

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

**Farbigkeit in der Antike –
Entwicklung chemischer Methoden zur Erhaltung
der Farbfassung der Terrakottaarmee des ersten
chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi**

Daniela Bathelt
aus
Neuendettelsau

2005

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den . . . 2005

Daniela Bathelt

Dissertation eingereicht am . . . 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Knochel

Mündliche Prüfung am . . . 2005

Danksagung

In der Zeit, in der diese Arbeit entstand, gab es viele Leute, die diese Arbeit aktiv oder passiv beeinflusst haben. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle danken.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals für sein stetes Interesse, seine Begeisterung und viele anregende Diskussionen. Auch Prof. Dr. Rolf Snethlage möchte ich an dieser Stelle besonders für seine Unterstützung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und den eingeräumten Freiraum danken, was mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte.

Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die Übernahme des Koreferats.

David Stephenson, Claudia Dubler, Werner Spahl, Brigitte Tschuk, Helmut Schulz, Hemlut Huber, Gertraud Käser und Ivo Brück danke ich für die Anfertigung zahlreicher Analysen.

Meinen Arbeitskreiskollegen danke ich für die Zeit im Arbeitskreis, zahlreiche Diskussionen, tatkräftige Unterstützung und so manche Feuerzangenbowle: Jan M. Klitschke, Simon Poxleitner, Jörn Büttner, Max Rauscher, Oswald Krotz, Nina Freienstein, Ulrike Ritter, Patrick Blanke, Martin Selmayr, Fritz Wetzel, Robert Reiser, Birgit Bischoff-Förstner und Kerstin Fuchs.

Arne Kraft, Akram El Jarad, Gerd Gülker, Jörg Wingender und Herbert Juling möchte ich für die interessante Zusammenarbeit danken.

Besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen des Chinaprojektes: Sandra Bucher, Catharina Blänsdorf, Felix Horn, Chen Ganglin und Rupert Utz. Die gemeinsame Zeit im Chinaprojekt, die mir den Blick in die Restauratorenwelt ermöglichte, möchte ich nicht missen.

Herzlicher Dank gilt auch den Mitarbeitern des Zentrallabors am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege: Martin Mach, Dugi Vojislav Tucic, Mathias Kocher, Jeannine Meinhardt, Anke Doktor, Patrick Dietemann, Christian Gruber, Ilse Sanya und Charlotte Hien.

Nadine Ermel, Nicolas Warkotsch, Sabine Voß, Nadine Heckmann, Mario Vierle, Andreas Kreipl, Markus Heinrich, André Streiter, Jeannine Meinhardt und Stefan Roser danke ich für eine unvergessliche Zeit in München.

Für die Geduld, die Unterstützung und das Vertrauen, das Sie mir uneingeschränkt entgegenbringen danke ich meiner gesamten Familie, allen Brauns ...

... und Martin Braun.

Meinen Lieben

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Terrakottaarmee als Beispiel für Farbigkeit in der Antike.....	1
1.2	Eigenschaften der Perylenfarbstoffe.....	2
1.3	Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als Chemosensoren.....	4
2	Problemstellung	5
3	Theoretischer Teil	7
3.1	Hintergrund zur Terrakottaarmee als Teil der Grabungsanlage des Qin Shihuangdi.....	7
3.2	Beigaben der Grabanlage.....	9
3.3	Verwendete Materialien bei der Terrakottaarmee.....	11
3.3.1	Beschaffenheit der Terrakotta.....	11
3.3.2	Terrakottaherstellung zur Zeit des ersten chinesischen Kaisers.....	12
3.3.3	Aufbau der Farbfassung.....	13
3.3.4	Pigmente.....	14
3.3.5	Bindemittel.....	16
3.3.6	Die Grundierung der Farbfassung – Qi-Lack.....	17
3.4	Vorversuche zur Festigung der Farbfassung.....	23
3.4.1	Die PEG / Polymerdispersion-Methode.....	23
3.4.2	Festigung durch Einbringen von Monomeren und deren anschließende Aushärtung.....	25
3.5	Gefestigte Fragmente.....	50
3.5.1	Festigung mit PEG / Polyacrylat-Dispersion.....	50
3.5.2	Festigung in Dresden mit Acrylatmonomeren und anschließender Bestrahlung.....	51
3.6	Fluoreszierende Chemosensoren als Nachweismethode.....	52
3.7	Überlegungen zu Perylenfarbstoffen als mögliche Chemosensoren.....	55
3.8	Nomenklatur.....	55
3.9	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	56
3.9.1	Synthese von löslichen Perylenfarbstoffen.....	56
3.9.2	sek-Alkylamine.....	56
3.9.3	Perylenbisimide.....	56
3.9.4	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10- (1- hexylheptylimid) (4).....	59

3.10	Kronenether als Rezeptor.....	61
3.10.1	Synthese von Azakronenethern	63
3.10.2	Darstellung Perylenfarbstoffen, die über einen Spacer mit einem Azakronenether verbunden sind.....	68
3.10.3	Darstellung Perylenfarbstoffen, die ohne Spacer mit einem Azakronenether verbunden sind.....	70
3.10.4	Kronenether als Rezeptor direkt am Perylengrundgerüst.....	76
3.11	Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl- imid)-9,10-anhydrid mit Malonsäurederivaten	83
3.11.1	Kombination von Perylenfarbstoffen mit Di(benzo)-18-kronen-6 als Rezeptor.....	84
3.12	Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens dargestellter Chromophore in Gegenwart von Pigmentsalzen.....	87
4	Experimenteller Teil	90
4.1	Analytik und Geräte	90
4.2	Terrakotta	92
4.2.1	Parameter der Original-Terrakotta.....	92
4.2.2	Realisierung des Testmaterials und seiner Parameter	94
4.3	Untersuchungen an der Farbfassung	98
4.3.1	Zustand der Grundierungsschicht	98
4.3.2	Mikrobiologischer Befall der Farbfassung.....	101
4.3.3	Generelle Anmerkungen zur Festigung	102
4.4	Untersuchungen zur Festigung der Lackschichten.....	103
4.4.1	Festigung mittels thermischen Initiatoren	103
4.4.2	Festigung mittels Photo-Initiator	105
4.4.3	Festigung mittels Bestrahlung mit γ -Strahlung.....	107
4.4.4	Untersuchungen zur Festigung durch beschleunigte Elektronen	108
4.5	Strahlungsbelastung für die Pigmente.....	115
4.6	Bewertung der Festigung mittels Bestrahlung von Monomeren	119
4.6.1	AFM-Untersuchungen	119
4.6.2	ESPI-Untersuchungen an gefestigten Originallackschollen auf Terrakotta bei unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit	121
4.6.3	Kryo-REM-Untersuchungen an mit HEMA / 5% EG-DMA gefestigter Lackschollen.....	124

4.7	Festigung von Originalfragmenten	125
4.7.1	Festigung mit PEG-200 / Polyacrylat-Disperison.....	125
4.7.2	Festigung mittels Methacrylatmonomeren und anschließender Aushärtung duch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen	126
4.8	Synthese der Vorstufen	135
4.8.1	Synthese von 1-Hexylheptylamin (24).....	135
4.8.2	Darstellung von Distickstofftetraoxid als Lösung in CH ₂ Cl ₂	137
4.8.3	Oligoethylenglycol-dichlorid.....	138
4.8.4	Tetraethylenglycoldiiodid	139
4.8.5	Oligoethylenglycol-ditosylate	140
4.8.6	Derivate von Phenyl-Monoazakronenethern	142
4.8.7	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl)-monoaza-kronenether.....	144
4.8.8	Synthese der Derivate von Dibenzo-18-krone-6.....	146
4.9	Synthese von Perylenfarbstoffen.....	149
4.9.1	Synthese symmetrisch substituierter Perylenbisimide.....	149
4.9.2	Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenbisimide.....	152
4.9.3	Umsetzung von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit elektronenarmen Substituenten.....	162
4.9.4	Bromierung von Perylentetracarbonsäurenbis-anhydrid-Derivaten	167
5	Zusammenfassung	169
6	Abkürzungsverzeichnis	172
7	Literaturverzeichnis	175

1 Einleitung

Farben finden im Leben des Menschen schon seit Urzeiten ihre Anwendungen. Nicht nur in der Kunst, sondern auch im alltäglichen Gebrauch tragen Farben wichtige Funktionen. Die Natur macht sie sich zunutze, um Sonnenlicht in für sie brauchbare Energie umzusetzen, Tiere verwenden Farbigkeit für Schutz und Abwehr, aber auch um auf sich aufmerksam zu machen, Pflanzen locken mit ihrer Farbpracht Tiere an und sichern so ihren Fortbestand. Auch der Mensch nutzt aus all den eben genannten Gründen Farben.

Am Anfang der Färberei war der Aufwand zur Farbstoff- und Pigmentgewinnung beachtlich, da sich hier zunächst nur begrenzte natürliche Ressourcen fanden. Es sei hier als Beispiel die Gewinnung des Purpurs aus der Purpurschnecke erwähnt.^[1] Erst mit der Entdeckung der synthetischen Farbstoffe waren Farben aller Arten auch allen Gesellschaftsschichten in großen Mengen zugänglich.^[2] Mittlerweile findet man Farbstoffe und Pigmente in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen. So sind sie in der Kunst, bei Textilien, Lacken, Druckerfarben, Farbstofflasern und Fluoreszenzsolarkollektoren zu finden. Aber auch ihre Bedeutung in der Diagnostik und Analytik ist nicht zu vernachlässigen.

1.1 Die Terrakottaarmee als Beispiel für Farbigkeit in der Antike

Ein bemerkenswertes Beispiel an Farbenpracht in der Antike stellt die Terrakottaarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi dar. Im Jahre 1974 wurde diese aus lebensgroßen Terrakottafiguren bestehende Armee als Teil der Grabanlage des Kaisers bei der Stadt Lintong in der Provinz Shaanxi in China gefunden. Von diesen Terrakottakriegern wurden farbige Fragmente geborgen, bei denen es aber anfänglich nicht möglich war, die Farbfassung zu erhalten. Die Grundierung dieser aufwendigen Farbfassung besteht aus Qi-Lack, einem ostasiatischen Lack, welcher im Japanischen als Urushi bezeichnet wird. Auf diese Grundierung ist eine aufwendige, künstlerisch sehr fein gearbeitete Bemalung aufgebracht ist, welche aus verschiedensten anorganischen mit organischem Bindemittel gebundenen Pigmenten besteht.^[3,4]

Durch Erhaltung der Farbfassung, welche sowohl auf den Figuren als auch als Negativabdrücke in der Erde gefunden kann, können wichtige Rückschlüsse auf das damalige Leben und Militärwesen geschlossen werden. Zudem behält die Terrakottaarmee durch die Farbigkeit ihren einzigartigen und lebhaften Eindruck.

Die Grundierung, der Qi-Lack, stellt das grundsätzliche Problem für die dauerhafte Erhaltung der Farbfassung dar. Qi-Lack ist bei guter Lagerung ein sehr beständiges Material, welches auch heute noch häufig im ostasiatischen Raum verwendet wird, um Gegenstände zu veredeln.

