bzw. 5 min.) wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und mittels IR-Spektroskopie ausgemessen. Die Spektren wurden zunächst von Transmission in Absorption umgerechnet und die entsprechenden Werte für die beiden signifikanten Peaks bei 2954 cm⁻¹ (Methylgruppe) und bei 814 cm⁻¹ (CC-Doppelbindung) dokumentiert. Die zugehörigen Polymerisationsumsätze berechnen sich aus:

$$U = (0.9802 - Q(\text{Abs.})) / 0.0098 \quad (\text{für HEMA})$$

$$U = (1.0657 - Q(\text{Abs.})) / 0.0107 \quad (\text{für GMA})$$

Probe	funkt. Gruppe	Peak/cm ⁻¹	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U/% ^{b)}
HEMA, 3'	CH ₃	2954.0	0.0292	0.9586	2
	C=C	813.7	0.0280		
HEMA, 6'	CH ₃	2954.0	0.0297	0.9412	4
	C=C	813.7	0.0280		
HEMA, 9'	CH ₃	2954.0	0.0245	0.9312	5
	C=C	813.7	0.0228		
HEMA, 12'	CH ₃	2954.0	0.0231	0.9214	6
	C=C	813.7	0.0213		
HEMA, 15'	CH ₃	2954.0	0.0214	0.8920	9
	C=C	813.7	0.0191		
HEMA, 18'	CH ₃	2954.0	0.0277	0.8231	16
	C=C	813.7	0.0228		
HEMA, 21'	CH ₃	2954.0	PROBE	IST	FEST!
	C=C	813.7			

a) Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks: Abs. Doppelbindung / Abs. Methylgruppe; b) U – Polymerisationsumsatz; 3'–21' – Reaktionszeit in Minuten

Probe	funkt. Gruppe	Peak/cm ⁻¹	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U/% ^{b)}
GMA, 5'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0427	2
	C=C	813.7	0.0293		
GMA, 10'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0356	3
	C=C	813.7	0.0291		
GMA, 15'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0320	3
	C=C	813.7	0.0290		
GMA, 20'	CH ₃	2954.0	0.0280	1.0321	3
	C=C	813.7	0.0289		
GMA, 25'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0323	3
	C=C	813.7	0.0287		

GMA, 30'	CH ₃	2954.0	0.0275	1.0254	4
	C=C	813.7	0.0282		
GMA, 35'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0216	4
	C=C	813.7	0.0284		
GMA, 40'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0216	4
	C=C	813.7	0.0284		
GMA, 45'	CH ₃	2954.0	0.0276	1.0145	5
	C=C	813.7	0.0280		
GMA, 50'	CH ₃	2954.0	0.0277	0.9819	8
	C=C	813.7	0.0272		
GMA, 55'	CH ₃	2954.0	0.0278	0.9388	12
	C=C	813.7	0.0261		
GMA, 60'	CH ₃	2954.0	PROBE	IST	FEST!
	C=C	813.7			

- a) Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks: Abs. Doppelbindung / Abs. Methylgruppe; b) U – Polymerisationsumsatz; 5'-60' – Reaktionszeit in Minuten

Verfolgung der elektroneninduzierten Polymerisation von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie:

Monomer	Dosis/kGy	Peak/cm ⁻¹	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U/% ^{b)}
HEMA	10	2954	0.0244	0.8900	9
		813.7	0.0217		
HEMA	20	2954	0.0263	0.7985	19
		813.7	0.0210		
HEMA	30	2954	0.0305	0.7443	24
		813.7	0.0227		
HEMA	40	2954	0.0317	0.6278	36
		813.7	0.0199		
HEMA	50	2954	NICHT	MEHR	MESSBAR*
		813.7			
GMA	5	2954	0.0224	0.8527	21
		813.7	0.0191		
GMA	10	2954	0.0269	0.7695	28
		813.7	0.0207		
GMA	15	2954	NICHT	MEHR	MESSBAR*
		813.7			

a) Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks:

Abs. Doppelbindung / Abs. Methylgruppe; b) U – Polymerisationsumsatz;

* Peak bei 814 nm nicht mehr klar im Spektrum erkennbar wegen dominierendem Polymeranteil

Bestimmung der Aushärtezeiten systematisch variierender HEMA/GMA-Mischungen und Vergleich mit entsprechenden Aushärtedosen bei elektroneninduzierten Ansätzen:

Es wurde je 1 mL Lösung mit 4-5 mg AIBN in ein offenes RG gegeben und bei 68°C polymerisiert. Sobald die Probe glasartig fest war, wurde die Reaktionszeit dokumentiert. Die Vergleichswerte für die Aushärtedosen sind Abschnitt 5.2 entnommen.

HEMA / vol%	GMA / vol%	Aushärtezeit	Aushärtedosis
100	0	20 min	70 kGy
80	20	25 min	50 kGy
50	50	30 min	40 kGy
20	80	40 min	30 kGy
0	100	60 min	20 kGy

6.6.3 Copolymerisationsparameter von HEMA und GMA

Thermisches Anpolymerisieren von HEMA/GMA-Mischungen:

Es wurde je 1 mL Lösung mit 5-6 mg AIBN bzw. 10 mg DBPO in ein verschlossenes Gläschen gegeben und das Gemisch wenige Minuten in ein auf 70°C vorgeheiztes Ölbad gestellt. Vor dieser Behandlung wurden die Zusammensetzungen der Lösungen mittels GC und ¹H-NMR bestimmt. Die anpolymerisierten Proben wurden im Eisbad abgekühlt und anschließend abermals analysiert.

Probe	Verhältnis HEMA/GMA vol%	Verhältnis HEMA/GMA laut GC	Verhältnis HEMA/GMA laut NMR	Behandlung	Reaktionsgemisch laut GC	Reaktionsgemisch laut NMR
BO168	10 / 90	18 / 82	15 / 85	10mg DBPO; 7 min	13 / 87	13 / 87
BO169	30 / 70	48 / 52	39 / 61	10mg DBPO; 7 min	43 / 57	38 / 62
BO170	50 / 50	71 / 29	58 / 42	10mg DBPO; 6 min	65 / 35	56 / 44
BO171	70 / 30	86 / 14	75 / 25	10mg DBPO; 6 min	80 / 20	73 / 27
BO172	90 / 10	94 / 6	90 / 10	10mg DBPO; 5 min	91 / 9	90 / 10
BO173*	10 / 90	10 / 90	13 / 87	8mg AIBN, 5 min		
BO174	30 / 70	49 / 51	46 / 54	8mg AIBN, 3 min	39 / 61	41 / 59
BO175	50 / 50	63 / 37	61 / 39	8mg AIBN, 3 min	60 / 40	58 / 42
BO176	70 / 30	79 / 21	75 / 25	8mg AIBN, 3 min	76 / 24	74 / 26
BO177	90 / 10	95 / 5	93 / 7	8mg AIBN, 2 min	94 / 6	92 / 8

* Diese Probe ist fest geworden und konnte nicht weiter analysiert werden

Daten für die Ermittlung der R-Parameter der thermischen Copolymerisation nach Fineman und Ross:

M_H^a (NMR)	m_H^b (NMR)	M_G^c (NMR)	m_G^d (NMR)	M_H^a (GC)	m_H^b (GC)	M_G^c (GC)	m_G^d (GC)
0.15	0.17	0.85	0.83	0.18	0.23	0.82	0.77
0.39	0.4	0.61	0.6	0.48	0.53	0.52	0.47
0.58	0.6	0.42	0.4	0.71	0.77	0.29	0.23
0.75	0.77	0.25	0.23	0.86	0.92	0.14	0.08
0.9	0.9	0.1	0.1	0.94	0.97	0.06	0.03
0.46	0.51	0.54	0.49	0.49	0.59	0.51	0.41
0.61	0.64	0.39	0.36	0.63	0.66	0.37	0.34
0.75	0.76	0.25	0.24	0.79	0.82	0.21	0.18
0.93	0.94	0.07	0.06	0.95	0.96	0.05	0.04

a) M_H – HEMA-Anteil im Monomergemisch; b) m_H – HEMA-Anteil im Polymer;

c) M_G – GMA-Anteil im Monomergemisch; d) m_G – GMA-Anteil im Polymer

Elektroneninduziertes Anpolymerisieren von HEMA/GMA-Mischungen:

Vor der Bestrahlung wurden die Zusammensetzungen der Lösungen mittels GC und $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Anschließend wurden je 50 μL der Mischungen auf Glasobjektträger getropft und mit Elektronen bestrahlt. Die anpolymerisierten Proben wurden zum Transport von der Anlage in Gläschen umgefüllt und anschließend erfolgte die Analyse der Reaktionsgemische mittels GC und $^1\text{H-NMR}$.

Probe	Verhältnis HEMA/GMA vol%	Verhältnis HEMA/GMA laut GC	Verhältnis HEMA/GMA laut NMR	Dosis/ kGy	Ergebnis	Reaktionsgemisch laut GC	Reaktionsgemisch laut NMR
BO148	50 / 50	58 / 42	58 / 42	10	gelartig	64 / 36	61 / 39
BO149	66 / 33	78 / 22	72 / 28	10	viskos	85 / 15	81 / 19
BO150	33 / 66	38 / 62	37 / 63	10	gelartig	42 / 58	40 / 60
BO164	75 / 25	78 / 22	76 / 24	20	viskos	80 / 20	77 / 23
BO165	50 / 50	55 / 45	55 / 45	15	gelartig	57 / 43	60 / 40
BO166	25 / 75	28 / 72	27 / 73	10	gallertartig	31 / 69	28 / 72
BO186	80 / 20	84 / 16	83 / 17	20	viskos	85 / 15	85 / 15
BO187	65 / 35	72 / 28	73 / 27	15	hochviskos	74 / 26	75 / 25
BO188	50 / 50	54 / 46	58 / 42	5	hochviskos	56 / 44	60 / 40
BO189	35 / 65	39 / 61	43 / 57	5	gelartig	43 / 57	46 / 54
BO190	20 / 80	23 / 77	27 / 73	5	gallertartig	24 / 76	29 / 71
BO196	90 / 10	92 / 8	90 / 10	20	viskos	95 / 5	93 / 7
BO197	10 / 90	12 / 88	15 / 85	5	gallertartig	16 / 84	21 / 79

Daten für die Ermittlung der R-Parameter der thermischen Copolymerisation nach Fineman und Ross:

M_H^a (NMR)	m_H^b (NMR)	M_G^c (NMR)	m_G^d (NMR)	M_H^a (GC)	m_H^b (GC)	M_G^c (GC)	m_G^d (GC)
0.58	0.61	0.42	0.39	0.58	0.52	0.42	0.48
0.72	0.81	0.28	0.19	0.78	0.71	0.22	0.29
0.37	0.4	0.63	0.6	0.38	0.34	0.62	0.66
0.76	0.77	0.24	0.23	0.78	0.76	0.22	0.24
0.55	0.6	0.45	0.4	0.55	0.53	0.45	0.47
0.27	0.28	0.73	0.72	0.28	0.25	0.72	0.75
0.83	0.85	0.17	0.15	0.84	0.83	0.16	0.17
0.73	0.75	0.27	0.25	0.72	0.7	0.28	0.3
0.58	0.6	0.42	0.4	0.54	0.52	0.46	0.48
0.43	0.46	0.57	0.54	0.39	0.35	0.61	0.65
0.27	0.29	0.73	0.71	0.23	0.22	0.77	0.78
0.9	0.93	0.1	0.07	0.92	0.89	0.08	0.11
0.15	0.21	0.85	0.79	0.12	0.08	0.88	0.92

a) M_H – HEMA-Anteil im Monomergemisch; b) m_H – HEMA-Anteil im Polymer;

c) M_G – GMA-Anteil im Monomergemisch; d) m_G – GMA-Anteil im Polymer

GPC-Messungen:

Die Monomergemische BO188 (HEMA/GMA 50:50) und BO189 (HEMA/GMA 35:65) wurden mit 15 kGy bzw. 10 kGy bestrahlt und die resultierenden gallertartigen Proben in Dimethylacetamid gelöst. Es folgte eine GPC-Analyse mit Wasser als Lösungsmittel.

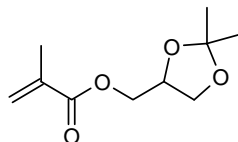
Ergebnisse:

BO188 $M_w / M_n = 19.5$ $M_w = 195956$ Da $M_n = 10041$ Da

BO189 $M_w / M_n = 19.9$ $M_w = 119684$ Da $M_n = 5987$ Da

6.7 Synthesen der Monomere

2-Methacrylsäure-2,2-dimethyl[1,3]dioxolan-4-ylmethylester (1)



Eine Lösung aus Solketal (5.0 mL, 40 mmol), Methylmethacrylat (8.6 mL, 80 mmol), Titan-tetraisopropoxid (0.6 mL, 2 mmol) und einer kat. Menge *para*-Phenylendiamin in Cyclohexan (80 mL) wurde 5.5 h unter Rückfluss gerührt. Während der Reaktion wurde kontinuierlich das entstehende Methanol durch Destillation über Molsieb (3Å, 23 g) entfernt. Zum erkalteten Reaktionsgemisch wurde 2N Salzsäure (1 mL) gegeben und anschließend die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde mit 60 mL ges. Na₂CO₃-Lsg. und mit 20 mL dest. Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Destillation im Vakuum (58°C bei 6·10⁻² mbar) ergab **1** (6.3 g, 79%) als farblose Flüssigkeit.