Durch die jahrtausendelange Lagerung der Tonkrieger im wassergesättigten Erdreich ist der Lack allerdings gealtert und sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsänderungen geworden. Dies führt dazu, dass die Grundierung bei zu niedriger Luftfeuchtigkeit stark schrumpft und sich irreversibel von der Oberfläche löst.^[5] Mit ihr gehen auch die Farbfassung und sämtliche Informationen unwiederbringlich verloren.

1.2 Eigenschaften der Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe („Perylentetracarbonsäurebisimide“), die 1913 von M. Kardos entdeckt wurden, finden sich in vielen modernen Anwendungsbereichen wieder.^[6,7] Zunächst wurden Perylene nur als Pigmente verwendet, da sie durch ihr ausgedehntes π -System stark zur Aggregation neigen, was sich in schlechter Löslichkeit äußert. Mittlerweile können durch Variation von Substituenten gut lösliche Farbstoffe gewonnen werden. Sterisch anspruchsvolle Reste wie langkettige, verzweigte Alkylketten können eine gute Löslichkeit in chlorierten Lösemitteln bewirken.^[8,9,10] Ihre breite Anwendung begründet sich auf ihrer farblichen Brillanz, der hohen Photostabilität ebenso wie hoher chemischer und thermischer Stabilität. Viele Derivate zeigen eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %, und sogar Luft- Sauerstoff bewirkt keine Fluoreszenzlöschung.^[11]

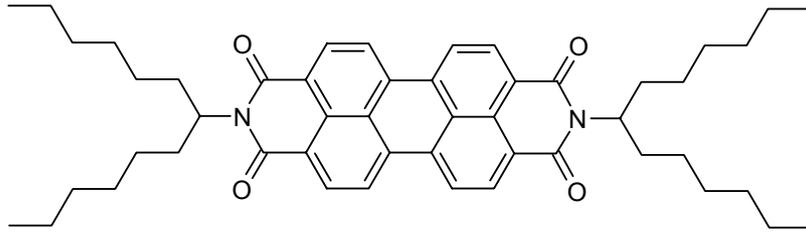


Abbildung 1.1 Struktur eines Perylentetracarbonsäurebisimids mit langkettig sec-Alkylsubstituenten aus verzweigten Alkylaminen

Die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden ändern sich bei Variation der Substituenten aufgrund von Orbitalknoten an den beiden Imidstickstoffatomen im HOMO und LUMO nahezu nicht. Lediglich durch eine Veränderung am Perylenkörper selbst ist eine Verschiebung der UV/Vis-Spektren möglich, so daß der gesamte sichtbare und Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums abgedeckt werden kann.^[12]

1.3 Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als Chemosensoren

Die Verwendung von fluoreszierenden Chemosensoren zur Identifikation oder auch Quantifizierung von zu detektierenden Substanzen ist eine bereits seit langem bekannte Methode. Der Nachweis von gesuchten Systemen kann auf zweierlei Wegen geschehen: zum einen kann eine kovalente Bindung des Substrats zum Marker hergestellt werden, wie dies auch bereits mit der vorgestellten Substanzklasse der Perylene durchgeführt wurde.^[13]

Zum anderen bieten Chemosensoren auf der Basis von „Wirt-Gast-Verbindungen“ eine Möglichkeit, Substrate wie Metall-Kationen und allylische Verbindungen über koordinative Wechselwirkungen zu detektieren. Hier hat die Entwicklung von linearen Podanden, monocyclischen Coronanden, bicyclischen Cryptanden und tricyclischen Spheranden auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie einen wichtigen Beitrag geleistet.^[14] Die Bedeutung spiegelt sich durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahre 1987 an PEDERSEN, LEHN und CRAM für *„die Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität“* wider.^[15,16,17]

Das charakteristische Merkmal solcher supramolekularen Verbindungen ist das Vorhandensein von Hohlräumen, deren Größe und Eigenschaften für eine Komplexierung maßgeschneidert sind. Derartige Cavitäten erlauben die Einlagerung von „Gastmolekülen“ in die sogenannten „Wirte“, wobei die dabei auftretenden Wechselwirkungen studiert werden können. Gewünschte Auswirkungen solcher Wechselwirkungen wären beispielsweise eine Veränderung der Absorptions- bzw. Fluoreszenzeigenschaften des Wirts.

Auf dieser Basis haben bereits zahlreiche Arbeitsgruppen verschiedene Substrate untersucht, deren Eigenschaften wie die Fluoreszenz durch Einlagerung von beispielsweise Metall-Kationen in kovalent gebundene Kronenethereinheiten verändert werden.^[18,19,20] Eine Kombination von Perylenfarbstoffen mit komplexierfähigen Substituenten kann eine hochwertige Alternative zu vielen derzeit angewendeten Chemosensoren darstellen, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

2 Problemstellung

Substanzen, die eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute, einen hohen Stokes-Shift und eine hohe Lichtechtheit aufweisen, können gut zum Nachweis von beispielsweise Metall-Kationen eingesetzt werden. Solche Substanzen sollten möglichst reversibel und selektiv die zu detektierenden Substanzen komplexieren.

Perylenfarbstoffe sind gegenüber rauen Reaktionsbedingungen äußerst stabil. Üblicherweise werden sie durch Kondensationsreaktionen bei bis zu 220 °C funktionalisiert und zeichnen sich durch ihre Reaktionsträgheit aus. Kronenether zeichnen sich durch ihre von Ringgröße und Natur der Heteroatome abhängige selektive und reversible Komplexbildung von Metall-Kationen aus.

In dieser Arbeit werden verschiedene neuartige Aufbau- und Funktionsprinzipien von Fluoreszenzfarbstoffen als mögliche Nachweisreagenzien durch kovalent an Perylenfarbstoffe gebundene Kronenether aufgezeigt. Diese Substanzen sollen als eine Erweiterung zum Nachweis derjenigen Metallsalze dienen, welche als Pigmente bei der Terrakottaarmee verwendet wurden.

Zentrales Thema der vorliegenden Arbeit ist desweiteren die Optimierung der Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi bei gleichzeitiger Erhaltung des ursprünglichen optischen Eindrucks der pigmentierten Oberfläche.^[21]

Bisher finden zwei Konservierungsmethoden ihre Anwendung. Im Folgenden sollen die Probleme dieser Konservierungsmethoden aufgezeigt und Problemlösungen vorgestellt werden:

Die konservative Methode, bei der das im Lack enthaltene Wasser durch Polyethylenglycol (PEG) ersetzt und die Haftung des Lacks auf der Terrakotta zusätzlich mit einer Polymerdispersion unterstützt wird, ist als *in-situ* Methode geeignet. Hier wird als Festigungsmittel eine Polyurethan-Dispersion verwendet, welche aber mit der Zeit starken Veränderungen unterliegt. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass Polyacrylat-Dispersionen hier eine Alternative darstellen.

Bei der zweiten Methode wird das im Lack enthaltene Wasser stufenweise durch Methacrylat-Monomere ersetzt und diese anschließend mittels energiereicher Strahlung polymerisiert. Die Zusammensetzung soll in Abstimmung mit den Bestrahlungsbedingungen optimiert werden, da die bisher verwendete Formulierung zwar eine Stabilisierung der Farbfassung bewirkt, das entstehende Polymer allerdings ungewünschte Eigenschaften zeigt. So zeigen einige der bisher gefestigten Fragmente Flecken auf, die vermehrt auf Kupfer-Pigmenten auftreten. Der Einfluß der unterschiedlichen Komponenten der Monomerformulierung auf Festigung und Fleckenbildung wird untersucht. Desweiteren soll die Versprödung der konservierten Farbfassung durch Zusätze wie Weichmacher verhindert werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Hintergrund zur Terrakottaarmee als Teil der Grabungsanlage des Qin Shihuangdi

Die Terrakottaarmee ist Bestandteil der enormen Grabanlage des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi. Yin Zheng bestieg den Thron seines Reiches im Alter von 13 Jahren und prägte das jetzige China durch seine weitreichenden Reformen. In einem 15 Jahre währenden Krieg unterwarf er angrenzende Reiche und gründete die geographischen Ausmaße des Chinas, wie es auch heute noch besteht.



Abbildung 3.1 Karte des Reiches zur Zeit vor (lila) und nach Qin Shihuangdi

Auf ihn geht die einheitliche chinesische Schrift und Maßeinheiten ebenso wie die Große Mauer (er ließ bestehende Mauerstücke verbinden) zurück. Als Grab ließ er sich eine Grabanlage bauen, die in ihren Ausmaßen einzigartig ist. Sie liegt nahe der damaligen Hauptstadt Chinas, Xianyang nahe Chang'an, dem heutigen Xi'an (chin.: westlicher Friede), am Fuße des Berges Li Shan bei Lintong in der Provinz Shaanxi.

Die Grabanlage mit dem Grabhügel, unter dem sich das eigentliche Grab als Hauptbestandteil befindet, wurde in den Jahren 247 - 210 v.Chr. von vermutlich 700000 Zwangsarbeitern auf einer Fläche von 56 km² errichtet. Von ihr weithin bekannt ist die Terrakottaarmee. Es existieren nur mündliche Überlieferungen, die schriftlich ca. 100 Jahre nach dem Tod des Kaisers vom Geschichtsschreiber SIMA QIAN festgehalten wurden.^[22,23] In diesen Schriften finden sich phantastische Beschreibungen über das Grab unter dem Grabhügel wieder; die an den Grabhügel angrenzenden Grabesbeigaben sind dort nur wenig erwähnt. So findet weder die Terrakottaarmee Erwähnung noch andere Gruben wie beispielsweise ein künstlich angelegter, unterirdischer Fluß mit verschiedenen Wasservögeln in Lebensgröße oder eine Grube mit Rüstungen aus Kalksteinplättchen. Die gesamte Grabanlage ist in ihren Ausmaßen bisher noch immer nicht komplett erschlossen.

Der Grabhügel wird bis auf weiteres nicht geöffnet, doch die bisher freigelegten Gruben lassen phantastische Funde erwarten.

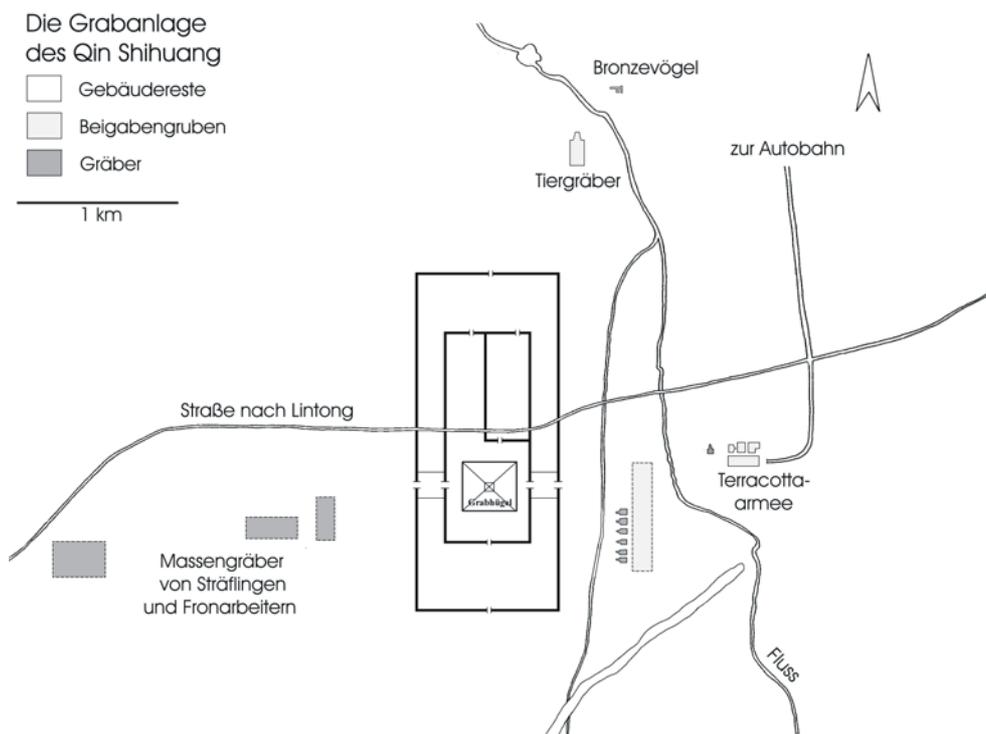


Abbildung 3.2 Lageplan der Grabanlage des Qin Shihuangdi mit der Terrakottaarmee

3.2 Beigaben der Grabanlage

Die Grabanlage umfasst ein Gebiet von etwa 20 km² und gehört mit nahezu 100 Gruben zu den größten archäologischen Funden überhaupt. Sie besteht aus dem Grabhügel, unter dem sich das Grab befindet, und einer Vielzahl von zusätzlichen Gruben, in denen sich zahlreiche Grabesbeigaben finden. So gehören zu der Anlage auch lebensgroße Darstellungen verschiedener Wasservögel aus Bronze, Kutschen aus Bronze, Rüstungen aus Kalksteinplättchen, welche aufwendig mit Bronzedrähten verknüpft sind, Darstellungen von Artisten, Generälen und Soldaten aus Terrakotta in Lebensgröße, welche sehr detailliert gearbeitet wurden. Die Terrakottaarmee, zu der vier Gruben zählen, bildet nur eine der vielen Grabesbeigaben.



Abbildung 3.3 Auswahl (Ente aus Bronze, Rüstungspanzer aus Kalkstein, Terrakottaarmee) von Grabesbeigaben, die in verschiedenen Gruben des Grabkomplexes gefunden wurden

Die Gruben der Terrakottaarmee unterscheiden sich in ihrer Größe und der Art der dargestellten Figuren. Grube 1 ist die mit Abstand Größte. In ihr werden auf einer Fläche von etwa 6 km² 8000 Figuren vermutet, von denen bisher etwa 1000 freigelegt worden sind und ein großes, stehendes Heer darstellen. In Grube 2 finden sich kniende Krieger ebenso wie Pferde und Kutschen. Sie ist in ihren Ausmaßen wesentlich kleiner. Am kleinsten ist Grube 3 mit ca. 80 Figuren. Von ihnen nimmt man an, dass es sich um den Beraterstab des Kaisers handelt, da sie im Gegensatz zu den anderen Kriegern nicht mit Waffen versehen wurden. In Grube 1 und 2 konnte man eine Vielzahl von Waffen finden. Allerdings fand hier schon in der Antike eine große Plünderungsaktion statt, in der viele der zu den Figuren gehörigen, funktionstüchtigen Waffen gestohlen und die Figuren selbst zerstört wurden. Dass diese Zerstörung der Figuren mutwillig war, kann deutlich an den Bruchmustern der Terrakotta erkannt werden. Nahezu jede Figur ist in durchschnittlich 80 Bruchstücke zerbrochen, wobei bei genauerer Betrachtung deutlich wird, daß sie durch gewaltvolle Schläge zerstört worden sind. Dies bedeutet ein groß angelegtes Puzzle für die Restaurierungsarbeiten. Grube 4 wurde nur leer gefunden. Sie wurde vermutlich nicht mehr rechtzeitig vor dem Tod des Kaisers fertig, so dass nur der leere Schacht vorliegt.

Die Gruben der Terrakottaarmee sind, wie viele andere Gruben, die zu dem Kaisermausoleum gehören, unterirdisch angelegt. In den oben erwähnten Gruben sind die Figuren in Korridoren aufgestellt, welche durch Wände aus Stampflehm voneinander getrennt sind. Der Boden ist mit Ziegeln aus Terrakotta ausgelegt, das „Dach“ bildet eine Konstruktion aus Holzbalken, auf die Schilfmatten gelegt und dann wieder mit Erde überschichtet wurden.

Die Anlage wurde nach dem Tod des Kaisers von einer Rebellenarmee gebrandschatzt. Hierbei wurden brauchbare Waffen gestohlen, Figuren zerschlagen und das Gebälk in Brand gesteckt. Die Spuren dieser Zerstörung sind auch heute noch zu sehen: Holzbalken sind verkohlt, Terrakotta und Erde zeigen deutliche Brandspuren. Auch Balken, die den Brand unbeschadet überstanden haben, haben im Laufe der Zeit unter der schweren Last nachgegeben, so daß die Decke schließlich stark durchhing und die Figuren auch dadurch beschädigt wurden. Heute

findet man die Korridore mit Erde aufgefüllt, was die Folge von zahlreichen Überschwemmungen ist.

3.3 Verwendete Materialien bei der Terrakottaarmee

3.3.1 Beschaffenheit der Terrakotta ^[24]

Die Terrakottaarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi ist bekannt als ein aus vielen tausend Tonkriegern bestehendes Heer. Von dieser Armee existieren viele Abbildungen, auf denen die Krieger grau zu sehen sind. Diese Farbe ist die unbehandelte Farbe des aus Lößlehm im Reduktionsbrand erhaltenen Tons. Untersuchungen haben gezeigt, dass alle Figuren aus einem erstaunlich einheitlichen Material geschaffen wurden. Dies deutet auf eine Zentralisierung der Versorgung mit Rohmaterial und auch einer einheitlichen Brennmethode bei allen Figuren hin.

Die Gruben sind in Löß gegraben und auch die Figuren der Armee bestehen aus gebranntem Löß, welcher vermutlich in der Umgebung von Lintong gewonnen wurde.

In den letzten Jahrzehnten wurden verschiedene Untersuchungen angestrebt, die Terrakotta zu untersuchen, aus welcher die Krieger bestehen. Auf Basis der Untersuchungen soll die Terrakotta nachgestellt werden. Der wichtigste Bericht hierzu ist von PROF. YUAN, der teilweise ins Deutsche übersetzt und publiziert wurde.^[25] Weitere Untersuchungen wurden von UTZ unternommen.^[24]

Anhand von Dünnschliffen konnte mittels mikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Methoden das Material charakterisiert werden als matrixdominiert mit einer homogenen strukturellen Zusammensetzung. Die vorhandenen Komponenten sind mit einem Prozentsatz von 5 – 10 Vol% anzugeben.

Die Hauptkomponenten konnten bestimmt werden als Quarz, Plagioklas, Mikroklin und Gesteinsfragmente (Silt). Die Kornform ist hauptsächlich rund bis leicht elliptisch. Die Korngrößenverteilung der Hauptkomponenten liegt zwischen 0.1 – 1.2 mm, wobei die Hauptfraktion bei 0.3 mm zu finden ist.

Ergänzende Komponenten sind Biotit, Muscovit, mikritischer Kalkstein und opake Bestandteile (Kohle- und Erzminerale). Bei den ergänzenden Komponenten ist die

Korngrößenverteilung anzugeben mit 0.1 – 0.8 mm, wobei die Hauptfraktion wieder bei 0.3 mm zu finden ist.

Die Korngrößenverteilung der Matrix entspricht der Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials, dem Lößsediment, wo man nach SMALLEY eine Verteilung von 10 – 60 μm findet.^[26] Diese ist auch wiederzufinden bei einer Korngrößenverteilung der Stampflehmwalle.^[27] Es kann somit der Rückschluß gezogen werden, daß das Rohmaterial Löß mit einer gesiebten Sandfraktion abgemagert worden ist.

Die Porenverteilung im Original ist wie die Textur nicht isotrop und wurde mit 0.08 – 1.6 mm bestimmt. Der Gesamtporenraum entspricht etwa 30 Vol%, was mittels Wasseraufnahme unter Vakuum bestimmt wurde.

Auf dieser Grundlage wurde Testmaterial für die nachfolgenden Festigungsversuche angefertigt. Wichtige Charakteristika waren Übereinstimmung des Testmaterials und des Originalmaterials sowohl in Zusammensetzung wie auch in w-Wert und Porenverteilung. Die Zusammensetzung ist wichtig für eventuelle Nebenreaktionen, welche zwischen Terrakotta und Festigungsmittel stattfinden können. Die Porenverteilung und w-Wert spielen dabei eine wichtige Rolle für die Möglichkeit des Festigungsmittels, von der Terrakotta aufgenommen zu werden.

3.3.2 Terrakottaherstellung zur Zeit des ersten chinesischen Kaisers

Die Terrakottafiguren der Armee wurden nach einem auch heute noch in China gebräuchlichen Verfahren, dem Reduktionsbrand, hergestellt. Im Gegensatz dazu ist im Westen der Oxidationsbrand wesentlich stärker vertreten. Im Reduktionsbrand entsteht das graue Eisenoxid, Fe_3O_4 , im Gegensatz zum roten Eisenoxid, Fe_2O_3 , welches beim Oxidationsbrand entsteht. In China war diese Brennart zum einen aus Modevorstellungen entstanden, zum anderen aber auch aus einfachen Methodikgrunden.