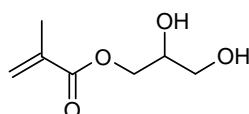
¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 6.14 (d, 1 H, H_{Vinyl}), 5.59 (d, 1 H, H_{Vinyl}), 4.38-4.33 (m, 1 H, CH), 4.21-4.20 (dd, 2 H, COOCH₂), 4.11-4.07 (dd, 1 H, COOCH₂CHCH₂), 3.81-3.77 (dd, 1 H, COOCH₂CHCH₂), 1.95 (s, 3 H, CH₂CCH₃), 1.43 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 167.4 (C_{Carbonyl}), 136.1 (quart. C_{Vinyl}), 126.3 (sek. C_{Vinyl}), 110.0 (quart.), 73.8 (CH), 66.6 (COOCH₂), 64.9 (COOCH₂CHCH₂), 26.9 (CH₃), 25.6 (CH₃), 18.5 (CH₂CCH₃).

DEI-MS (70 eV): *m/z* = 69, 101, 185 [M - CH₃]⁺.

EA: C₁₀H₁₆O₄ (200.2): ber. C 59.98%, H 8.05%; gef. C 59.55%, H 7.90%.

2-Methacrylsäure-2,3-dihydroxypropylester (Glycerolmethacrylat) (2)



Eine Mischung aus 2-Methylacrylsäure-2,2-dimethyl[1,3]dioxolan-4-ylmethylester (1 g, 5 mmol), dest. Wasser (7.5 mL), Eisessig (2.25 mL) und einer kleinen Menge *p*-

Methoxyphenol wurde in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt und 8 min bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) gereinigt. Glycerolmethacrylat (691 mg, 86%) wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

R_f (Kieselgel, Ethylacetat): 0.58.

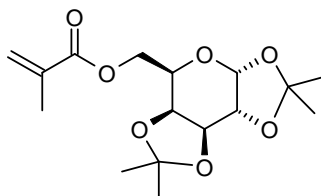
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ = 6.15 (d, 1 H, H_{Vinyl}), 5.64 (d, 1 H, H_{Vinyl}), 4.25-4.13 (m, 2 H, COOCH_2), 3.90-3.85 (m, 1 H, CH), 3.60-3.58 (dd, 2 H, CH_2OH), 1.96 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ = 168.6 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 137.5 (quart. C_{Vinyl}), 126.2 (sek. C_{Vinyl}), 71.0 (CH), 66.7 (COOCH_2), 63.9 (CHCH_2OH), 18.2 (CH_3).

DEI-MS (70 eV): m/z = 41, 69, 129, 161 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

EA: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (160.2): ber. C 52.49%, H 7.55%; gef. C 51.85%, H 7.55%.

1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose-6-methacrylat (**3**)



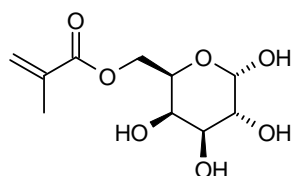
Eine Lösung aus 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose (5.2 g, 20 mmol), Methylmethacrylat (4.3 mL, 40 mmol), Titan-tetraisopropoxid (0.3 mL, 1 mmol) und einer kat. Menge *para*-Phenylendiamin in Cyclohexan (40 mL) wurde 5 h unter Rückfluss gerührt. Während der Reaktion wurde kontinuierlich das entstehende Methanol durch Destillation über Molsieb (3Å , 13 g) entfernt. Zum erkalteten Reaktionsgemisch wurde 2N Salzsäure (1 mL) gegeben und anschließend die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde mit 40 mL ges. Na_2CO_3 -Lsg. und mit 20 mL dest. Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Rohprodukt **3** (5.30 g, 81%) wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 6.08$ (d, 1 H, H_{vinyl}), 5.63 (d, 1 H, H_{vinyl}), 5.47 (d, 1 H, $\text{H1}'$), 4.66 (dd, 1 H, $\text{H3}'$), 4.37 (dd, 1 H, $\text{H6}'$), 4.33 (dd, 1 H, $\text{H2}'$), 4.25 (dd, 1 H, $\text{H6}'$), 4.20 (dd, 1 H, $\text{H4}'$), 4.10 (ddd, 1 H, $\text{H5}'$), 1.91 (s, 3 H, CH_2CCH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.32 (s, 3 H, CH_3), 1.31 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 167.2$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 134.3 (quart. C_{vinyl}), 127.3 (sek. C_{vinyl}), 109.8 (quart.), 108.4 (quart.), 96.0 (CH), 71.8 (CH), 71.3 (CH), 70.9 (CH), 66.1 (CH), 63.4 (CH_2), 26.9 (CH_3), 25.6 (CH_3), 24.7 (CH_3), 24.2 (CH_3), 18.5 (CH_2CCH_3).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 313$ [$\text{M} - \text{CH}_3$] $^+$, 328 [M] $^+$.

D-Galactopyranose-6-methacrylat (4)



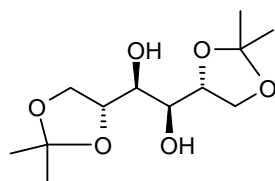
Eine Lösung aus 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose-methacrylat (1.00 g, 3.05 mmol), dest. Wasser (7.5 mL), Eisessig (2.25 mL) und einer kleinen Menge *p*-Methoxyphenol wurde in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt und 8 min bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, filtriert und aus Ethanol umkristallisiert. Das Monomer **4** (0.46 g, 61%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 86°C.

IR (ATR): $\nu = 3348$ (OH), 1701 (COO), 1640 (Vinyl).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 6.23$ (m, 1 H, $\text{H1}'$), 6.03 (d, 1 H, H_{vinyl}), 5.69 (d, 1 H, H_{vinyl}), 4.37-4.94 (m, 4 H, $\text{H2}'$ - $\text{H5}'$), 4.14 (m, 2 H, CH_2), 1.88 (s, 3 H, CH_3).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 249$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

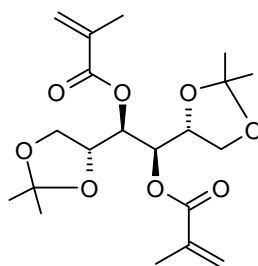
1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol (5)

Zu einer Lösung aus Zinkchlorid (8.00 g, 58.7 mmol) in trockenem Aceton (50 mL) wurde D-Mannitol (5.00 g, 27.4 mmol) gegeben und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf eine Kaliumcarbonat-Lösung (11 g K_2CO_3 auf 11 g dest. Wasser) gegossen und der entstehende Niederschlag filtriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es wurden 5.8 g (81%) farblose Nadeln isoliert.

Schmelzpunkt: 117°C.

1H -NMR (300 MHz, Aceton- d_6): δ = 4.10-3.62 (m, 8 H, CH, CH_2), 1.32 (s, 6 H, CH_3), 1.27 (s, 6 H, CH_3).

DEI-MS (70 eV): m/z = 247 $[M - CH_3]^+$.

1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol-3,4-dimethacrylat (6)

Eine Lösung aus 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol (2.6 g, 10 mmol), Methylmethacrylat (4.3 mL, 40 mmol), Titan-tetraisopropoxid (0.3 mL, 1 mmol) und einer kat. Menge *para*-Phenylendiamin in Cyclohexan (40 mL) wurde 5 h unter Rückfluss gerührt. Während der Reaktion wurde kontinuierlich das entstehende Methanol durch Destillation über Molsieb (3Å, 13 g) entfernt. Zum erkalteten Reaktionsgemisch wurde 2N Salzsäure (1 mL) gegeben und anschließend die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde mit 40 mL ges. Na_2CO_3 -Lsg.

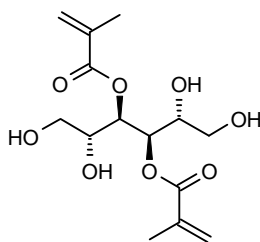
und mit 20 mL dest. Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Umkristallisation aus *n*-Hexan ergab **6** (558 mg, 14%) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.04$ (d, 2 H, H_{Vinyl}), 5.62 (d, 2 H, H_{Vinyl}), 4.27-4.20 (m, 4 H, CH), 3.99-3.87 (m, 4 H, CH_2), 1.96 (s, 6 H, CH_3), 1.35 (s, 6 H, CH_3), 1.30 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.3$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 135.3 (quart. C_{Vinyl}), 126.6 (sek. C_{Vinyl}), 109.6 (quart. C), 74.7 (CH), 71.2 (CH), 65.6 (CH_2), 27.1 (CH_3), 25.9 (CH_3), 18.1 (CH_2CCH_3).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 383$ [$\text{M} - \text{CH}_3$] $^+$.

D-Mannitol-3,4-dimethacrylat (**7**)



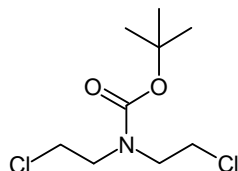
Eine Lösung aus 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannit-3,4-dimethacrylat (500 mg, 1.25 mmol), dest. Wasser (7.5 mL), Eisessig (2.25 mL) und einer kleinen Menge *p*-Methoxyphenol wurde in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt und 8 min bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach dem Trocknen im Feinvakuum wurde **7** (314 mg, 79%) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 6.12$ (d, 2 H, H_{Vinyl}), 5.69 (d, 2 H, H_{Vinyl}), 3.91-3.83 (m, 2 H, CH), 3.58-3.49 (m, 4 H, CH_2), 1.96 (s, 6 H, CH_3).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 319$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

6.8 Synthesen der Kronenether

N-*tert*-butoxycarbonyl-bis(2-chloroethyl)amin (**8**)



Zu einer eisgekühlten Lösung von Natriumhydroxid (6.47 g, 161 mmol) in Wasser (100 mL) wurde Bis(2-chloroethyl)amin hydrochlorid (7.20 g, 40.4 mmol) gegeben und Di-*tert*-butyldicarbonat (9.68 g, 44.4 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei RT gerührt und anschließend dreimal mit je 60 mL Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels ergab die Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:1) Amin **8** (6.51 g, 67 %) als farblose Flüssigkeit.

R_f (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:1) = 0.91.

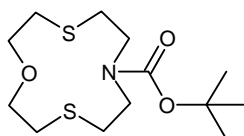
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.64-3.56 (m, 8 H, CH₂), 1.45 (s, 9 H, CH₃).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 154.7 (C_{Carbonyl}), 80.5 (C(CH₃)₃), 50.8 (NCH₂), 50.6 (NCH₂), 41.9 (ClCH₂), 41.8 (ClCH₂), 28.1 (C(CH₃)₃).

DEI-MS (70 eV): m/z = 243 [M+H]⁺.

EA C₉H₁₇Cl₂NO₂ (242.2): ber. C 44.64%, H 7.08%, N 5.78%, Cl 29.28%; gef. C 44.86%, H 7.13%, N 5.72%, Cl 28.52%.

N-*tert*-butoxycarbonyl-1-aza-4,10-dithia-7-oxacyclododekan (*N*-Boc-[12]anNS₂O) (**9**)



Zu einer Suspension von Cäsiumcarbonat (4.00 g, 12.5 mmol) und *N*-*tert*-butoxycarbonyl-bis(2-chloroethyl)amin (2.0 g, 8.2 mmol) in trockenem DMF (200 mL) wurde bei 68°C über 3 h eine Lösung von Bis(2-mercaptoethyl)ether (1.1 g, 8.2 mmol) in trockenem DMF (60

mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 12 h bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:1) ergab **9** (1.13 g, 45 %) als farbloses Öl.

R_f (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pentan 1:1) = 0.64.

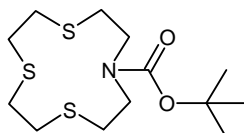
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.71-3.55 (m, 8 H, NCH_2 , OCH_2), 2.83-2.71 (m, 8 H, SCH_2), 1.42 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 155.3 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 79.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.6 (OCH_2), 73.0 (OCH_2), 47.9 (NCH_2), 46.8 (NCH_2), 32.6-31.9 (SCH_2), 28.3 (CH_3).

DEI-MS (70 eV): m/z = 57, 88, 134, 203, 234, 308 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}_2$ (307.5): ber. C 50.78%, H 8.20%, N 4.56%, S 20.86%; gef. C 50.93%, H 8.35%, N 4.49%, S 20.18%.

***N*-tert.-butoxycarbonyl-1-aza-4,10,7-trithiacyclododekan (*N*-Boc-[12]anNS₃) (**11**)**



Zu einer Suspension von Cäsiumcarbonat (2.0 g, 6.2 mmol) und *N*-tert.-butoxycarbonylbis(2-chloroethyl)amin (0.90 g, 3.7 mmol) in trockenem DMF (100 mL) wurde bei 65°C über 2 h eine Lösung von Bis(2-mercaptoethyl)sulfid (0.57 g, 3.7 mmol) in trockenem DMF (30 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 15 h bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (40 mL) aufgenommen, mit dest. Wasser (30 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Umkristallisieren aus Toluol ergab **11** (1.0 g, 84%) als farblosen Feststoff.

Schmelzpunkt: 143°C.