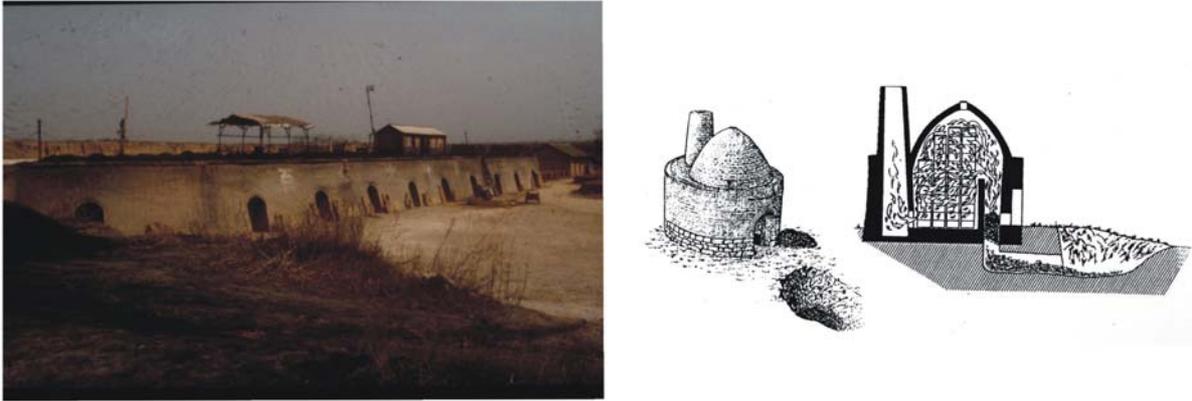


Abbildung 3.4 Moderne Brennöfen und die Skizze sog. Mantou-Öfen^[28]

3.3.3 Aufbau der Farbfassung

Die Terrakottaarmee war aber nicht als einheitlich graue Menge konzipiert, sondern als farbenfrohe, lebensechte Darstellung der damaligen Krieger. In der Armee der Qin-Zeit gab es keine einheitliche Uniform für die Soldaten; jeder kam mit selbstgeschneiderter Kleidung aus farbenfrohen Stoffen. Im Gegensatz zu Haarfrisur, Waffengattung und Position in der Aufstellung, lässt die Kleidung deshalb keine Rückschlüsse auf den Rang der einzelnen Krieger zu.^[29]

Die Farbfassung der Terrakottakrieger besteht aus mehreren Schichten. Die Terrakotta wurde zunächst mit einer Sperrschicht versehen, um ein tiefes Eindringen der folgenden Schicht zu verhindern. Das hierfür verwendete Material konnte nicht identifiziert werden, da dieses vermutlich durch die jahrtausendelange Lagerung im feuchten Erdreich abgebaut wurde. Ein starker Hinweis für eine solche Sperrschicht wird aber bei genauer Betrachtung der Grenzfläche zwischen Terrakotta und der darauffolgenden Grundierungsschicht aus sogenanntem Qi-Lack deutlich. Ohne eine effektive Absperrung der Terrakotta wäre der Lack stärker eingedrungen. Es hätte zu einer besseren Haftung des Lacks auf der Terrakotta führen können, der Verbrauch wäre aber auch deutlich gestiegen.

Qi-Lack bildet die Grundierungsschicht auf der Terrakotta. Durch diese Grundierung werden Unregelmäßigkeiten der Terrakotta ausgeglichen, wodurch man eine

glänzende, sehr glatte Oberfläche erhält, auf die die folgende Pigmentschicht gleichmäßig und problemlos aufgetragen werden kann.

3.3.4 Pigmente

Die Krieger sind mit leuchtenden Farben versehen. Die am meisten verwendeten Farben sind Rot, Blau, Grün, Weiß und Schwarz. Aber auch Gelb, Violett und Abmischungen der erwähnten Farben finden zahlreich ihre Verwendung. In Tabelle 5.1 sind die Pigmente wiedergegeben, die bei der Farbfassung der Terrakottaarmee mittels PLM, EDX, RFA und μ -Raman eindeutig nachgewiesen werden konnten.

		CAS-Nummer	
weiß 白			
Bleiweiß (Cerrussit und Hydrocerrussit)	白铅矿	PbCO ₃	1319-46-6
Knochenweiß (Apatit)	磷酸钙 磷灰石	2 Pb ₂ (CO ₃) ₂ Pb(OH) ₂ Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	1319-47-7 12167-74-7
Bariumsulfat (Baryt)	重晶石	BaSO ₄	7727-43-7
Kaolin (Porzellanerde)	高岭石	Al ₂ O ₃ SiO ₂ 2 H ₂ O	1332-58-7
gelb 黄			
Gelber Ocker	黄赭石	Fe ₂ O ₃	1309-37-1
Vanadinit	铅黄	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	1307-08-0
rot 红			
Zinnober	朱砂	HgS	1344-48-5
Rotes Eisenoxid (Hämatit)	赤铁矿	Fe ₂ O ₃	1309-37-1
Mennige	黄丹	Pb ₃ O ₄	1314-41-6
violett 紫			
Chinesisch Violett	汉紫	BaCuSi ₂ O ₆	169122-88-7
blau 蓝			
Azurit	石蓝	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	1319-45-5
Chinesisch Blau	汉蓝	BaCuSi ₄ O ₁₀	16482-38-5
grün 绿			
Malachit	石绿	Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)	12069-69-1
schwarz 黑			
Pflanzenschwarz (schwarze Tusche)	黑墨	C	7440-44-0

Tabelle 3.1 Pigmente, die in der Farbfassung der Terrakottaarmee identifiziert werden konnten

Funde zeigen, dass die Figuren nicht nur flächig bemalt wurden, sondern sie auch mit Mustern stark verziert und dadurch noch prächtiger und eindrucksvoller wurden.^[30] Bei Flächen, die Stoffe darstellen, wurden diese Muster in einigen Fällen fein vorgeritzt und anschließend farbig nachgezeichnet, in anderen Fällen mit Tusche auf die farbige Fläche aufgetragen.^[31] Bei Teilen wie im Falle der Rüstung, werden nur einzelne Flächen, wie die verbindenden Bänder mit Zinnober, farblich abgesetzt. Bei Flächen wie den Haaren oder den Rüstungen, die Leder imitieren, bleibt die schwarz glänzende Lackgrundierung als alleinige Farbgebung.



Abbildung 3.5 Originalfragmente mit auf der Oberfläche erhaltenen Mustern

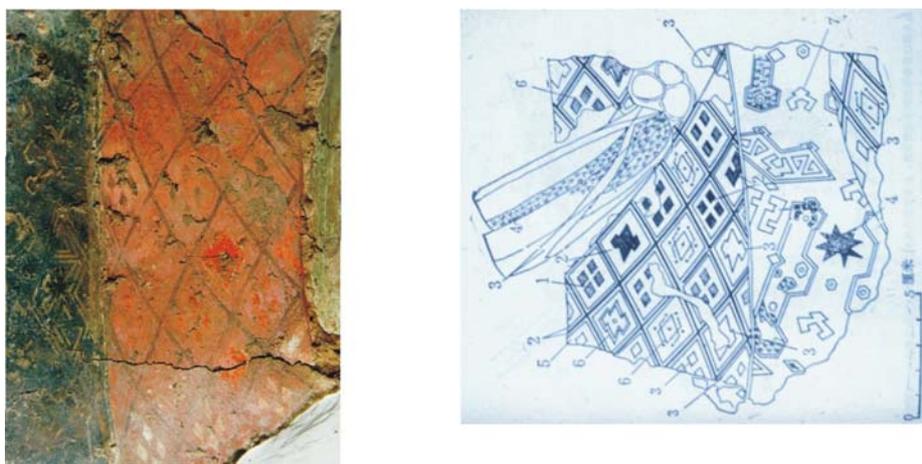


Abbildung 3.6 Farbfassung, welche als Negativabdruck in der Erde erhalten ist und Dokumentation

In der Pigmentpalette finden sich hauptsächlich natürlich auftretende, mineralische Pigmente wie Azurit, Malachit oder auch Zinnober.^[32,33] Aber auch synthetische Pigmente fanden ihre Verwendung. So wurde durch den Einsatz von Chinesisch

Blau und Chinesisch Violett die Farbpalette erheblich bereichert. Diese Pigmente wurden bei der Terrakottaarmee zum ersten Mal dokumentiert, Anwendungen vor dieser Epoche konnten noch nicht festgestellt werden.^[34] Beide Silikate ähneln in ihrer Zusammensetzung den ägyptischen Analoga, wo aber die Position des Kations nicht von Barium, sondern von Calcium eingenommen wird. Dies hängt vermutlich stark mit den Vorkommen der jeweiligen Ausgangsmaterialien zusammen. In China findet man viele Bariumlagerstätten, in Ägypten ist hingegen Calcium leicht zu finden. Eine Überlieferung der technischen Darstellung von Ägypten nach China konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden.

3.3.5 Bindemittel

Um Pigmente als Anstrich verarbeiten zu können, müssen diese mit einem Bindemittel abgebunden werden. Nachweis und Charakterisierung von Bindemitteln an antiken Gegenständen ist jedoch besonders schwierig. Als gängige Bindemittel gelten Glutinleime wie Gelatine, Hautleime und Fischleime, wie der Hausenblasenleim, der aus der Innenhaut der Schwimmblase des Hausen oder des Stör gewonnen wird. Auch Casein findet als Bindemittel seinen Einsatz. Dieser wichtige Eiweißbestandteil der Milch wird über eine Säurefällung gewonnen und mittels alkalischem Mediums für die Anwendung aufgeschlossen.^[35] Stärke, Cellulose, Gummi arabicum und Mastix seien hier als Vertreter für Bindemittel auf Basis pflanzlicher Naturprodukte genannt.

Bei allen genannten Bindemitteln handelt es sich um natürliche Polymere. Sie werden nur in geringem Anteil zugesetzt. Im Laufe der Zeit werden sie unter Umwelteinflüssen abgebaut und im vorliegenden Fall aufgrund der Lagerbedingungen auch ausgewaschen.^[32]

Entscheidend für die Wahl des Bindemittels für die jeweilige Anwendung ist unter anderem seine Oberflächenspannung und damit die Benetzungsfähigkeit. Die Oberflächenspannung des Bindemittels musste für die Farbfassung der Terrakottakrieger so gewählt sein, dass der Lack möglichst gut benetzt werden konnte. Frisch ausgehärteter Lack ist hydrophob, d.h. umso geringer die Oberflächenspannung einer Lösung oder Suspension, desto besser kann sie Qi-Lack benetzen. Oberflächenaktive Substanzen als Zusatz wie Ochsen-galle,

Lecithin oder Eigelb – welche als solche schon lange bekannt sind – würden daher bevorzugt verwendet werden.

Eine Haftung, Adhäsion, auf dem Untergrund kommt hierbei nicht durch chemische, sondern aus rein mechanischen Gründen zustande. Das noch flüssige Bindemittel dringt durch Risse und Poren in die Oberfläche ein und verhakt sich dort nach der Trocknung. Es ist darauf zu achten, dass bei der Trocknung keine größere Volumenänderung auftritt, da sonst Schäden an Untergrund und Grundierung hervorgerufen werden.^[36]

Das im vorliegenden Fall verwendete Bindemittel konnte bisher nicht ermittelt werden. Der visuelle Hinweis, dass eine Pigmentscholle, welche sich bei Freilegungsarbeiten eines Fragmentes vom Untergrund gelöst hatte, in Wasser weder zerfällt noch quillt, deutet auf ein Bindemittel wie Eiweiß hin. Wäre es eine wasserlösliche oder hydrophile Substanz, so würde die Pigmentscholle zerfallen oder quellen. Beides ist aber nicht der Fall; die Scholle bleibt über einige Zeit hin stabil.

Versuche, das Bindemittel zu analysieren, ergaben keine Hinweise.

3.3.6 Die Grundierung der Farbfassung – Qi-Lack

Im Fall der Terrakottaarmee wurde die Pigmentschicht nicht direkt auf die Terrakotta aufgebracht. Als Grundierung wurde hier Qi-Lack verwendet. Dieser wurde mittels IR-Vergleichsspektroskopie und Elementaranalyse identifiziert.^[3]

Jedoch auch dieser wurde nicht direkt auf die Terrakotta aufgebracht. Es muß vorher eine Isolierschicht auf die Terrakotta aufgebracht worden sein. Es ist ein klares Aufliegen der Lachsicht auf der Terrakotta erkennbar. Wäre eine solche Isolierschicht nicht vorhanden gewesen, hätte der Lack die Terrakotta wesentlich stärker durchdrungen als es an Originalfragmenten festzustellen ist. An Stellen, wo von dem Isoliermaterial nicht genügend aufgetragen worden war – wie beispielsweise bei aufgesetzten Teilen, den Knöpfchen – wird dies deutlich. An den Rändern, welche aufgrund der Unzugänglichkeit unisoliert blieben, drang der Lack stark in die Terrakotta ein. Wäre die gesamte Oberfläche der Figur unisoliert geblieben, so wäre der Materialverbrauch an Qi-Lack um ein Vielfaches angestiegen.



Abbildung 3.7 Originales Fragment, von welchem aufgesetzte Knöpfe abgefallen sind und so Stellen sichtbar werden, an denen der Lack in die Terrakotta eindringen konnte

Leider konnte aus den oben genannten Gründen die Substanz, mit der diese Isolierschicht erzeugt worden war, bis jetzt nicht identifiziert werden.

Qi-Lack (jap. Urushi) wird seit der Antike im ostasiatischen Raum verwendet, um sowohl Schmuckstücke als auch Gebrauchsgegenstände und Gebäudeteile zu veredeln. Bei dem Rohsaft des Qi-Lacks handelt es sich um eine Emulsion. Diese wird als Saft des Lackbaumes *Rhus Verniciflua* (*Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F.A. Barkl) gewonnen, welcher in China und Japan zu finden ist. Darin ist neben Wasser (20-25 %), Polysacchariden (3-8 %) und den Enzymen Laccase (<1 %) und Stellacyanin (<1 %) Urushiol als Hauptbestandteil enthalten. Urushiol ist eine Mischung verschiedener Brenzcatechin-Derivate ist. Diese variieren hauptsächlich in der Alkyl-Seitenkette. Es finden sich dort C₁₅- und C₁₇-Körper die sich in Sättigungsgrad (zweifach und dreifach ungesättigt) und *cis*-/*trans*-Isomerie voneinander unterscheiden.

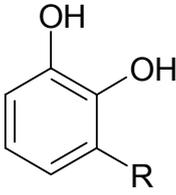
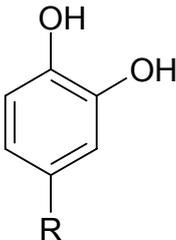
	R	%	
	1	15:3 8'c11't13'c	67.0
	2	15:3 8'c11'c14'e	0.1
	3	15:3 8'c11't13't	0.3
	4	15:2 8'c11'c	2.5
	5	15:2 8'c11't	1.2
	6	15:1 8'c	20.6
	7	15:0	3.6
	8	17:3 10'c13't15'c	0.4
	9	17:3 10'c13'c16'e	0.1
	10	17:2 10'c13'c	0.4
	11	17:1 10'c	0.1
	12	15:3 8'c11't13'c	3.0
	13	15:3 8'c11'c14'e	0.1

Tabelle 3.2 Urushiol-Isomere im Rohsaft des *Rhus Verniciflua* (*Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F.A. Barkl)^[37]

Der gewonnene Lack aus den Lackbäume aus Taiwan und Vietnam (*Rhus succedanea*) und aus Thailand (*Melanorrhoea usitata*) ist dem oben beschriebenen sehr ähnlich. Allerdings variiert die Zusammensetzung des Rohsafts stark. Der Hauptbestandteil des *Rhus succedanea* wird als Laccol, der des *Melanorrhoea* als Thitsiol bezeichnet, wobei auch hier die Hauptkomponenten Derivate des Brenzcatechols sind.^[38]

Qi-Lack unter den richtigen Lagerbedingungen ein sehr beständiges Material und wird daher für Überzüge gerne verwendet. Das Problem stellt hier allerdings die Gewinnung Lacks dar; diese ist sehr aufwendig und kostenintensiv. Um einen Terrakottakrieger zu lackieren, benötigte man den Saft eines Baumes. Es werden daher Anstrengungen unternommen, „synthetischen“ Qi-Lack herzustellen.^[39,40,41]

Zudem wird aufgrund der hohen allergisierenden Wirkung daran gearbeitet, eine untoxische Variante des Urushiols zu synthetisieren.^[42]

Die Polymerisation des Lacks wird durch das Enzym Laccase initiiert. Laccase ist ein Kupfer-Glycoprotein, *p*-Chinol-O₂-oxidoreduktase mit $M_n = 120\ 000$ und vier Kupfer-Atomen je Molekül. Es ist aus Aminosäuren (55 %) und Kohlehydraten (45 %) aufgebaut.^[43]

Es fällt hier auf, dass im ausgehärteten Lack keinerlei Stickstoff mehr nachzuweisen ist, so dass davon auszugehen ist, dass das Enzym selbst nicht in den Lack eingebunden wird.^[44] Durch Laccase wird Urushiol oxidiert, wobei die hierbei gebildeten Semichinon-Radikale entweder untereinander zu einer C-C-Kupplung führen oder auch am Kern eines weiteren Catechols angreifen. In beiden Fällen entstehen Urushiol-Dimere des Diphenyl-Typs, welche durch weitere enzymatische Oxidation in Benzofuran-Derivate überführt werden können. Es kann aber auch Disproportionierung der Semichinon-Radikale stattfinden, wobei Urushiol und Urushiolchinon entstehen. Urushiolchinon wiederum kann mit den ungesättigten Seitenketten reagieren.

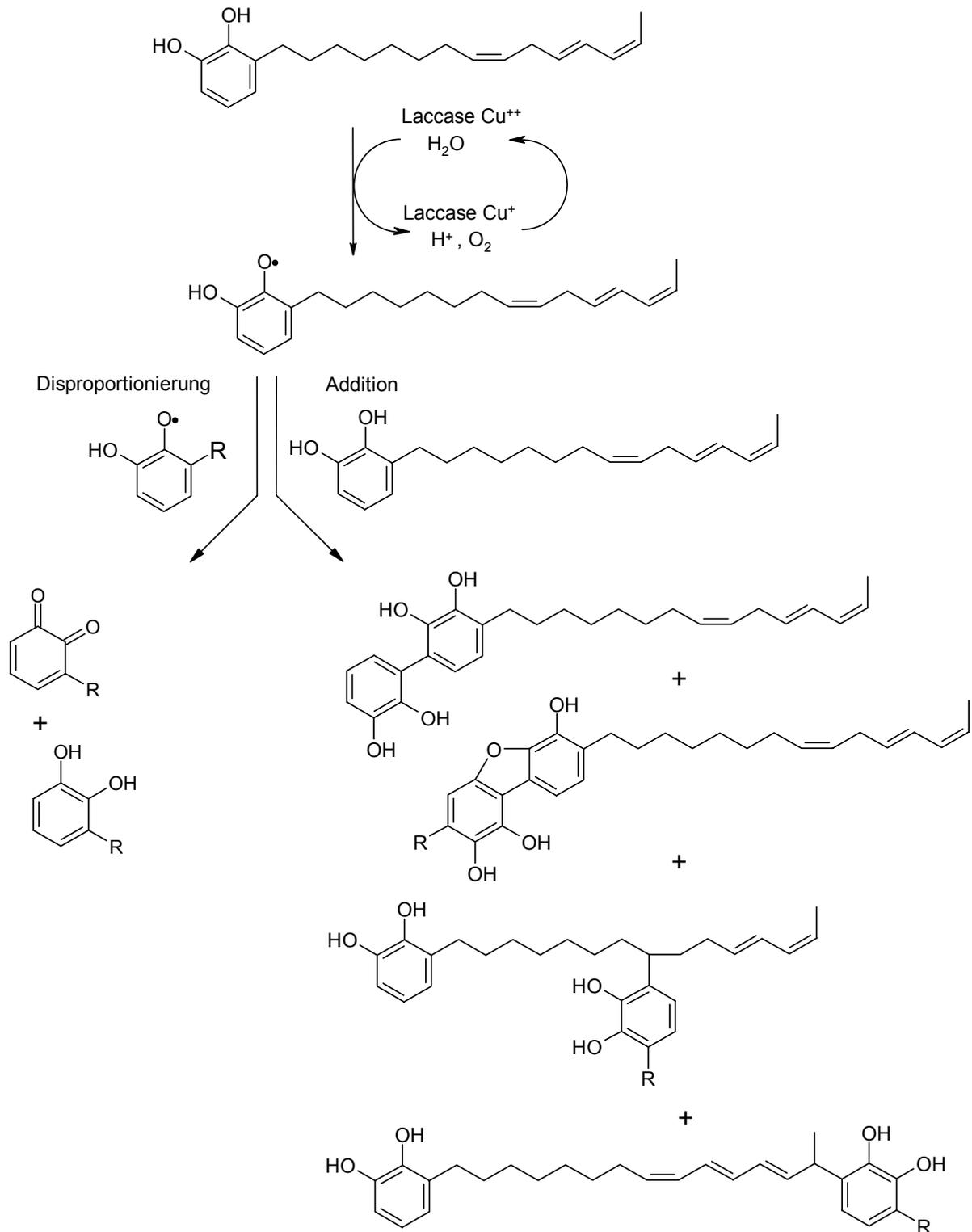


Abbildung 3.8 Polymerisationsmechanismus von Urushiol^[37]

Die Polymerisation kann auch durch Sauerstoff initiiert werden. Hierbei entstehen durch Einwirkung von Luftsauerstoff in den ungesättigten Seitenketten des Urushiols Peroxide. Diese können mit dem Catechol-Kern oder der ungesättigten Seitenkette des Urushiols reagieren, so daß es zur Bildung von Semichinon-Radikalen oder auch zu Quervernetzung unter den Seitenketten kommt. Die weiteren Schritte folgen dem gleichen Mechanismus wie bei der enzymatischen Polymerisation. Die oxidative Polymerisation, cross-linking oder auch Abbau, ist charakteristisch für Lack, der bei Raumtemperatur an der Luft gelagert wird. Sie findet auch statt, wenn der Trocknungsprozess durch höhere Temperaturen (110-180 °C) erreicht werden soll.