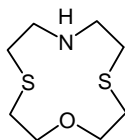
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.45$ (m, 4 H, NCH_2), 2.77 (m, 12 H, SCH_2), 1.45 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.2$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 80.5 (quart. $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.8 (NCH_2), 47.3 (NCH_2), 31.1 (SCH_2), 29.1 (SCH_2), 28.7 (SCH_2), 28.7 (SCH_2), 28.6 (CH_3).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 268, 324$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_3$ (323.5): ber. C 48.26%, H 7.79%, N 4.33%, S 29.73%; gef. C 47.58%, H 7.74%, N 4.15%, S 29.64%.

1-aza-4,10-dithia-7-oxacyclododekan ([12]anNS₂O) (**10**)



Zu einer Lösung von *N*-Boc-[12]anNS₂O (1.1 g, 3.6 mmol) in Dichlormethan (5.1 mL) wurde Trifluoressigsäure (5.1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen. Durch Zugabe von ca. 6 mL 10% Natronlauge wurde *pH* 13 eingestellt und die Lösung dreimal mit je 7 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10% Natronlauge gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde **10** (0.60 g, 81%) als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 65°C.

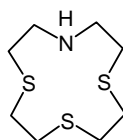
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.57$ (t, 4 H, OCH_2), 3.33 (br, 1 H, NH), 2.79-2.71 (m, 12 H, NCH_2 , SCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 70.5$ (OCH_2), 47.6 (NCH_2), 33.8 (SCH_2), 31.9 (SCH_2).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 56, 116, 134, 160, 207$ [M] $^+$.

EA: C₈H₁₇NOS₂ (207.4): ber. C 46.34%, H 8.26%, N 6.75%, S 30.93%; gef. C 46.12%, H 8.37%, N 6.70%, S 29.05%.

1-aza-4,10,7-trithiacyclododekan ([12]anNS₃) (**12**)



Zu einer Lösung von *N*-Boc-[12]anNS₃ (600 mg, 1.85 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) wurde Trifluoressigsäure (2.5 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (5 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von ca. 4 mL 10% Natronlauge wurde *pH* 13 eingestellt und die Lösung dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10% Natronlauge gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde **12** (0.4 g, 99 %) als gelblicher Feststoff erhalten.

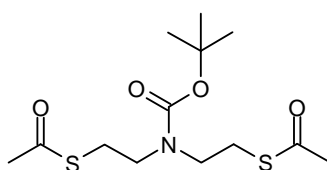
Schmelzpunkt: 78°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.96-2.73 (m, 16 H, CH₂).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 47.4 (NCH₂), 33.6 (SCH₂), 31.6 (SCH₂), 30.1 (SCH₂), 29.9 (SCH₂).

DEI-MS (70 eV): m/z = 223 [M]⁺.

N-tert-butoxycarbonyl-bis-(2-thioacetyl)amin (**13**)



Zu einer Lösung von *N*-tert-butoxycarbonyl-bis(2-chlorethyl)amin (4.30 g, 17.8 mmol) in trockenem DMF (26 mL) wurde Kaliumthioacetat (5.10 g, 44.7 mmol) gegeben und das

Reaktionsgemisch 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in eine Mischung aus Dichlormethan (50 mL) und Wasser (25 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde 2 x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Ethylacetat 6:1) gereinigt. **13** (5.32 g, 93%) wurde als rotbraunes Öl erhalten.

R_f (Kieselgel, *n*-Pentan/Ethylacetat 6:1) = 0.31.

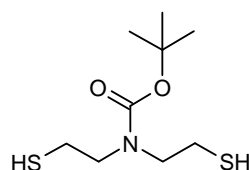
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.38 (t, 4 H, CH_2N), 3.04 (t, 4 H, CH_2S), 2.35 (s, 6 H, SCOCH_3), 1.48 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 195.0 (COS), 155.1 (CON), 80.2 (quart., $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.1 (NCH_2), 30.6 (SCOCH_3), 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.1 (SCH_2).

HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_1^{32}\text{S}_2$): m/z = 321.1078 (-1.4766 mmu).

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}_2$ (321.5): ber. C 48.57%, H 7.21%, N 4.36%, S 19.95%; C 48.46%, H 7.48%, N 4.27%, S 20.18%.

***N*-tert-butoxycarbonyl-bis(2-thioethanol)amin (14)**



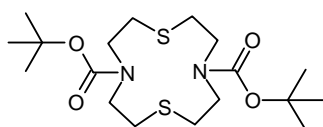
Eine Lösung von *N*-tert-butoxycarbonyl-bis-(2-thioacetyl)amin (4.90 g, 15.2 mmol) in 20 mL einer methanolischen Natriummethanolat-Lsg. (39.2 mmol NaOMe) wurde 10 min bei RT gerührt und das entstandene stark viskose Gemisch mit 50 mL Wasser verdünnt. Anschließend wurde die Mischung mit konz. Salzsäure auf *pH* 1.5 gestellt und 2 x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt (3.28 g, 91%) wurde als orangefarbenes Öl erhalten. Aufgrund seiner Empfindlichkeit wurde auf eine weitere Aufreinigung von **14** verzichtet.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.40 (t, 4 H, CH₂N), 2.68 (q, 4 H, CH₂S), 1.47 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 155.1 (C_{Carbonyl}), 80.2 (quart. C(CH₃)₃), 51.6 (CH₂N), 28.3 (CH₃), 23.2 (CH₂S).

HRMS (C₉H₁₉O₂N₁³²S₂): m/z = 237.0842 (-0.9704 mmu).

***N,N*-Bis-*tert*-butoxycarbonyl-1,7-diaza-4,10-dithiacyclododekan [12]anN₂S₂) (15)** (*N,N*-Bis-Boc-



Zu einer Suspension von Cäsiumcarbonat (5.44 g, 17.0 mmol) und *N-tert*-butoxycarbonylbis(2-chloroethyl)amin (3.00 g, 12.4 mmol) in trockenem DMF (240 mL) wurde bei 60°C über 3 h eine Lösung von *N*-Boc-bis(2-thioethyl)amin (2.94 g, 12.4 mmol) in trockenem DMF (60 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 18 h bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und gründlich mit *n*-Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert und man erhielt **15** (3.9 g, 77%) als farblosen Feststoff.

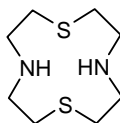
Schmelzpunkt: 205°C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.45 (m, 8 H, NCH₂), 2.83 (m, 8 H, SCH₂), 1.43 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 155.3 (C_{Carbonyl}), 80.2 (quart. C), 49.4 (NCH₂), 30.5 (SCH₂), 28.4 (CH₃).

DEI-MS (70 eV): m/z = 57, 277, 406 [M]⁺.

HRMS (C₁₈H₃₄O₄N₂³²S₂): m/z = 406.1958 (-0.3495 mmu).

1,7-diaza-4,10-dithiacyclododekan ([12]anN₂S₂) (16)

Zu einer Suspension von *N,N*-Bis-*tert*-butoxycarbonyl-1,7-diaza-4,10-dithiacyclododekan (*N,N*-Bis-Boc-[12]anN₂S₂) (0.20 g, 0.49 mmol) in Dichlormethan (2.5 mL) wurde Trifluoressigsäure (1.5 mL) gegeben, woraufhin der Feststoff sofort in Lösung ging. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit 10% Natronlauge basisch gestellt und die wässr. Phase 3 x mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde **16** (82 mg, 81 %) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 69°C.

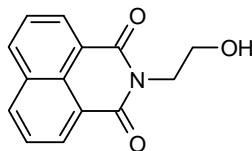
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.74$ (s, 16 H, 8 CH₂).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 46.9$ (NCH₂), 32.6 (SCH₂).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 206$ [M]⁺, 207 [M + H]⁺.

6.9 Synthese von Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) und Testkopplungen mit Kronenethern

Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-hydroxyethylimid) (**41**)



Zu einer Lösung von 1,8-Naphtalinanhydrid (20.0 g, 100 mmol) in Ethanol (160 mL) wurde Ethanolamin (6.40 g, 100 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der auf ca. 4°C gekühlte Rückstand in einen Filter überführt. Nach Waschen mit kaltem Ethanol und Trocknen im Vakuum wurde **41** (23.5 g, 97%) als gelblicher kristalliner Feststoff erhalten.

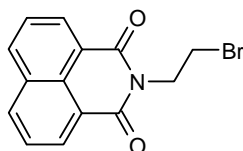
Schmelzpunkt: 176°C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.53 (dd, 2 H, CH_{ortho}), 8.40 (dd, 2 H, CH_{para}), 7.85 (dd, 2 H, CH_{meta}), 4.30 (t, 2 H, NCH₂), 3.82 (t, 2 H, CH₂OH).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (C_{Carbonyl}), 133.9 (CH_{ortho}), 131.8 (quart. C), 130.6 (CH_{meta}), 128.0 (quart. C_{ortho}), 127.0 (CH_{para}), 122.8 (quart. C), 58.9 (CH₂OH), 42.0 (NCH₂).

DEI-MS (70 eV): m/z = 241 [M]⁺.

Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) (**22**)



Zu einer Lösung von Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-hydroxyethylimid) (23.0 g, 100 mmol) in Ethylacetat (120 mL) wurde langsam bei RT Phosphortribromid (18.4 mL, 196 mmol) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 1.5 h bei 75°C gerührt. Die abgekühlte Mischung wurde vorsichtig auf ca. 500 mL Eiswasser getropft und 4 x mit je 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 200 mL ges. Na₂CO₃-

Lsg. und 300 mL dest. Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. **22** (26.6 g, 88%) wurde als gelblicher, kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 227°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61$ (dd, 2 H, CH_{ortho}), 8.23 (dd, 2 H, CH_{para}), 7.76 (dd, 2 H, CH_{meta}), 4.61 (t, 2 H, NCH_2), 3.67 (t, 2 H, CH_2Br).

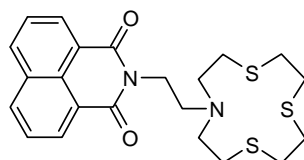
$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.0$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 134.3 (CH_{ortho}), 131.7 (quart. COC), 131.6 (CH_{meta}), 128.2 (quart. C_{ortho}), 127.0 (CH_{para}), 122.3 (quart. C_{meta}), 41.2 (NCH_2), 27.8 (CH_2Br).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 304$ $[\text{M}]^+$.

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$ (304.2): ber. C 55.29%, H 3.31%, N 4.61%, Br 26.27%; gef. C 55.02%, H 3.18%, N 4.60%, Br 26.67%.

Testkopplung:

2-[2-(7-Aza-1,4,10-trithiacyclododecanyl)ethyl]benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**26**)



[12]anNS₃ (267 mg, 1.23 mmol) wurde mit trockenem Kaliumcarbonat (168 mg, 1.23 mmol) in trockenem DMF (7.5 mL) 1 h bei 80°C gerührt. Anschließend wurde langsam Naphtalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) (0.30 g, 0.99 mmol) in trockenem DMF (15 mL) dazugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 1.5 h bei 85°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) gereinigt. **26** (15 mg, 3%) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

R_f (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.42.

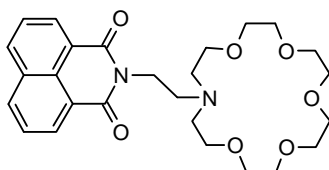
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.60$ (dd, 2 H, CH_{ortho}), 8.22 (dd, 2 H, CH_{para}), 7.76 (d, 2 H, CH_{meta}), 4.52 (t, 2 H, OCNCH_2), 3.41 (m, 4 H, $\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2$), 2.74 (m, 12 H, SCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.9$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 134.3 (CH), 131.4 (CH), 127.9 (quart. COC), 126.9 (CH), 122.2 (quart. C), 60.5 (CH_2), 57.7 (CH_2), 42.4 (NCH_2), 30.0 (SCH_2), 28.1 (SCH_2).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 447$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Testkopplung:

2-[2-(7-Aza-1,4,10-trithiacyclododecanyl)ethyl]benzo[de]isochinolin-1,3-dion (**23**)



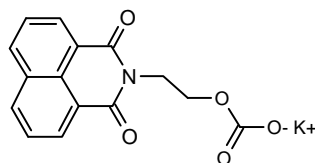
Aza-18-Krone-6 (0.11 mg, 0.41 mmol) wurde mit trockenem Kaliumcarbonat (56 mg, 0.41 mmol) in trockenem DMF (2.5 mL) 1 h bei 80°C gerührt. Anschließend wurde langsam Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) (0.10 g, 0.33 mmol) in trockenem DMF (5 mL) dazugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 1.5 h bei 85°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Es konnte nur eine sehr geringe Menge an **23** (ca. 1%) nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.58$ (CH_{ortho}), 8.21 (dd, 2 H, CH_{para}), 7.74 (d, 2 H, CH_{meta}), 4.49 (t, 2 H, CONCH_2), 3.62 (m, 20 H, OCH_2), 2.77 (t, 4 H, $\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2$).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 486$ [M] $^+$.