Der ausgehärtete Qi-Lack stellt eine hydrophobe Substanz dar. Im Fall als Grundierungsschicht für die Farbfassung ist diese Eigenschaft aber durch die jahrhundert lange Lagerung im feuchten Erdreich verändert. Im Lack ist Wasser eingelagert, welches bei der Ausgrabung die eigentlichen Probleme verursacht. Bringt man eine frisch ausgegrabenes Fragment in einen Raum mit durchschnittlichen klimatischen Bedingungen (18 °C, 40 % rh), so verdunstet das Wasser und wird auch über die Terrakotta abgeführt. Die oberste Schicht, die Farbfassung, verliert stark an Feuchtigkeit. Dies bewirkt eine deutliche Verformung der Qi-Lack-Grundierung, welche zu einem Ablösen von der silikatischen Oberfläche und dem irreversiblen Verlust der polychromen Farbfassung führt. Untersuchungen an Originalfundstücken haben gezeigt, dass dieser Vorgang bereits innerhalb weniger Minuten zu dem oben genannten Schaden führt.^[45]



Abbildung 3.9 Fragment mit intakter Farbfassung nach Bergung und Freilegung ...



Abbildung 3.10 ... und mit unbehauelter, getrockneter Farbfassung

3.4 Vorversuche zur Festigung der Farbfassung

Die vorangegangenen Untersuchungen und Fakten machen deutlich, dass eine Festigung der Farbfassung dringend notwendig ist, um Fragmente mit intakter Farbfassung auch bei normalen Raumbedingungen handhaben zu können. Die Festigung muß zum Ziel haben, das Wasser durch eine nicht-flüchtig Substanz zu ersetzen und gleichzeitig eine zusätzliche Bindung an den Untergrund herzustellen. Aus diesen Überlegungen haben sich zwei Methoden entwickelt:

Zum einen die PEG / Polymer-Dispersion-Methode, zum anderen die Elektronenstrahl-Methode.

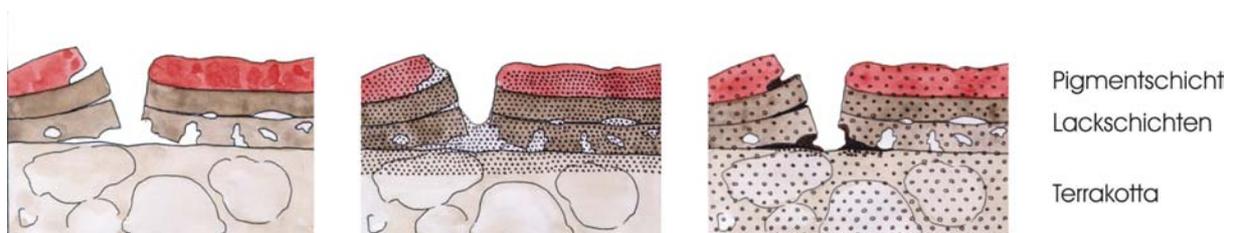


Abbildung 3.11 Methoden der Festigung im Vergleich:
links: ungefestigt
mitte: Festigung mit Elektronenstrahl-Methode (Festiger gepunktet)
rechts: Festigung mit PEG / Polymer-Dispersion (Festiger gepunktet)

3.4.1 Die PEG / Polymerdispersion-Methode

3.4.1.1 Prinzip

Das gesamte zu behandelnde Fragment wird mit Hilfe von Kompressen mit Polyethylenglycol-200 stufenweise getränkt. PEG ersetzt das im Lack enthaltene Wasser bzw. wirkt durch seine hydrophilen Eigenschaften wasseranziehend, so dass der Lack nicht austrocknen kann. Zusätzlich wird der wässrigen Lösung eine PU-Dispersion zugesetzt. Die Dispersion härtet physikalisch aus und stellt so zumindest an Poren und Rissen des Lacks eine zusätzliche Haftung auf der Terrakotta dar.

3.4.1.2 Verwendete Materialien

Im Jahre 1997 wurden bereits zahlreiche Vorversuche mit unterschiedlichsten Materialien unternommen. Die damals verwendeten Festigungsmittel führten zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen:

- PU-Dispersion (KREMER)
- Polyacrylate (Primal AC33 in Wasser und in Ethanol, Motema Finish (MMA) in Xylene und in *tert*-Butanol, Dispersion aus Sichuan, Motema WPC (BMA) in Wasser, Kremer 360HV (EtOH))
- Epoxid-Harz (Sikafloor 2520)
- Sonstiges (Colophonium in Aceton, Laquer gum und Glycerin in Wasser, Wacker Steinfestiger in Ethylacetat (Wasserglas), Bologna Cocktail mit PEG 200 in org. Lösemittel, Bologna Cocktail in Xylene / Aceton, feine Dispersion von Bienenwachs, Urushiol in *tert*-Butanol, Bienenwachs und PU in Ethanol und Wasser, Plexisol in White Spirit, Schellack in Wasser, Paraloid B72 und MTMOS in *tert*-Butanol)

Die Festigungsmittel wurden jeweils an isolierten, feuchten Lackschollen auf unterschiedlichem Untergrund getestet. Untergrund waren gläserne Objektträger oder wassergesättigte und trockene Terrakotta. Die Ergebnisse wurden bezüglich des Verhaltens der Lackscholle bewertet; je nachdem, ob sich die Lackscholle während der Behandlung ein- und wieder ausrollte, ob sich Risse bildeten, wie gut die Klebekraft an die jeweilige Oberfläche war und auch wie sich das Festigungsmittel bezüglich Farbe und Reflexion verhielt.

Das eindeutig beste Ergebnis lieferte die Polyurethan-Dispersion von Kremer welche mittlerweile durch eine Polymethacrylat-Dispersion von BASF ersetzt werden konnte.

Es war notwendig, die Polymer-Dispersion zu ersetzen, da diese unerfreuliche Alterungserscheinungen zeigt. Die Polymethacrylat-Dispersion hingegen zeigt ein ebenso gutes Festigungsergebnis, aber wesentlich bessere Alterungseigenschaften.

3.4.2 Festigung durch Einbringen von Monomeren und deren anschließende Aushärtung

3.4.2.1 Prinzip

Anstatt Polymer-Dispersionen für die Festigung zu verwenden, geht ein zweiter Ansatz von den Monomeren aus, welche im Nachhinein im Objekt selbst polymerisiert werden. IBACH hat bereits ein nach ihm benanntes Volltränkungsverfahren entwickelt, wobei das Objekt mit Methylmethacrylaten getränkt und anschließend durch Wärmebehandlung gefestigt wird. Dieses Verfahren geht von instabilen Objekten aus beispielsweise Stein aus, welche in ihrer Struktur gefestigt werden müssen. Hierbei wird der Porenraum des Objektes vollkommen evakuiert, mit Monomer getränkt und anschließend mittels Wärmeinitiatoren kontrolliert auspolymerisiert.^[46]

Neben der Polymerisation durch Wärme, kann durch UV-Strahlung, Röntgenstrahlung, γ -Strahlung, oder Elektronenstrahlung polymerisiert werden. Verschiedene Arten der Initiierung wurden getestet.

3.4.2.2 Auswahl der Monomere

Für Monomere spricht deren geringe Molekülgröße von wenigen Ångström. Im Gegensatz zu Makromolekülen können sie aufgrund ihrer geringen Größe gut in die Poren des Lacks eindringen. Um sich mit dem dort befindlichen Wasser zu mischen und dieses letztendlich auch auszutauschen, muß das entsprechende Monomer mit Wasser mischbar sein. Unter den verschiedenen Polymerisationsarten ist unter den gegebenen Bedingungen die radikalische Polymerisation am besten geeignet. Es fällt daher die Wahl auf Methacrylate, welche sich durch geringe Molekülgröße und die mögliche Funktionalisierung auszeichnen, um gute Mischbarkeit mit Wasser zu erreichen. Es sind zudem auch die Methacrylate den Acrylaten vorzuziehen, da man durch die zusätzliche Methylgruppe eine bessere Langzeitstabilität des entstehenden Polymers erreicht. Acrylate sind auch bezüglich der Toxizität bedenklich.

Bei orientierenden Vorversuchen wurden bereits mehrere Monomere für Polymerisationsversuche auf Testobjekten aus Terrakotta und Glas getestet. Hierbei kamen zum Einsatz: Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA),

Butylmethacrylat (BMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 4-Hydroxybutylmethacrylat (HBMA). Es wurden jeweils die Ester verwendet. Für die angestrebten Festigungsversuche sollten keine Verbindungen mit freien Säuregruppen verwendet werden, um den *pH*-Wert möglichst neutral zu halten. Ein niedriger *pH*-Wert könnte bei der langen Tränkung für die Pigmente problematisch werden. Durch die zusätzlichen Seitenketten der Ester ist es zudem auch möglich, den Festiger zu modifizieren, so dass er erstens flexibler und weniger spröde ist und zweitens wie im Falle des Hydroxyethylesters besser mit Wasser mischbar wird.

Ein zusätzliche Verbesserung der Klebwirkung zwischen Lack und Terrakotta wird erreicht, indem man Monomere verwendet, welche hydrophobe ebenso wie hydrophile Gruppen enthalten. Bei der Farbfassung müssen hydrophober Lack und hydrophile Terrakotta miteinander verklebt werden, was durch die Verwendung von Hydroxymetacrylaten durch die Hydroxylgruppe am ansonsten relativ unpolaren Molekül gut überbrückt werden kann.

3.4.2.3 Vorpolymerisation der Monomere mit Initiatoren

Terrakotta saugt flüssige Monomere, welche eine sehr geringe Viskosität besitzen, wie ein Schwamm auf. Daher wurden die Monomere in Versuchen mit Azoisobutyronitril (AIBN) polymerisiert und die Polymerisation vorzeitig abgebrochen, was zu Prepolymeren kurzer Kettenlänge führt. Diese Prepolymere weisen nun eine höhere Viskosität als die Monomere auf, sind aber noch flüssig und löslich. Anschließend werden die gewonnenen Prepolymere in einem geeigneten Lösungsmittel (*tert*-Butanol) gelöst und auf die Terrakotta aufgebracht.

Es wurden auch prepolymerisierte Copolymere hergestellt (MMA+EMA, EMA+BMA) und in *tert*-Butanol gelöst auf feuchte und trockene Terrakotta aufgebracht. Das einzige gute Ergebnis wurde durch prepolymerisiertes EMA und das Copolymer aus EMA und BMA erzielt. Eine Haftung von Lackschollen auf einer Terrakottaoberfläche konnte erzielt werden, allerdings zeigten sich nach einiger Zeit starke Trocknungserscheinungen. Das Wasser konnte auf diese Weise nicht vollständig ersetzt werden und der Lack war nur stellenweise an die Terrakottaoberfläche fixiert. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass Prepolymere nicht in die Poren des

Lacks eindringen können und nur an Rissen und Unregelmäßigkeiten im Lack fixieren können.

3.4.2.4 Polymerisation der Monomere mittels Initiatoren in der Terrakotta

Um dieses Problem zu umgehen, wurden Versuche unternommen, die Monomere direkt mittels Initiatoren in der Terrakotta zu polymerisieren. Als Initiatoren wurden hier Azoisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (BPO), Kaliumperoxodisulfat und Campherchinon verwendet. Bei Raumtemperatur konnte mit diesen Initiatoren keine Polymerisation erreicht werden und der Zusatz von *N,N*-Dimethylanilin als Aktivator führte zu einer starken Erhitzung während der Polymerisation. Eine starke Temperaturerhöhung ist aber unerwünscht, da auch starke Temperaturschwankungen den Lack negativ beeinflussen und zu starken Bewegungen in der Lackschicht führen.

Kommerziell erhältliche UV-härtende Systeme wurden ebenso wie lichthärtende Systeme getestet, zeigten aber in den Tests keine positiven Ergebnisse und sind auch in der Praxis nicht anwendbar. Bei dem Lack handelt es sich um ein schwarzes, lichtundurchlässiges Material. Die wichtige Stelle für die Festigung der Farbfassung auf der Terrakotta befindet sich jedoch genau an der Schnittstelle zwischen Lack und Terrakotta. Der Lack muß also sowohl von Monomer als auch von dem Initiator – sei dies eine weitere Substanz oder auch energiereiche Strahlung – durchdrungen werden. Dieses ist aber bei sichtbarem Licht egal welcher Wellenlänge nicht der Fall, so dass lichthärtende Systeme ausscheiden. Auch UV-Licht wird vom Lack stark absorbiert, so dass auch UV-härtende Systeme nicht für die Festigung der Farbfassung zur Anwendung kommen können.

Die Methode wurde daher modifiziert. HEMA wurde mittels der oben genannten Initiatoren zur Polymerisation gebracht und sofort bei Eintreten der Reaktion auf ein mit HEMA-Monomeren getränktes Testfragment aufgebracht. Hierdurch sollten die polymerisierenden Monomere den Lack durchdringen, in die Terrakotta eindringen und an der entscheidenden Schnittstelle eine Fixierung ausbilden. Eine Fixierung konnte auf diese Weise erzeugt werden, jedoch war es nicht vermeidbar, dass sich auf der Oberfläche ein sehr klebriger Film ausbildete. Dieser Film war nur mit rauen Methoden wieder zu entfernen, so dass diese Methode nicht an einer empfindlichen

pigmentierten Oberfläche anwendbar ist. Das gleiche Problem zeigte sich bei dem Versuch der Fixierung mit einem kommerziell erhältlichen Acrylharzspray, welches nur einen glänzend-klebrigen Film auf der Oberfläche erzeugte und keine Haftung des Lacks auf der Terrakotta erreichen konnte. Auch hier konnten die Polymere den Lack nicht ausreichend durchdringen.

3.4.2.5 Polymerisation mittels energiereicher Strahlung

Durch die oben genannten Vorversuche wird deutlich, daß im vorliegenden Fall eine Polymerisation nur durch energiereiche Strahlung erzeugt werden kann. Diese Strahlungsarten sind in der Lage, Materialien verschiedenster Beschaffenheit – wie Pigmente, Bindemittel, Lack und auch Terrakotta – zu durchdringen und auch reaktionsträge Monomere anzuregen, so daß diese durch Kettenreaktion polymerisieren. Die Farbfassung weist im Durchschnitt eine Schichtdicke von 50 - 100 µm auf. Diese muß ebenso wie die oberste Schicht der Terrakotta von der Strahlung erreicht werden und ausreichend Radikale des Monomers erzeugen.

Bei reaktionsträgen Monomeren besteht die Möglichkeit, Sensibilisatoren zuzusetzen, um einen höheren Umsatz an gebildeten Radikalen zu erzielen. Ohne dies erreicht man jedoch mittels Strahlenpolymerisation Polymere von hoher Reinheit. Ist Lösungsmittel vorhanden, wie z.B. Wasser im vorliegenden Fall, so wird dieses ebenfalls von den Elektronen beeinflusst. Durch Radiolyse entstehen Radikale des Wassers, welche auch in das Polymer eingebaut werden kann. Aufgrund des äußerst niedrigen G-Werte ist dies allerdings nur zu einem geringen Prozentsatz der Fall.

3.4.2.6 Der G-Wert

Der G-Wert wurde erstmals eingeführt von BURTON. Er bezeichnet den G-Wert eines bestrahlten Systems als „... die Anzahl der individuellen chemischen Ereignisse je 100 eV absorbiertes Energie ...“ [47,48]

Vergleicht man verschiedene G-Wert, so wird deutlich daß auch bei der Strahlenpolymerisation Acrylate ($G\text{-Wert}_{(MA)} = 15$) deutlich reaktiver sind als Methacrylate ($G\text{-Wert}_{(MMA)} = 11.5$). Dennoch liegt der G-Wert für die Kettenspaltung von PMMA ($G\text{-Wert}_{(PMMA)} = 1.1-2.6$) noch deutlich unter dem der Kettenbildung, so

daß die Kettenbildung im Vorteil ist. Bei Bestrahlung unterliegt Wasser der Radiolyse ($G\text{-Wert}_{(\text{H}_2\text{O})} = 0.45$), allerdings ist auch das eine Reaktion, die gegenüber der bevorzugten Polymerisation von MMA vernachlässigt werden kann.^[49,50]

Der G -Wert kann in direkte Relation zur Energiedosis gesetzt werden.

$$c = \rho \cdot G \cdot D / N_A$$

c	Konzentration der umgesetzten Substanz [mol L^{-1}]
ρ	Dichte des bestrahlten Materials [kg L^{-1}]
D	absorbierte Energiedosis [Gy]
N_A	Avogadro-Zahl [mol^{-1}]

Formel 3.1 Zusammenhang zwischen G -Wert und Konzentration an gebildeten Radikalen

Um zu der für die Bestrahlung benötigten Dosis zu gelangen, welche zur Aushärtung des Polymers führt, wird für ein zu bestrahlendes Methacrylat ein G -Wert von 15 und eine Dichte von 1.0 kg L^{-1} angenommen. Um ausreichende Härtung zu erzielen, genügt eine Konzentration von 0.1 mol L^{-1} an gebildeten Radikalen.^[50] Es ergibt sich hiermit eine Bestrahlungsdosis von 60 kGy.

3.4.2.7 Polymerisation mittels Bestrahlung

Die Umwandlung einer reaktiven Flüssigkeit in einen Feststoff durch Bestrahlung, welche zur Polymerisation und in den meisten Fällen auch zu Quervernetzung, wird als Strahlungshärtung bezeichnet.^[51]

Für die Strahlungshärtung von Monomeren finden Röntgenstrahlung, γ -Strahlung oder auch beschleunigte Elektronen Verwendung. Entscheidend für die Anwendung ist die mögliche Eindringtiefe der Strahlung in die zu bestrahlende Materie. Daher scheidet von vornherein α -Strahlung aus, welche zwar stark ionisierend wirkt, aber bereits auf der Oberfläche vollkommen abgefangen wird.

Röntgen- und γ -Strahlung

Röntgen- und γ -Strahlung durchdringen die bestrahlte Materie glatt und haben eine sehr große Eindringtiefe. Beide Strahlungsarten kommen bereits bei der Konservierung von Kunst- und Kulturgütern zum Einsatz. Ein Strukturverlust kann durch vollständige Tränkung und anschließende Bestrahlung, welche bei beiden Bestrahlungsarten mehrere Stunden bis Tage benötigt, erreicht werden. Hierbei wird das gesamte Objekt mit Polymer durchsetzt, die Gewichtszunahme des Objektes ist daher ein wichtiger Faktor.

γ -Strahlung wird auch häufig verwendet, um Objekte von Schimmel oder Insekten zu befreien. Dies wurde bereits bei mehreren Kunstobjekten durchgeführt. Hier ist nur eine geringe Dosis notwendig, so daß eine Schädigung des Objekts auszuschließen ist. Auch Lebensmittel werden häufig bestrahlt, um eventuellen mikrobiellen Befall zu vernichten. Für Tees, Gewürze und Meeresfrüchte ist eine Bestrahlung von bis zu 7 kGy zugelassen. Hierbei werden Mutationen befürchtet, die für den Menschen durch Einnahme der Lebensmittel schädlich sein könnten. Zahlreiche Untersuchungen lassen einen solchen Schluß jedoch nicht zu.^[52,53,54]

Im vorliegenden Fall wird eine vollständige Durchdringung des Objekts mit Polymer nicht erwünscht. Die Gewichtszunahme eines Terrakottakriegers wäre durch den verfügbaren Porenraum von 30 Vol% enorm. Zudem würden durch das Einbringen der großen Menge an Kunststoff in die Terrakotta, die als solche keine strukturellen Probleme aufweist, eine starke Veränderung der Materialeigenschaften hervorgerufen werden, was nicht erwünscht wird.

Jedoch das entscheidende Problem, welches eine Festigung mittels Röntgen- oder auch γ -Strahlung unmöglich macht, ist die geringe Energiedosis von 0.7 kGy / Stunde, welche zur Verfügung steht. Bei der vollständigen Polymerisation von HEMA mittels γ -Strahlung ist daher eine Bestrahlung von 30 Stunden notwendig. In dieser Zeit ist unter den unterschiedlichsten Bedingungen eine Aushärtung der Monomere, so daß auch der Lack auf der Terrakotta fixiert wird, nicht möglich. Der Lack ist zwar anschließend mit ausgehärtetem Polymer durchdrungen, bildet aber nur eine sehr spröde, auf der Terrakotta aufliegende Schicht.

Elektronenstrahlung

Bei Elektronenstrahlung kann die Eindringtiefe variiert und an die jeweiligen Anwendung angepaßt werden. Zudem ist die Übertragung der Energiedosis bei Elektronenstrahlen mit bis zu 10^5 kGy / Stunde um ein 10^9 -faches höher als bei Röntgen- oder γ -Strahlung. Dies macht eine Aushärtung in kürzester Zeit möglich. Zudem wird hierdurch eine Aushärtung des Polymers nur im obersten Bereich des Objektes erreicht, so dass die Masse der Terrakotta nicht unnötig mit Polymer durchsetzt wird und dennoch der Lack gehärtet werden kann. Beim vollständigen Durchtränken mit Polymer würden die Materialeigenschaften stark verändert.^[55] Im vorliegenden Fall weist die Terrakotta jedoch keine Materialschwäche auf, so dass eine Durchtränkung des Materials nicht erforderlich ist.

Als Pionier auf dem Gebiet der Polymerisation von Monomeren durch Bestrahlung gilt CHAPIRO. Von ihm stammen die ersten Vorschläge zur Klärung des Reaktionsweges der Polymerisation.^[48]

Bei der Polymerisation des Festigers, welcher Wasser enthält, wird die Polymerisation über Radikale die Hauptreaktion sein, da gebildete Ionen effizient durch das enthaltene Wasser aufgefangen werden. Durch die Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen mit Materie entstehen angeregte Moleküle, welche in freie Radikale zerfallen. Diese initiieren eine Kettenreaktion, was zur Polymerbildung führt. Ein Abbruch der Kettenreaktion kann durch Disproportionierung und Rekombination der Radikale erfolgen.