Hauptprodukt der Testkopplungen:

[2-Ethyl-benzo[de]isochinolin-1,3-dionyl]carbonat Kaliumsalz (**42**)



Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(2-bromethylimid) (0.10 g, 0.33 mmol) und wasserfreies Kaliumcarbonat (56 mg, 0.41 mmol) wurden in trockenem DMF (5 mL) 12 h bei 80°C

gerührt. Nach Abfiltrieren des Kaliumcarbonats und Entfernen des Lösungsmittels wurden ein IR-, ein $^1\text{H-NMR}$ - und ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Rückstands aufgenommen, wo jeweils **42** als Hauptprodukt nachgewiesen wurde.

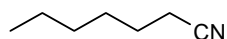
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61$ (dd, 2 H, CH_{ortho}), 8.23 (dd, 2 H, CH_{para}), 7.77 (dd, 2 H, CH_{meta}), 4.47 (t, 2 H, CH_2OCO_2), 4.00 (t, 2 H, NCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.1$ (CO_3), 164.0 (NCO), 134.3 (CH_{ortho}), 131.7 (quart. C), 131.6 (CH), 128.4 (quart. C_{ortho}), 127.0 (CH_{para}), 122.4 (quart. C), 62.0 (OCH_2), 42.8 (NCH_2).

IR (ATR): $\nu = 3480$ (m), 3066 (w), 2921 (w), 1696 (m), 1651 (s), 1588 (m), 1437 (s, Carbonat), 1378 (s), 1340 (s), 878 (w), 774 (m).

6.10 Synthesen der Brom-substituierten Perylenvorstufen (Variante 1: aliphatisch)

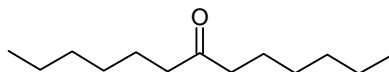
Heptanarbonitril (**33**)



Zu einer Lösung aus Natriumcyanid (16.4 g, 336 mmol) in DMSO (250 mL) wurde langsam unter Rühren 1-Hexylbromid (42.3 mL, 300 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 4 h bei 125°C gerührt. Anschließend wurde auf ca. 500 mL dest. Wasser gegossen und dreimal mit je 200 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden anschließend mit 200 mL 20% Salzsäure und mit 200 mL dest. Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert (60°C bei 10 mbar) und ergab **33** (31 g, 83%) als farblose Flüssigkeit.

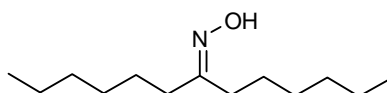
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.31 (t, 2 H, CH₂CN), 1.68-1.58 (m, 2 H, β -CH₂), 1.47-1.26 (m, 6 H, γ - ϵ CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃).

Tridecan-7-on (**34**)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (8.70 g, 360 mmol) in trockenem Diethylether (20 mL) wurde langsam eine Lösung aus 1-Hexylbromid (59.4 g, 360 mmol) in Diethylether (50 mL) getropft. Anschließend wurde 1.5 h unter Rückfluß gerührt. Zum entstandenen Grignard-Reagenz wurde langsam eine Lösung aus 1-Hexylnitril (31.0 g, 279 mmol) in Diethylether (50 mL) getropft und weitere 3.5 h unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf 200 mL ges. NH₄Cl-Lsg. gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit je 200 mL Diethylether wurden die vereinigten org. Phasen mit 100 mL ges. NaHSO₃-Lsg., 100 mL NaHCO₃-Lsg. und 100 mL dest. Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Destillation (75°C bei 3·10⁻² mbar) ergab **34** (31.6 g, 57%) als farblose Flüssigkeit.

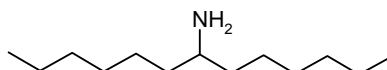
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (t, 4 H, α -CH₂), 1.56-1.51 (m, 4 H, β -CH₂), 1.21-1.27 (m, 12 H, γ , ϵ CH₂), 0.85 (t, 6 H, CH₃).

Di-*n*-hexylketoxim (35)

Zu einer Suspension von Tridecan-7-on (31.5 g, 159 mmol) und Hydroxylamin-hydrochlorid (16.6 g, 239 mmol) in Methanol (240 mL) wurde langsam 3-Picolin (44.4 g, 477 mmol) getropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde bei reduziertem Druck das Methanol entfernt und der Rückstand gegen Diethylether/Wasser geschüttelt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase zweimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit dest. Wasser, 2 N Salzsäure, ges. NaCl-Lsg., ges. NaHCO₃-Lsg. und noch einmal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte keine weitere Reinigung des Rohprodukts (41.0 g, >100%, da 3-Picolin nicht vollständig entfernt werden konnte).

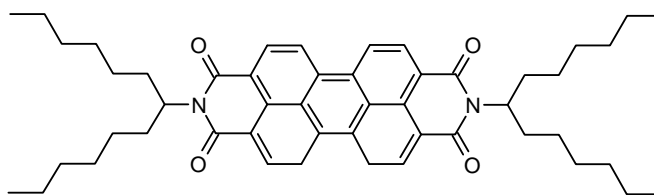
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale des 3-Picolin: δ = 8.43-8.39 (m, 2H, NCH), 7.48-7.44 (m, 1 H, *meta*-CH), 7.18-7.14 (m, 1 H, *para*-CH), 2.32 (s, 3 H, CH₃).

Signale des Produkts: δ = 2.30 (t, 2 H, α -CH₂), 2.14 (t, 2 H, α -CH₂), 1.56-1.51 (m, 4 H, β -CH₂), 1.27-1.21 (m, 12 H, γ - ϵ CH₂), 0.85 (t, 6 H, CH₃).

1-Hexylheptylamin (36)

Zu einer 70% Lösung aus Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)dihydrid in Toluol (111 mL, 398 mmol) wurde bei 140°C langsam Di-*n*-hexylketoxim (41.0 g roh, ca. 150 mmol) getropft und das Reaktionsgemisch 4 h bei 140°C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde unter Rühren auf ca. 300 mL Eiswasser gegeben und mit konz. Natronlauge stark basisch gestellt. Anschließend wurde dreimal mit je 120 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Destillation (33°C bei 1.4·10⁻² mbar) ergab **36** (22.5 g, 75 %) als farblose Flüssigkeit.

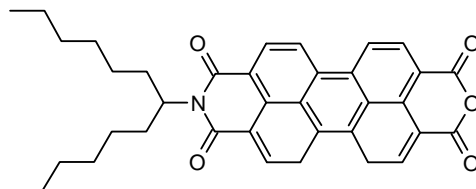
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.65 (m, 1 H, CHNH₂), 1.41-1.22 (m, 20 H, CH₂), 0.86 (t, 6 H, CH₃).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (17)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) (10.0 g, 25.5 mmol) und 1-Hexylheptylamin (11.7 g, 58.7 mmol) wurden in geschmolzenem Imidazol (40 g) 1 h bei 150°C gerührt. Zur warmen Reaktionsmischung wurde Ethanol (200 mL) gegeben und das Gemisch anschließend auf 200 mL 2N Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) ergab **17** als roten, stark fluoreszierenden Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.61.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 5.18 (m, 2 H, NCH), 2.24 (m, 4 H, CHCH_2), 1.87 (m, 4 H, CHCH_2), 1.34-1.23 (m, 32 H, CH_2), 0.82 (t, 12 H, CH_3).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (18)

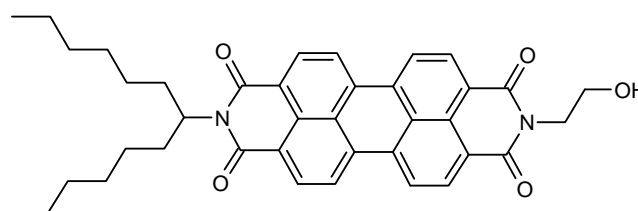
Zu einer Lösung aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**17**) (3.49 g, 4.62 mmol) in *tert*-Butanol (37 mL) wurde bei 83°C fein gemörstertes Kaliumhydroxid (0.88 g, 16 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung weitere 12 min unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde eine Mischung aus Eisessig (30 mL) und 2N Salzsäure (40 mL) hinzugegeben und das Gemisch abkühlen lassen. Nach Filtration des entstandenen Niederschlags wurde dieser mit dest. Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Während der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel wurde nach Eluieren des Eduktes mit Chloroform das Laufmittel auf Chloroform/Eisessig 10:1 umgestellt und **18** (1.86 g, 70%) wurde als tiefroter Feststoff erhalten.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Eisessig 10:1) = 0.74.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.69 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 2.22 (m, 2 H, CHCH₂), 1.86 (m, 2 H, CHCH₂), 1.31-1.21 (m, 16 H, CH₂), 0.82 (t, 6 H, CH₃).

DEI-MS (70 eV): m/z = 391, 573 [M]⁺.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-hydroxyethylimid)
(**37**)



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (5.4 g, 9.3 mmol) und Ethanolamin (0.70 mL, 12 mmol) wurden in geschmolzenem Imidazol (60 g) 2.5 h bei 150°C gerührt. Nach kurzem Abkühlen wurde Ethanol (150 mL) dazugegeben, die Mischung auf 150 mL 2 N Salzsäure gegossen und 30 min gerührt. Anschließend wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und das Rohprodukt bei 120°C getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) ergab **37** (4.3 g, 75%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.64-8.54 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 4.51 (t, 2 H, NCH₂), 4.04 (t, 2 H, CH₂OH), 2.27-2.23 (m, 2 H, CHCH₂), 1.91-1.87 (m, 2 H, CHCH₂), 1.33-1.23 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 164.5 (C_{Carbonyl}), 135.3 (quart. C_{Perylen}), 131.9 (CH_{Perylen}), 129.7 (quart. C_{Perylen}), 129.5 (CH_{Perylen}), 126.6 (quart. C_{Perylen}), 123.5 (quart. C_{Perylen}), 123.2 (CH_{Perylen}), 123.1 (CH_{Perylen}), 55.1 (NCH), 54.0 (CH₂OH), 43.2 (NCH₂), 32.6 (CH₂-Kette), 31.9 (CH₂-Kette), 29.5 (CH₂-Kette), 27.2 (CH₂-Kette), 22.8 (CH₂-Kette), 14.3 (CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.23), 491 (0.60), 527 (1.00).

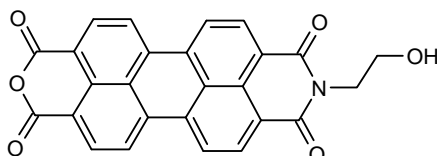
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 577 (0.41).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$, ref. S13): 100%.

DEI-MS (70 eV): $m/z = 617 [\text{M} + \text{H}]^+$.

Alternative zur Darstellung von Alkohol 37 in zwei Stufen:

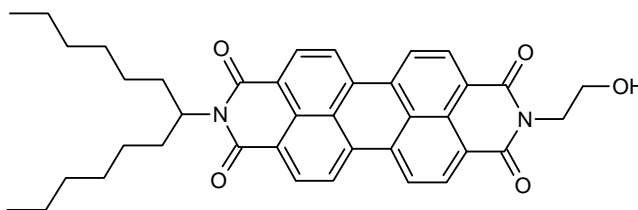
1) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(2-hydroxyethylimid) (38)



Zu einer eisgekühlten Lösung von Ethanolamin (13.5 mL, 224 mmol) in dest. Wasser (310 mL) wurde langsam Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (21.9 g, 49.0 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h bei RT und weitere 2 h bei 90°C gerührt und anschließend mit 25% Salzsäure (75 mL) versetzt. Nach Filtration, Waschen mit dest. Wasser und Trocknen bei 120°C wurde das Rohprodukt (20.5 g, 96%) als dunkel roter, unlöslicher Feststoff erhalten und ohne Reinigung weiter eingesetzt.

IR (ATR): $\nu = 3364$ (br), 1689 (s, Amid), 1640 (s), 1591 (s), 1401, 1343 (s), 1243, 1173, 1057.

2) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-hydroxyethylimid) (37)



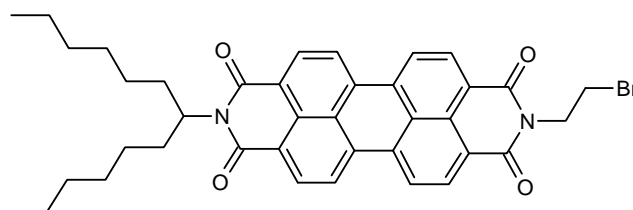
Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(2-hydroxyethylimid) (6.0 g, 13.8 mmol), und 1-Hexylheptylamin (3.2 g, 16.2 mmol) wurden in geschmolzenem Imidazol (25 g) 1 h bei 150°C gerührt. Zur warmen Reaktionsmischung wurde Ethanol (250 mL) gegeben und das Gemisch anschließend auf 500 mL 2 N Salzsäure gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet.

Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) ergab **37** (6.7 g, 79 %) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.41.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.66-8.53 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 5.18 (m, 1 H, NCH), 4.52 (t, 2 H, NCH_2), 4.06 (t, 2 H, CH_2OH), 2.26-2.22 (m, 2 H, CHCH_2), 1.90-1.86 (m, 2 H, CHCH_2), 1.32-1.23 (m, 16 H, CH_2), 0.84 (t, 6 H, CH_3).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-bromethylimid) (**20**)



Zu einer Suspension aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-hydroxyethylimid) (4.0 g, 6.5 mmol) in Ethylacetat (25 mL) wurde langsam Phosphortribromid (1.2 mL, 13.3 mmol) getropft und das Gemisch 15 min bei RT und weitere 1.5 h bei 75°C gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser gegeben (600 mL) und mehrmals mit Chloroform extrahiert, bis die wässr. Phase nicht mehr rot war. Nach waschen mit 150 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. wurden die vereinigten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Aceton 15:1) ergab **20** (2.7g, 61%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Aceton 15:1) = 0.85.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.64-8.53 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 5.18 (m, 1 H, NCH), 4.64 (t, 2 H, NCH_2), 3.72 (t, 2 H, BrCH_2), 2.27-2.23 (m, 2 H, CHCH_2), 1.90-1.86 (m, 2 H, CHCH_2), 1.33-1.23 (m, 16 H, CH_2), 0.83 (t, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 164.1 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 135.6 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 132.2 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.6 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 129.3 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 126.2 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.6 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.0 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 122.8 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 55.4 (NCH), 42.0 (NCH_2), 33.2 (CH_2Br), 32.5 (CH_2 -Kette), 32.0 (CH_2 -Kette), 29.7 (CH_2 -Kette), 27.5 (CH_2 -Kette), 22.8 (CH_2 -Kette), 14.2 (CH_3).

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{max} (\epsilon) = 459 (1922), 490 (5185), 527 (8654)$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{max} (I_{rel.}) = 533 (1.00), 575 (0.40)$.

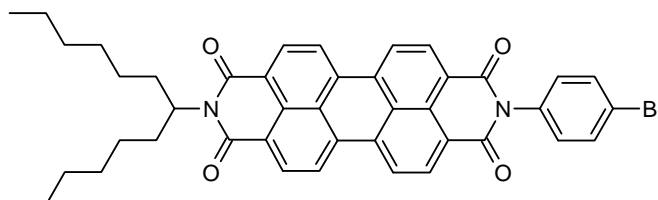
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$, ref. S13): 100%.

DEI-MS (70 eV): $m/z = 390 [\text{M} - \text{Bromethyl} - \text{Kette}]^+, 418 [\text{M} - \text{Br} - \text{Kette}]^+, 600 [\text{M} - \text{Br}]^+, 680 [\text{M}]^+$.

EA: C₃₉H₃₉BrN₂O₄ (679.7): ber. C 68.92%, H 5.78%, N 4.12%, Br 11.76%; C 68.87%, H 5.70%, N 4.08%, Br 12.17%.

6.11 Synthesen der Brom-substituierten Perylenvorstufen (Variante 2: aromatisch)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-bromphenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (**19**)



Zu einer Mischung aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (1.50 g, 2.61 mmol), Imidazol (9 g) und einer Spatelspitze Zinkacetat wurde bei 140°C *p*-Bromanilin (0.62 g, 3.6 mmol) gegeben und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach kurzem Abkühlen wurde 120 mL Ethanol dazugegeben und das Gemisch auf 120 mL 2 N Salzsäure gegossen. Anschließend wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen und bei 120°C getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) ergab **19** (1.54 g, 81%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.48.

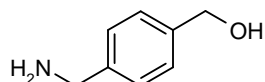
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.72-8.61 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.71 (d, 2 H, $J^3 = 8.4$ Hz, $\text{NCCH}_{\text{Aryl}}$), 7.25 (d, 2 H, $J^3 = 8.4$ Hz, $\text{BrCCH}_{\text{Aryl}}$), 5.21-5.16 (m, 1 H, NCH), 2.26-2.22 (m, 2 H, NCH CH_2), 1.90-1.86 (m, 2 H, NCH CH_2), 1.33-1.23 (m, 16 H, CH_2), 0.83 (t, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 163.7 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 135.7 (C), 134.5 (C), 134.4 (C), 133.1 (C), 132.3 (C), 130.8 (C), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 123.8 (CH), 123.4 (CH), 55.3 (NCH), 32.8 (CH_2 -Kette), 32.1 (CH_2 -Kette), 29.6 (CH_2 -Kette), 27.3 (CH_2 -Kette), 23.0 (CH_2 -Kette), 14.4 (CH_3).

DEI-MS (70 eV): m/z = 544, 545, 546, 547, 728 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

6.12 Synthesen von Bromsubstituierten Perylenvorstufen (Variante 3: benzylich)

4-(Aminomethyl-phenyl)methanol (39)



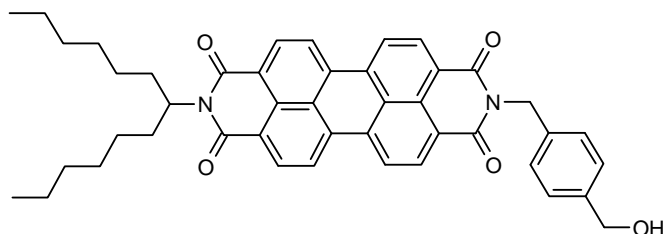
Zu einer Suspension aus LiAlH_4 (5.80 g, 153 mmol) in trockenem THF (100 mL) wurde eine Lösung aus 4-Cyanobenzaldehyd (5.0 g, 39 mmol) in trockenem THF (50 mL) getropft. Nach 5 h Rühren unter Rückfluss wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 2N Natronlauge versetzt und filtriert. Anschließend wurde das Filtrat 2 x mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. **39** (3.6 g, 69%) wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne Reinigung weiter eingesetzt.

Schmelzpunkt: 78°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14\text{-}7.31$ (m, 4 H, CH_{Aryl}), 4.61 (s, 2 H, CH_2OH), 3.78 (s, 2 H, CH_2NH_2).

DEI-MS (70 eV): $m/z = 138$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

N-(1-Hexylheptyl)-N'-(4-hydroxymethyl-benzyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (40)



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**18**) (1.5 g, 2.6 mmol) und 4-Aminomethylphenyl)methanol (430 mg, 3.10 mmol) wurden in geschmolzenem Imidazol (30 g) 2.5 h bei 140°C gerührt. Nach kurzem Abkühlen wurde Ethanol (20 mL) dazugegeben, die Mischung auf 75 mL 2 N Salzsäure gegossen und 30 min gerührt. Anschließend wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Rohprodukt bei 110°C

getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1) ergab **40** (1.7 g, 95%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1) = 0.17.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.67-8.57 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.57 (d, 2H, CH_{Aryl}), 7.33 (d, 2H, CH_{Aryl}), 5.40 (s, 2H, NCH_2), 5.18 (m, 1H, NCH), 4.66 (s, 2H, CH_2OH), 2.28-2.21 (m, 2H, NCHCH_2), 1.90-1.84 (m, 2H, NCHCH_2), 1.37-1.20 (m, 16H, CH_2), 0.82 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 163.4 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 140.3 (quart. C_{Aryl}), 136.5 (quart. C_{Aryl}), 134.9 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 131.7 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.5 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.3 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 127.2 (CH_{Aryl}), 126.4 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.2 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.1 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 123.0 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 65.1 (CH_2OH), 54.8 (NCH), 43.5 (NCH_2), 32.4 (CH_2 -Kette), 31.7 (CH_2 -Kette), 29.2 (CH_2 -Kette), 26.9 (CH_2 -Kette), 22.6 (CH_2 -Kette), 14.0 (CH_3).

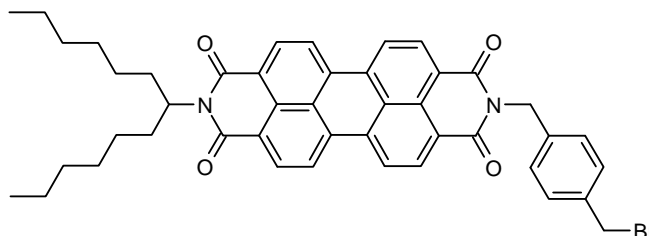
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 462 (2217), 492 (5175), 528 (8302).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 538 (1.00), 584 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, ref. S13): 100%.

DEI-MS (70 eV): m/z = 692 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

N-(4-Bromomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (21)



Zu einer Lösung aus *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethylbenzyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1.24 g, 1.79 mmol) in Chloroform (100 mL) wurde langsam Phosphortribromid (3.9 mL, 4.1 mmol) in Ethylacetat (26 mL) getropft und das

Reaktionsgemisch 1.5 h bei 75°C gerührt. Anschließend wurde vorsichtig auf 300 mL Eiswasser gegossen und 2 x mit je 200 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Methanol 60:1) ergab **21** (1.30 g, 96%) als dunkelroten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol 60:1) = 0.37.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.62-8.40 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 7.55 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 7.35 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.35 (s, 2 H, NCH₂), 5.19 (m, 1 H, NCH), 4.46 (s, 2 H, CH₂Br), 2.28-2.22 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.90-1.83 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.38-1.23 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 162.9 (C_{Carbonyl}), 137.3 (quart. C_{Aryl}), 137.2 (quart. C_{Aryl}), 134.4 (quart. C_{Perylen}), 131.1 (CH_{Perylen}), 129.7 (CH_{Perylen}), 129.3 (quart. C_{Perylen}), 128.9 (CH_{Aryl}), 125.9 (quart. C_{Perylen}), 122.9 (quart. C_{Perylen}), 122.7 (CH_{Perylen}), 122.6 (CH_{Perylen}), 54.9 (NCH), 43.2 (NCH₂), 33.2 (CH₂Br), 32.4 (CH₂-Kette), 31.7 (CH₂-Kette), 29.2 (CH₂-Kette), 27.0 (CH₂-Kette), 22.6 (CH₂-Kette), 14.0 (CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 462 (19453), 491 (51988), 529 (86511).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel.}) = 538 (1.00), 584 (0.40).

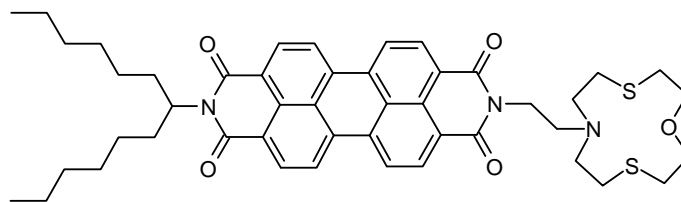
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, ref. S13): 100%.

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): m/z = 208, 754 [M-H]⁻.

EA: C₄₅H₄₃BrN₂O₄ (755.8): ber. C 71.52%, H 5.73%, N 3.71%, Br 10.57%; C 71.13%, H 5.73%, N 3.67%, Br 10.51%.

6.13 Kopplung der Perylenvorstufen an die Kronenether

Chemosensor (**45**)

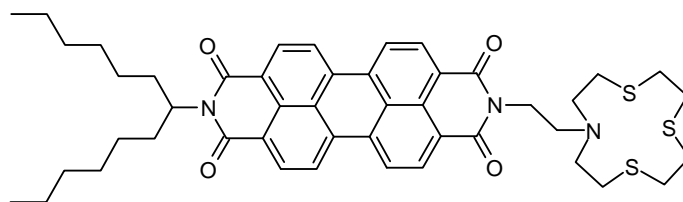


Zu einer Suspension aus [12]anNS₂O (70 mg, 0.34 mmol) und Kaliumcarbonat (290 mg, 2.10 mmol) in trockenem DMF (13 mL) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-bromethyylimid) (0.27 g, 0.39 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei 100°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform (10 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (30 mL), ges. NaCl-Lsg. (25 mL) und nochmals mit Wasser (30 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) ergab **45** (46.0 mg, 15%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.41.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.56-8.37 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 5.17 (m, 1 H, NCH), 4.47 (t, 2 H, N_{Perylen}CH₂), 4.31 (t, 2 H, CH₂N_{Krone}), 3.76-3.65 (m, 8 H, OCH₂, N_{Krone}CH₂), 2.78-2.71 (m, 8 H, SCH₂), 2.26 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.90 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.33-1.23 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

DEI-MS (70 eV): m/z = 807 [M + H]⁺.

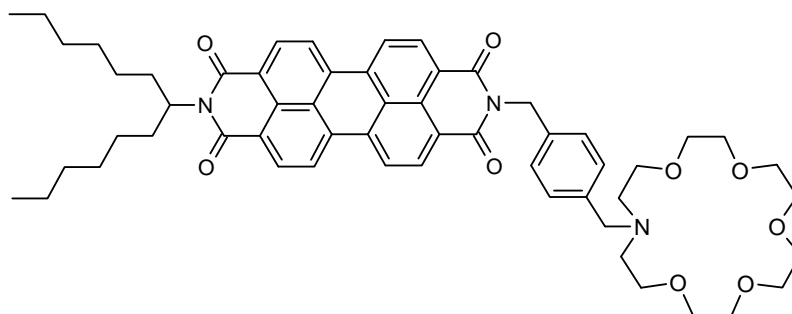
Chemosensor (44)

[12]aneNS₃ (0.24 g, 1.1 mmol) wurde mit getrocknetem Kaliumcarbonat (0.10 g, 0.73 mmol) in trockenem DMF 1 h bei 80°C gerührt. Eine Lösung aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(2-bromethylimid) (0.37 g, 0.55 mmol) in trockenem DMF wurde dazugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 1.5 h bei 85°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) gereinigt. **44** wurde (80 mg, 17%) als roter Feststoff erhalten.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.32.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.61–8.53 (m, 8 H, H_{Perylen}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 4.53 (t, 2 H, N_{Perylen}CH₂), 4.47 (t, 2 H, CH₂N_{Krone}), 3.45 (m, 4 H, N_{Krone}CH₂), 2.75 (s, 12 H, SCH₂), 2.25 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.89 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.25 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

DEI-MS (70 eV): m/z = 391, 435, 616, 823 [M + H]⁺.

Chemosensor (46)

Zu einer Suspension aus 1-Aza-18-Krone-6 (40 mg, 0.15 mmol) und Kaliumcarbonat (0.10 g, 0.72 mmol) in trockenem DMF (15 mL) wurde *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-bisimid (0.10 g, 0.13 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) ergab **46** (83 mg, 68%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.22.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.63-8.42 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.50 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 7.29 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.34 (s, 2 H, $\text{N}_{\text{Perylen}}\text{CH}_2, \text{Benzyl}$), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.65-3.60 (m, 20 H, OCH_2), 3.58 (s, 2 H, $\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2, \text{Benzyl}$), 2.74 (t, 4 H, $\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2$), 2.28-2.22 (m, 2 H, CHCH_2), 1.90-1.85 (m, 2 H, CHCH_2), 1.36-1.20 (m, 16 H, CH_2), 0.82 (t, 6 H, CH_3).

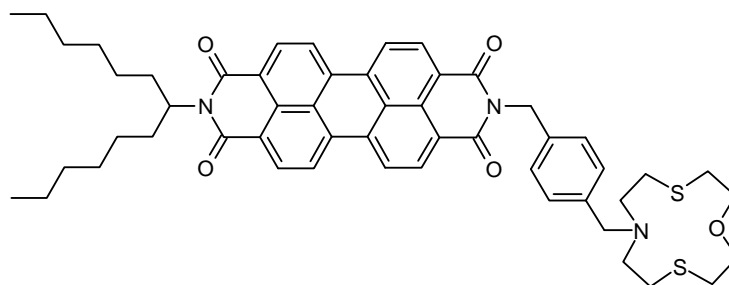
$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 163.1 (NCO), 137.6 (quart. C_{Aryl}), 137.3 (quart. C_{Aryl}), 134.5 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 133.8 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 131.3 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 130.8 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 129.8 (CH_{Aryl}), 125.9 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.0 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 122.7 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 122.6 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 75.8 (OCH_2), 72.5 (OCH_2), 72.0 (OCH_2), 70.6 (OCH_2), 70.3 (OCH_2), 61.6 ($\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2, \text{Benzyl}$), 54.8 (NCH), 43.2 ($\text{N}_{\text{Perylen}}\text{CH}_2$), 42.9 ($\text{N}_{\text{Krone}}\text{CH}_2$), 32.3 ($\text{CH}_2\text{-Kette}$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{-Kette}$), 29.7 ($\text{CH}_2\text{-Kette}$), 27.0 ($\text{CH}_2\text{-Kette}$), 22.6 ($\text{CH}_2\text{-Kette}$), 14.1 (CH_3).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 490 (0.58), 527 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 577 (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, ref. S13): 69%.

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{68}\text{O}_9\text{N}_3$): m/z = 938.4945 (-0.5256 mmu).

Chemosensor (47)

Zu einer Suspension aus [12]anNS₂O (**10**) (82 mg, 0.40 mmol) und Kaliumcarbonat (300 mg, 2.16 mmol) in trockenem DMF (40 mL) wurde *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (300 mg, 0.40 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 4:1) wurde **47** (290 mg, 82%) als roter Feststoff erhalten.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 4:1) = 0.37.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.57-8.21 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 7.54 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 7.33 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.31 (s, 2 H, N_{Perylen}CH₂), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.52 (s, 2 H, N_{Krone}CH₂, Benzyl), 3.42 (m, 4 H, OCH₂), 2.99-2.78 (m, 12 H, N_{Krone}CH₂, SCH₂), 2.27-2.23 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.93-1.88 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.39-1.23 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 (NCO), 136.5 (quart. C_{Aryl}), 134.3 (quart. C_{Perylen}), 133.8 (CH_{Perylen}), 131.2 (CH_{Perylen}), 129.6 (quart. C_{Perylen}), 129.4 (CH_{Aryl}), 129.3 (CH_{Aryl}), 125.9 (quart. C_{Perylen}), 122.9 (quart. C_{Perylen}), 122.7 (CH_{Perylen}), 122.6 (CH_{Perylen}), 72.3 (OCH₂), 63.4 (N_{Krone}CH₂, Benzyl), 54.9 (NCH), 44.7 (N_{Krone}CH₂), 43.3 (N_{Perylen}CH₂), 34.5 (SCH₂), 32.4 (CH₂-Kette), 31.8 (CH₂-Kette), 29.2 (CH₂-Kette), 27.0 (CH₂-Kette), 22.6 (CH₂-Kette), 14.0 (CH₃).

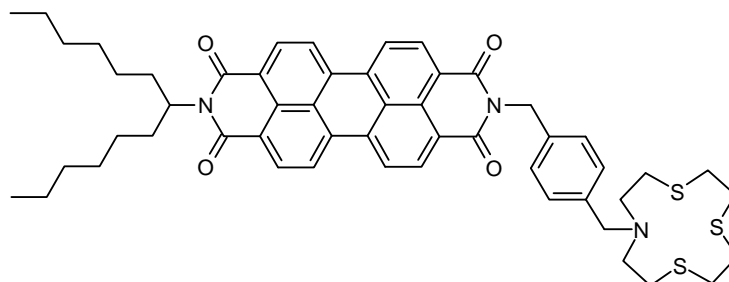
UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.24), 491 (0.60), 528 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 578 (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$, ref. S13): 78%.

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): $m/z = 690$ [M - Krone]⁻.

Chemosensor (**48**)



Zu einer Suspension aus [12]anNS₃ (**12**) (0.18 g, 0.87 mmol) und Kaliumcarbonat (655 mg, 4.75 mmol) in trockenem DMF (90 mL) wurde *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.65 g, 0.87 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 4:1) wurde **48** (336 mg, 43%) als roter Feststoff erhalten.

R_f (Chloroform/Ethanol 4:1) = 0.49.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.71$ -8.45 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 7.55 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 7.28 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.39 (s, 2 H, N_{Perylen}CH₂), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.41 (s, 2 H N_{Krone}CH₂,Benzyl), 2.98-2.71 (m, 16 H, N_{Krone}CH₂, SCH₂), 2.27-2.21 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.89-1.83 (m, 2 H, NCHCH₂), 1.39-1.20 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 163.2$ (NCO), 136.6 (quart. C_{Aryl}), 134.7 (quart. C_{Perylen}), 133.8 (CH_{Perylen}), 131.5 (CH_{Perylen}), 129.5 (quart. C_{Perylen}), 129.2 (CH_{Aryl}), 126.3 (quart. C_{Perylen}), 123.1 (quart. C_{Perylen}), 123.0 (CH_{Perylen}), 122.8 (CH_{Perylen}), 63.6 (N_{Krone}CH₂,Benzyl), 54.8 (NCH), 49.9 (N_{Krone}CH₂), 43.4 (N_{Perylen}CH₂), 33.5 (SCH₂), 32.4 (CH₂-Kette), 31.7 (CH₂-Kette), 29.2 (CH₂-Kette), 26.9 (CH₂-Kette), 22.6 (CH₂-Kette), 14.0 (CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 491 (0.60), 527 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 (0.40).

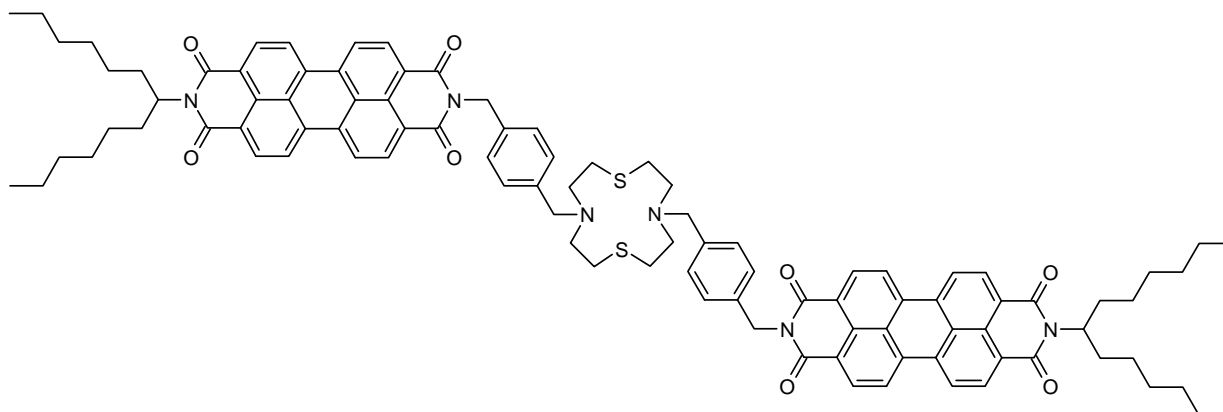
Fluoreszenz (CHCl₃ mit Cu(II)acac): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, ref. S13): 94%.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃ mit Cu(II)acac, λ_{exc} = 489 nm, ref. S13): 31%.

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): m/z = 690 [M - Krone].

Chemosensor (49)



Zu einer Suspension aus 1,7-diaza-4,10-dithiacyclododekan ([12]anN₂S₂) (20 mg, 0.10 mmol) und Kaliumcarbonat (100 mg) in DMF (10 mL) wurde *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.15 g, 0.20 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei 85°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt im Feinvakuum getrocknet.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.59-8.28 (m, 16 H, CH_{Perylen}), 7.53 (d, 4 H, CH_{Aryl}), 7.31 (d, 4 H, CH_{Aryl}), 5.36 (s, 4 H, NCH_{2,Benzyl}), 5.18 (m, 2 H, NCH), 3.39 (s, 4 H N_{Krone}CH_{2,Benzyl}), 2.97-2.89 (m, 16 H, N_{Krone}CH₂, SCH₂), 2.27-2.22 (m, 4 H, CHCH₂), 1.90-1.85 (m, 4 H, CHCH₂), 1.37-1.22 (m, 32 H, CH₂), 0.82 (t, 12 H, CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{max} (E_{rel}) = 493 (1.00), 527 (1.00)$.

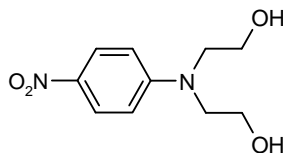
Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 (0.42)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 490$ nm, ref. S13): 45%.

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): $m/z = 880$ [M - Perylen].

6.14 Synthesen von Chemosensoren über direkte Cyclisierung entsprechender Perylenvorstufen

N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-nitroanilin (**27**)



Zu einer Lösung aus 1-Fluoro-4-nitrobenzol (2.00 mL, 18.8 mmol) in DMSO (40 mL) wurde Diethanolamin (5.50 mL, 57.4 mmol) gegeben und das Gemisch 2 h bei 140°C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Rückstand in 100 mL dest. Wasser aufgenommen und mit 150 mL Ethylacetat extrahiert. Die org. Phase wurde mit dest. Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das gewünschte Produkt **27** (4.1 g, 97%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

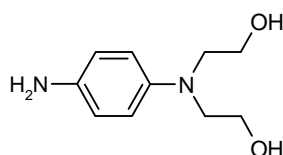
Schmelzpunkt: 88°C.

R_f (Kieselgel, Ethylacetat) = 0.36.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.02 (m, 2 H, H_{Aryl}), 6.85 (m, 2 H, H_{Aryl}), 3.81 (t, 4 H, CH₂OH), 3.72 (t, 4 H, NCH₂).

¹³C-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.5 (quart. CNO₂), 136.4 (quart. CNR₂), 125.6 (CH_{Aryl}), 110.8 (CH_{Aryl}), 59.0 (CH₂OH), 54.0 (NCH₂).

N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-aminoanilin (**28**)



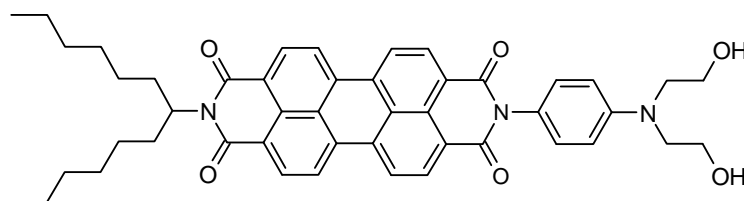
N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-nitroanilin (2.58 g, 11.4 mmol) und Zinnchlorid Dihydrat (11.2 g, 49.4 mmol) wurden in konz. Salzsäure (230 mL) 1 h bei 105°C gerührt. Die darauf folgende Aufarbeitung wurde komplett unter Stickstoff durchgeführt: Nach Zugabe von 100 mL dest. Wasser wurde das Gemisch unter Eiskühlung mit konz. Natronlauge auf *pH* 7 gestellt und

anschließend 4 x mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. **28** (583 mg, 26%) wurde als beigefarbener Feststoff erhalten, der sich an der Luft zersetzt.

R_f (Kieselgel, Ethylacetat) = 0.22.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 6.66 (m, 2 H, H_{Aryl}), 6.54 (m, 2 H, H_{Aryl}), 3.69 (t, 4 H, CH_2OH), 3.47 (t, 4 H, NCH_2).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(*N,N*-bis(2-hydroxyethyl) anilin-4-imid) (29)



N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-aminoanilin (47 mg, 0.24 mmol) und MIMA (0.10 g, 0.17 mmol) wurden in Imidazol (1.3 g) 2 h bei 140°C gerührt. Nach kurzem Abkühlen wurde Ethanol (5 mL) dazugegeben und die Mischung auf 2 N Salzsäure (10 mL) gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) ergab **29** (120 mg, 94%) als roten, nicht fluoreszierenden Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.31.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.69-8.63 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.20 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 6.90 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.92 (t, 4 H, CH_2OH), 3.66 (t, 4 H, NCH_2), 2.25 (m, 2 H, CHCH_2), 1.88 (m, 2 H, CHCH_2), 1.33-1.22 (m, 16 H, CH_2), 0.83 (t, 6 H, CH_3).

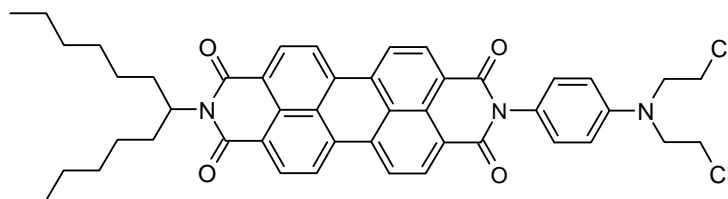
$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 164.0 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 146.2 (quart. C_{Aryl}), 134.9 (quart. C_{Aryl}), 131.7 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.7 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 126.3 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 124.6 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.4 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.2 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 123.0 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 112.3 (CH_{Aryl}), 60.6 (CH_2OH), 54.8 (NCH), 53.6 (NCH_2), 32.4 (CH_2 -Kette), 31.8 (CH_2 -Kette), 29.2 (CH_2 -Kette), 27.0 (CH_2 -Kette), 22.6 (CH_2 -Kette), 14.0 (CH_3).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.22), 491 (0.61), 527 (1.00).

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): m/z = 751 [M - H⁺].

HRMS (C₄₇H₄₉N₃O₆): m/z = 751.3667 (-1.8554 mmu).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(*N,N*-bis(2-chlorethyl)anilin-4-imid) (30)



Zu einer Lösung aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)anilin-4-imid) (0.10 g, 0.13 mmol) in Chloroform (4.5 mL) wurde Phosphorylchlorid (27 mg, 0.18 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung langsam auf Eiswasser (ca. 50 mL) getropft und anschließend die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Chloroform (20 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit ges. Na₂CO₃-Lsg. (ca. 25 mL) gewaschen (Vorsicht! Heftige Gasentwicklung!). Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) gereinigt. **30** (80 mg, 77%) wurde als roter, nicht fluoreszierender Feststoff erhalten.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.86.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.69-8.56 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 7.25 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 6.84 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.81 (t, 4 H, NCH₂), 3.70 (t, 4 H, CH₂Cl), 2.26 (m, 2 H, CHCH₂), 1.89 (m, 2 H, CHCH₂), 1.33-1.24 (m, 16 H, CH₂), 0.83 (t, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (C_{Carbonyl}), 146.2 (quart. C_{Aryl}), 134.9 (quart. C_{Aryl}), 131.7 (CH_{Perylen}), 129.7 (CH_{Perylen}), 126.3 (quart. C_{Perylen}), 124.6 (quart. C_{Perylen}), 123.4 (quart. C_{Perylen}), 123.2 (CH_{Perylen}), 123.0 (CH_{Perylen}), 112.3 (CH_{Aryl}), 54.8 (NCH), 53.6 (NCH₂), 40.3

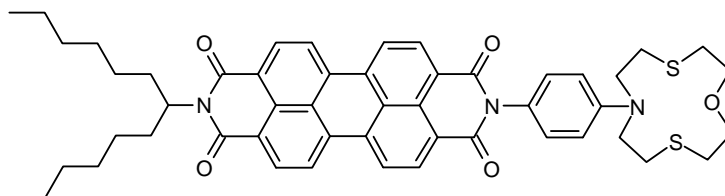
(CH₂Cl), 32.4 (CH₂-Kette), 31.8 (CH₂-Kette), 29.2 (CH₂-Kette), 27.0 (CH₂-Kette), 22.6 (CH₂-Kette), 14.0 (CH₃).

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 459 (0.20), 490 (0.59), 527 (1.00).

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): m/z = 787 [M - H⁺].

EA: C₄₇H₄₇Cl₂N₃O₄ (788.8): ber. C 71.57%, H 6.01%, N 5.33%, Cl 8.99%; gef. C 71.96%, H 6.14%, N 5.03%, Cl 9.39%.

Chemosensor (31)



Zu einer Suspension aus Cäsiumcarbonat (0.22 g, 0.68 mmol) in trockenem DMF (40 mL) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(*N,N*-bis(2-chlorethyl) anilin-4-imid) (0.33 g, 0.42 mmol) gegeben und das Gemisch auf 65°C erwärmt. Danach wurde sehr langsam eine Lösung von Bis(2-mercaptoethyl)ether (60 mg, 0.42 mmol) in DMF (4 mL) dazugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 20 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform (50 mL) gelöst und 3 x mit je 80 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 75:1) über eine kurze Säule ergab **31** (234 mg, 64%) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 75:1) = 0.36.

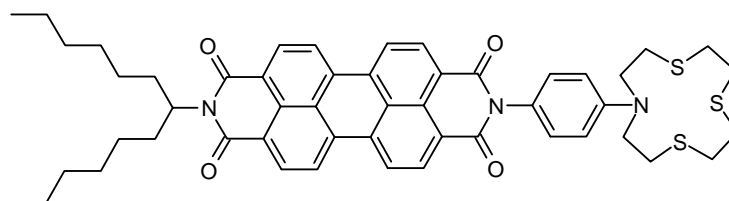
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.61-8.45 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 7.16 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 6.75 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.15 (m, 1 H, NCH), 3.78 (t, 4 H, J = 13.7 Hz, OCH₂), 3.74 (t, 4 H, J = 9.1 Hz, NCH₂), 2.89 (t, 4 H, J = 13.6 Hz, SCH₂), 2.80 (t, 4 H, J = 9.0 Hz, SCH₂), 2.24 (m, 2 H, CHCH₂), 1.88 (m, 2 H, CHCH₂), 1.32-1.22 (m, 16 H, CH₂), 0.81 (t, 6 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.7$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 147.8 (quart. C_{Aryl}), 134.5 (quart. C_{Aryl}), 131.5 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.4 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.2 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 126.1 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.4 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.0 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 122.9 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 112.6 (CH_{Aryl}), 111.4 (CH_{Aryl}), 73.5 (OCH_2), 63.7 (NCH_2), 54.8 (NCH), 50.4 (SCH_2), 32.4 (CH_2 -Kette), 31.8 (CH_2 -Kette), 29.2 (CH_2 -Kette), 27.0 (CH_2 -Kette), 22.6 (CH_2 -Kette), 14.1 (CH_3).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 490 (0.60), 527 (1.00).

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): $m/z = 769$ [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}$] $^-$.

Chemosensor (**50**)



Zu einer Suspension aus Cäsiumkarbonat (0.40 g, 1.2 mmol) in trockenem DMF (90 mL) wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(*N,N*-bis(2-chlorethyl)anilin-4-imid) (530 mg, 0.67 mmol) gegeben und das Gemisch auf 65°C erwärmt. Danach wurde sehr langsam eine Lösung von Bis(2-mercaptoethyl)ether (100 mg, 0.67 mmol) in DMF (15 mL) dazugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 20 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform (100 mL) gelöst und 3 x mit je 120 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) über eine kurze Säule ergab **31** (356 mg, 61 %) als roten Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.29.

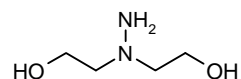
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.68$ -8.50 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.21 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 6.89 (d, 2 H, CH_{Aryl}), 5.18 (m, 1 H, NCH), 3.78-3.67 (m, 4 H, NCH_2), 2.94-2.84 (m, 12 H, SCH_2), 2.28-2.22 (m, 2 H, NCHCH_2), 1.90-1.85 (m, 2 H, NCHCH_2), 1.38-1.22 (m, 16 H, CH_2), 0.83 (t, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.8$ ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 147.0 (quart. C_{Aryl}), 134.8 (quart. C_{Aryl}), 131.7 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.6 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 129.4 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 129.3 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 126.5 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.4 (quart. $\text{C}_{\text{Perylen}}$), 123.1 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 123.0 ($\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 112.4 (CH_{Aryl}), 112.3 (CH_{Aryl}), 54.8 (NCH), 50.5 (NCH₂), 50.0 (NCH₂), 40.0 (SCH₂), 36.5 (SCH₂), 32.3 (CH₂-Kette), 31.7 (CH₂-Kette), 29.2 (CH₂-Kette), 26.9 (CH₂-Kette), 22.6 (CH₂-Kette), 14.0 (CH₃).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 491 (0.57), 527 (1.00).

MALDI-TOF (Matrix Anthracen, negativ): $m/z = 786$ [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}$].

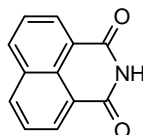
1,1-Bis(hydroxyethyl)hydrazin (32)



Zu einer 13% wässr. NaOCl-Lsg. (17.1 g, 30.0 mmol NaOCl) wurde langsam unter Eiskühlung Ammoniak (6.80 g 25% Lsg., 100 mmol NH_3) getropft und die Mischung 2 h bei 0°C gerührt. Nach der anschließenden Zugabe von Diethanolamin (12.6 g, 120 mmol) wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Aufarbeitung für die nächste Umsetzung verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD): Signale des Edukts: $\delta = 3.72$ (t, 4 H, CH_2OH), 2.78 (t, 4 H, NCH₂). Zusätzliche Signale (evtl. Produkt): $\delta = 3.79$ (t, 0.5 H, CH_2OH), 2.86 (t, 0.5 H, NCH₂).

2-H-Benzo[de]isochinolin-1,3-dion



Zum frisch hergestellten Reaktionsgemisch von 1,1-Bis(hydroxyethyl)hydrazin (32) wurde bei RT 1,8-Naphtalinanhydrid (19.8 g, 100 mmol) in Ethanol (50 mL) gegeben und die Suspension 4 h bei 75°C gerührt. Nach Neutralisation mit Eisessig (10 mL) wurde der Feststoff filtriert, mit kaltem dest. Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der

Mutterlauge nachgefallener Feststoff wurde ebenfalls filtriert, gewaschen und getrocknet. Insgesamt wurden 21 g eines cremefarbenen Feststoffes isoliert.

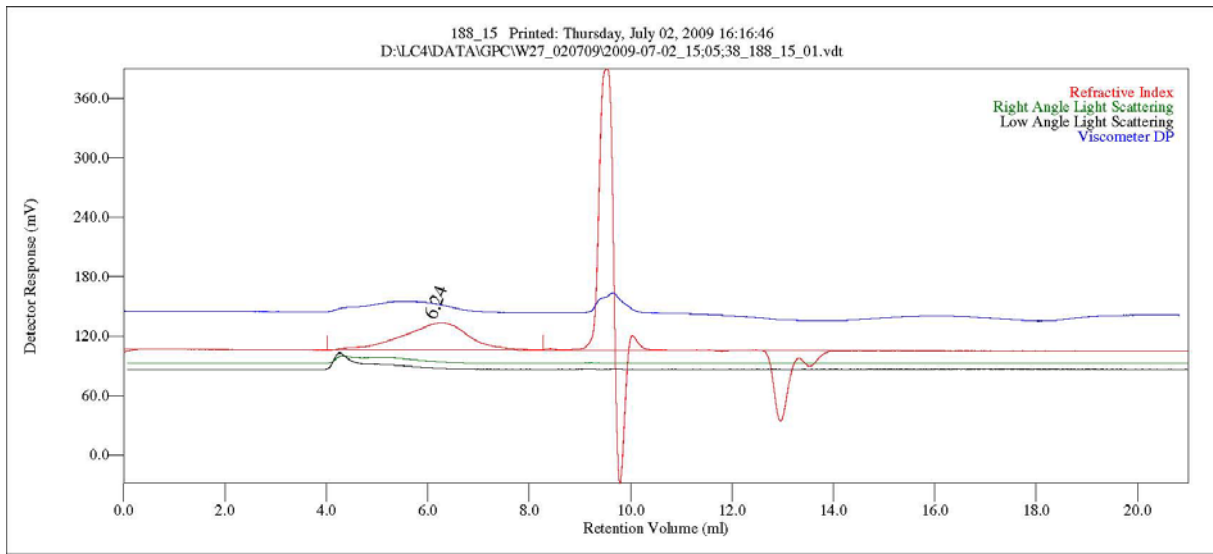
Schmelzpunkt: 280°C.

¹H-NMR (300 MHz, DMF-d7): Gemisch aus a) 18% Edukt und b) 82% 2-H-Benzo[de]isochinolin-1,3-dion: a) $\delta = 8.63-8.58$ (m, 4 H, CH_{ortho}, CH_{para}), 7.98 (dd, 2 H, CH_{meta}). b) $\delta = 8.52-8.48$ (m, 4 H, CH_{ortho}, CH_{para}), 7.90 (dd, 2 H, CH_{meta}).

¹³C-NMR (300 MHz, DMF-d7): $\delta = 164.4$ (C_{Carbonyl}), 134.6 (CH_{ortho}), 132.0 (quart. C), 130.3 (CH_{para}), 128.8 (quart. C), 127.2 (CH_{meta}), 122.6 (quart. CC_{Carbonyl}).

IR (ATR): $\nu = 3395, 3074, 1982, 1800, 1770$ (s), 1736 (s), 1589, 1581 (s), 1512, 1438, 1303 (s), 1231 (s), 1216, 1192, 1174, 1122 (s), 1009 (s), 844, 773 (s), 726, 674.

GPC-Messungen

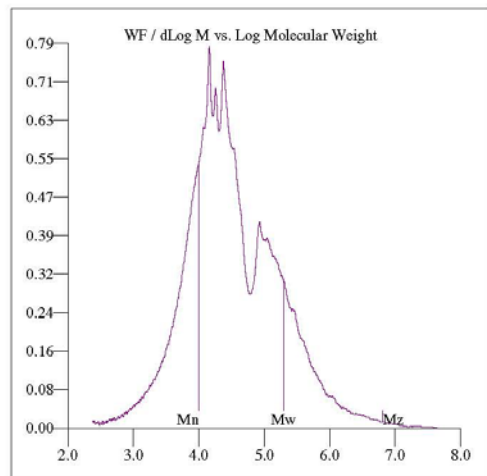
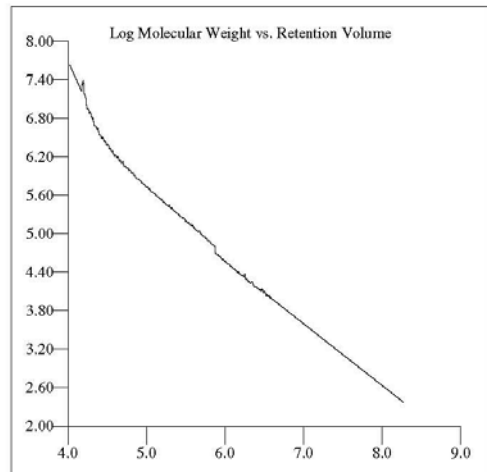


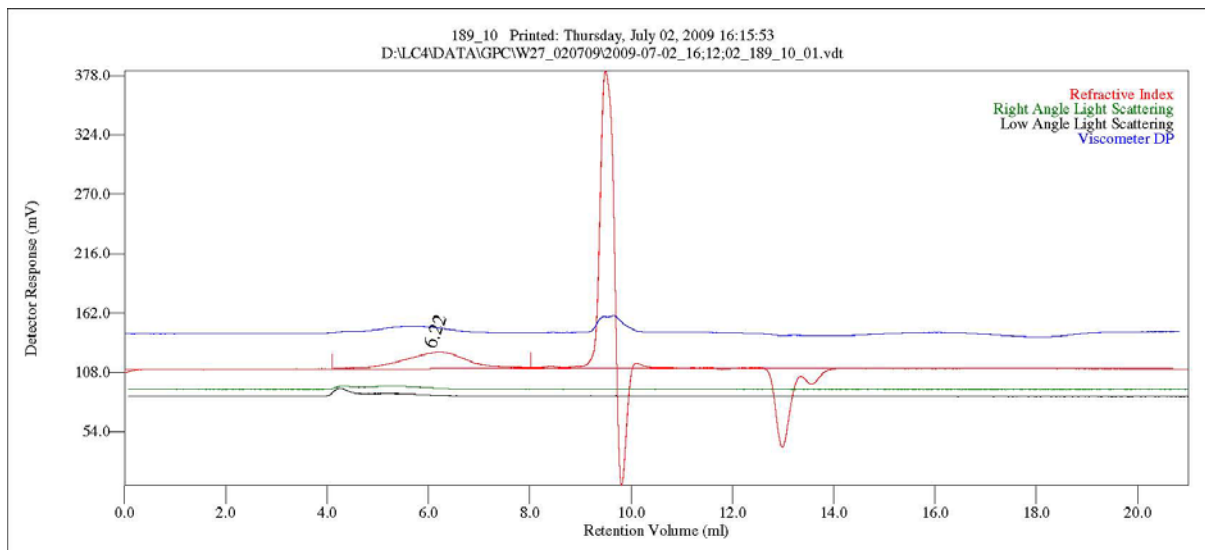
Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	6.244
Mn - (Daltons)	10,041
Mw - (Daltons)	195,956
Mz - (Daltons)	6.484 e 6
Mp - (Daltons)	21,603
Mw / Mn	19.514
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
IV - (dl/g)	0.0740
Rh - (nm)	4.377
Rg - (nm)	42.650
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.470
Mark-Houwink logK	-3.384
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvml)	41.05
UV Area - (mvml)	0.00
RALS Area - (mvml)	10.87
LALS Area - (mvml)	12.89
DP Area - (mvml)	20.06

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	2.700	0.000
Sample Recovery (%)	0.000	24.634
dn/dc - (ml/g)	0.1019	0.0000
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

Annotation	
Method File	PMMA-0000.vcm
Limits File	09-07-02_15:05:38_188_15_01-PMMA-0000-0000.lim
Date Acquired	Jul 02, 2009 - 15:05:38
Solvent	DMAc 0.1%LiBr
Acquisition Operator	autologin : Wacker
Calculation Operator	autologin : Wacker
Column Set	ResiPore
System	GPC
Flow Rate - (ml/min)	0.700
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00233
Detector Temp. - (deg C)	35.0
Column Temp. - (deg C)	35.0
OmniSEC Build Number	257



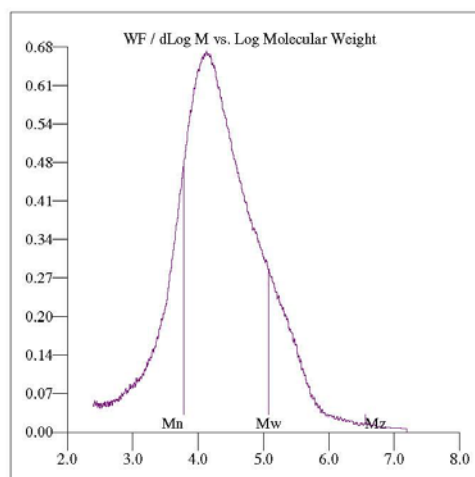
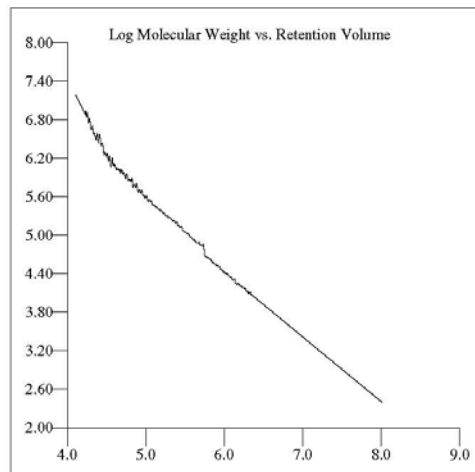


Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	6.216
Mn - (Daltons)	5.987
Mw - (Daltons)	119.684
Mz - (Daltons)	3.610 e 6
Mp - (Daltons)	15.929
Mw / Mn	19.989
Percent Above Mw:	0 0.000
Percent Below Mw:	0 0.000
IV - (dl/g)	0.0476
Rh - (nm)	3.220
Rg - (nm)	54.024
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.444
Mark-Houwink logK	-3.337
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvm)	21.97
UV Area - (mvm)	0.00
RALS Area - (mvm)	4.88
LALS Area - (mvm)	5.87
DP Area - (mvm)	9.44

Sample Parameters	Input	Calculated
Sample Conc - (mg/ml)	1.980	0.000
Sample Recovery (%)	0.000	17.982
dn/dc - (ml/g)	0.1019	0.0000
dA/dc - (ml/g)	0.0000	0.0000

Annotation	
Method File	PMMA-0000.vcm
Limits File	09-07-02_16:12:02_189_10_01-PMMA-0000-0000.lim
Date Acquired	Jul 02, 2009 - 16:12:02
Solvent	DMAc 0.1%LiBr
Acquisition Operator	autologin : Wacker
Calculation Operator	autologin : Wacker
Column Set	ResiPore
System	GPC
Flow Rate - (ml/min)	0.700
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00233
Detector Temp. - (deg C)	35.0
Column Temp. - (deg C)	35.0
OmniSEC Build Number	257



VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE

- Poster zur Ausstellung in der Kunst- und Ausstellungshalle in Bonn, „Xian - Kaiserliche Macht im Jenseits“, 21. April - 23. Juli **2006**.

- Poster zur Ausstellung im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege in München im Rahmen des Wissensspeichers, „Chinas Terrakottaarmee“, 31. Aug. - 21. Okt. **2006**.

- Beata Oginski, Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA (Glycerolmethacrylat) im Festigungsmittel, *Schlussbericht 2006 des BMBF-Projektes 01GWS038, Band 2*, 129-134.

- H. Langhals, Beata Oginski, Elektronenstrahlhärtung von Glycerolmethacrylat, *Ger. Offen*, DE 102008005685.5 (23. Jan. **2008**).

- Vortrag im Rahmen des Lenkungsausschusses des BMBF-Projektes 01GWS 079: *Conservation of the Polychromy of the Terracotta Warriors – Testing New Materials for the EB-Method*, 25. Jan. **2008**.

- H. Langhals, Beata Oginski, Electron Beam Curing with Glycerol Methacrylate, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, Vol. 46, 6660-6663.

- Vortrag im Rahmen des EU-Projektes Han-Pisa, Han Yangling Museum (Xian, VR China): *Conservation of the Polychromy of the Terracotta Warriors*, 22. Okt. **2008**.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Beata Oginski
Adresse	Glückstraße 1, 80333 München
E-Mail	beata.oginski@web.de
Geburtsdatum	14.03.1980
Geburtsort	Warschau
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

AUSBILDUNG

09/1990 – 08/1997	Gymnasium Essen – Werden
09/1997 – 08/1998	Auslandsschuljahr an der Houston County High School Warner Robins, Georgia (USA)
09/1998 – 06/2000	Ratsgymnasium Minden (Westf.) Abschluß: Abitur
10/2000 – 11/2005	Studium der Chemie an der Universität Bielefeld Diplomarbeit: „Synthese funktionalisierter Styrol- derivate und ihre Copolymerisation mittels ATRP“ Abschluß: Diplom Chemie
12/2005 – 8/2009	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Langhals an der LMU München Themen: Konservierung der Farbfassung der chin. Terrakottaarmee / Chemosensoren auf Perylenbasis Abschluß: Doktorgrad

BERUFSERFAHRUNG

02/2002 – 11/2008	Betreuung von Studenten in verschiedenen Praktika
12/2005 – 12/2006	Wissenschaftl. Mitarbeiterin im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege (BMBF China – Projekt)
01/2007 – 12/2009	Wissenschaftl. Mitarbeiterin an der TU München (BMBF China – Projekt); mehrere Arbeitsaufenthalte in Xian / Lintong (VR China) im Rahmen des Projekts
02/2007 – 03/2007	Freiwilligenarbeit in einem Kindergarten Langa – Township (bei Kapstadt), Südafrika

ABKÜRZUNGEN

A	-	Absorption
Abb.	-	Abbildung
AFM	-	Atomic Force Measurement
ATR	-	Attenuated Total Reflectance
ATRP	-	Atom Transfer Radical Polymerisation
ber./gef.	-	berechnet/gefunden
Boc	-	<i>tert.</i> -Butoxycarbonyl
Da	-	Dalton
dest.	-	destilliert
DMF	-	Dimethylformamid
EA	-	Elementaranalyse
EB	-	Electron Beam
EGDMA	-	Ethylenglycoldimethacrylat
ESPI	-	Elektronische Specklemuster Interferometrie
eV	-	Elektronenvolt
GDMA	-	Glyceroldimethacrylat
ges.	-	gesättigt
Gl.	-	Gleichung
GMA	-	Glycerolmethacrylat
GPC	-	Gelpermeabilitätsschromatographie
HEMA	-	2-Hydroxyethylmethacrylat
HOMO	-	Highest Occupied Molecular Orbital
IPF	-	Institut für Polymerforschung
IR	-	Infrarot
kGy	-	Kilogray (1 Gy = 1 J/kg)
konz.	-	konzentriert
Lsg.	-	Lösung
mA	-	Miliampere
MALDI	-	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MeV	-	Megaelektronenvolt
MHz	-	Megahertz
MIMA	-	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-

		hexylheptylimid)
MMA	-	Methylmethacrylat
M_n	-	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
M_w	-	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance
org.	-	organisch
PA	-	Polyacrylat
PEG	-	Polyethylenglycol
PEGDMA	-	Polyethylenglycoldimethacrylat
Plex 6803	-	Handelsname einer Methacrylatmischung
PU	-	Polyurethan
REM-EDX	-	Rasterelektronenmikroskopie (Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse)
R_f	-	Retention Factor
Tab.	-	Tabelle
<i>tert.</i>	-	tertiär
THF	-	Tetrahydrofuran
U	-	Polymerisationsumsatz
UV/VIS	-	ultraviolett/visible
verd.	-	verdünnt
vol%	-	Volumenprozent
wässr.	-	wässrig
XRD	-	X-Ray Diffraction
XRF	-	X-Ray Fluorescence