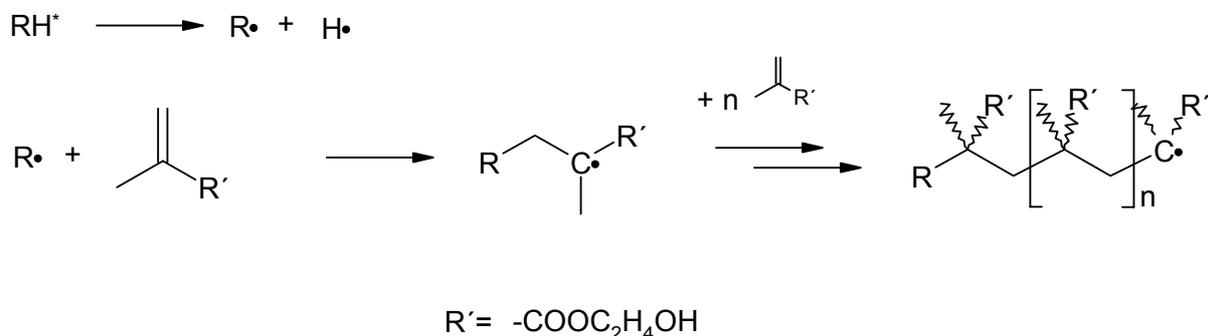


Abbildung 3.12 Bildung von Radikalen und Kettenwachstum bei der Strahleninduzierten Polymerisation von Methacrylaten

Die strahlungsinitiierte Polymerisation von Monomeren in homogener Lösung wurde von CHAPIRO anhand von Styrol und Methylmethacrylat untersucht. Bereits hier wurde deutlich, dass die Polymerisation durch Sauerstoff inhibiert wird, was auch auf einen radikalischen Mechanismus deutet. Eine ideale Polymerisation wird folglich unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Im vorliegenden Fall der Festigung der Farbfassung ist aber genau dieser Nebeneffekt erwünscht. Die pigmentierte Oberfläche der Farbfassung soll nicht in Kunststoff „ertränkt“ werden. Dies wird unterbunden indem die Reaktion unter Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird. Die Polymerisation kann somit an der entscheidenden Stelle stattfinden, wird aber an der Oberfläche unterbunden. Man erhält somit die gewünschte Festigung und eine natürlich erscheinende Oberfläche.

Bei Raumtemperatur ist der Umsatz an Monomer direkt proportional zur Zeit. Nach einem kritischen Punkt im Monomerumsatz wird die Reaktion plötzlich beschleunigt, was sowohl mit der eingebrachten Dosis als auch mit der Reaktionstemperatur zusammenhängt.^[56] Da hier mit der beschleunigten Reaktionsgeschwindigkeit auch eine Zunahme des Molekulargewichts zu verzeichnen ist, deutet dies auf einen Gel-Effekt (*Norrish-Trommsdorff-Effekt*) hin.

Die Polymerisation beschleunigt sich durch erhöhte Viskosität und dadurch verringerte Beweglichkeit der Radikale selbst. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Abbruchreaktion durch Rekombination wird daher sehr klein, jedoch werden weiter neue Radikale erzeugt, so daß die Radikalkonzentration steigt. Eine starke Erwärmung bei Polymerisationsversuchen unterstützen diese Annahme.^[57]

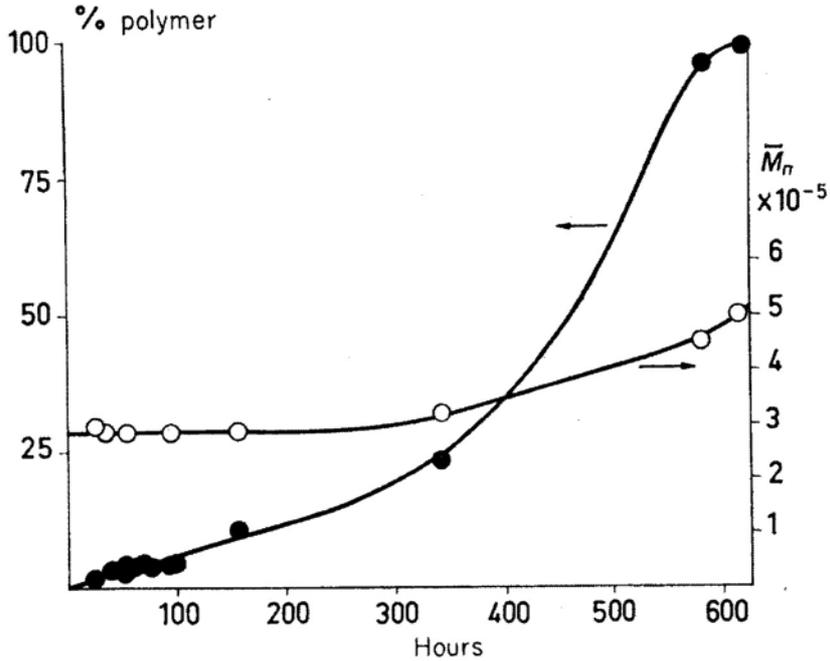


Abbildung 3.13 Umsatz und Variationsbreite von M_n des gebildeten Polymers bei strahlungs-initiiertem Polymerisation von Styrol bei 40°C in Abhängigkeit von der Zeit^[57]

3.4.2.8 Der Elektronenbeschleuniger

Sowohl in Lintong / China als auch in Dresden / Deutschland stehen jeweils ein Elektronenbeschleuniger der Firma Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk zur Verfügung. Bei beiden Systemen handelt es sich um einen Strahler nach dem „Electro-curtain“-Prinzip, so dass das bestrahlte Objekt mit einem Elektronenstrahl einer bestimmten Bahnbreite, welche bei beiden Systemen eingestellt werden kann, abgescannt wird.

Bei der Bestrahlung soll die Dosis über das gesamte zu bestrahlende Objekt gleich bleiben, so daß sich für die Objekte durch die Länge des Strahlenauslasses eine Maximalgröße ergibt. Am Rande des Auslasses fällt die Dosisleistung rapide ab, so dass der äußere Bereich – links und rechts jeweils ca. 15 cm - für eine Festigung nicht in Betracht gezogen werden kann.

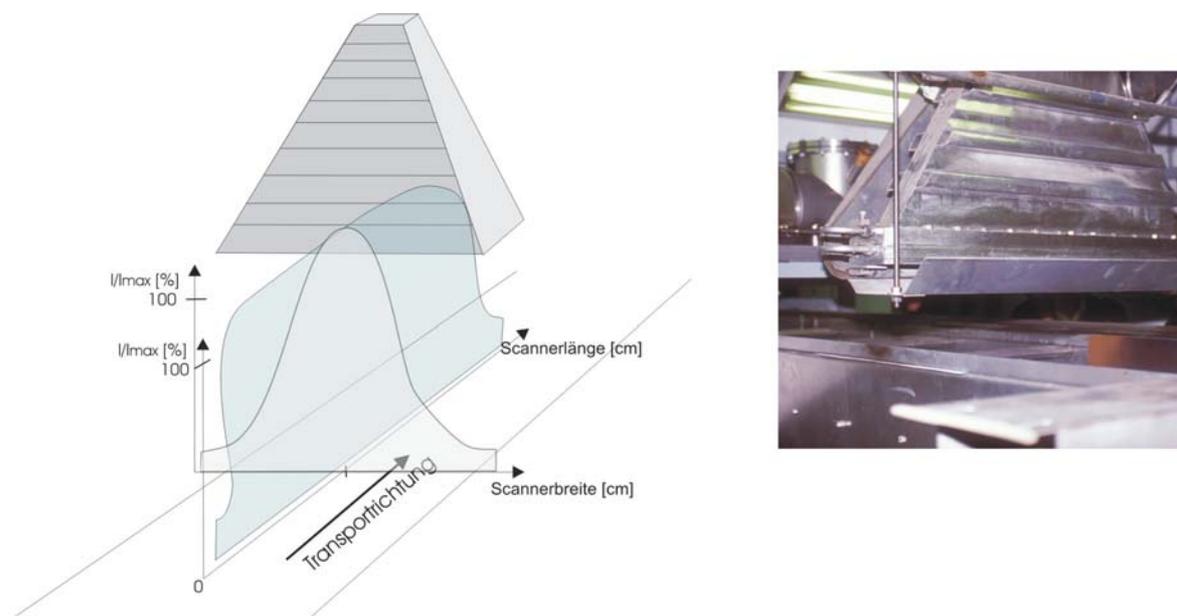


Abbildung 3.14 links: Dichteverteilung des Elektronenstrahlenstroms
rechts: Strahlenauslass des Beschleunigers in Dresden

In Abbildung 3.14 links ist eine schematische Darstellung der Dichte des Elektronenstroms unter dem Auslaß zu sehen. Hier wird qualitativ der rapide Abfall der Bestrahlungsintensität sowohl an den Rändern des Beschleunigers als auch vor und nach dem Auslass deutlich. Die Verteilung der Dichte des Elektronenstroms muß für jedes Gerät individuell bestimmt werden.

3.4.2.9 Der Festiger

Wie bereits im Vorfeld erwähnt, muß der Festiger sehr gut mit Wasser mischbar sein, um für die Festigung Anwendung zu finden. Das Fragment und seine Farbfassung sind nach der Ausgrabung mit Wasser gesättigt. Dieses Wasser muß stufenweise mit Hilfe von Kompressen ersetzt werden. Ein stufenweiser Austausch ist notwendig, da der Lack sonst in einer Schockreaktion Austrocknungserscheinungen zeigt. Hier bilden sich Risse, der Lack löst sich von der Oberfläche.

Für einen stufenweisen Austausch wird der Festiger in einer wässrigen Lösung mit ansteigender Konzentration an Festiger verwendet (30 / 60 / 80 Gew% in Wasser). Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), welches in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist, stellt aus den genannten Gründen eine gute Basis für den Festiger dar. HEMA zeigt auch unter restauratorischen Aspekten geeignete Eigenschaften als Festigungsmittel für die Festigung der Farbfassung. Durch seine polare Hydroxygruppe kann es sich gut an die hydrophile silikatische Terrakotta anlagern. Der hydrophobe Nerv des entstehenden Polymers kann gut im Qi-Lack, welcher hydrophobe Eigenschaften aufweist, verankert werden. Reines poly-HEMA besitzt eine Glasübergangstemperatur von $t_g=55$ °C. Im Vergleich hierzu besitzt poly-MMA eine Glasübergangstemperatur von $t_g=105$ °C.^[50]

poly-HEMA ist für gut wasserdurchlässig und kann Wasser auch auf unterschiedliche Arten aufnehmen.^[58,59] Die hydrophilen Eigenschaften des polymeren Materials sind für die Anwendung als Festigungsmittel unerlässlich. Eine hydrophobe Polymerschicht würde als Sperrschicht in der Terrakotta agieren, so dass es zur Abschaltung der Farbfassung oder auch zur Blasenbildung durch Wasserdampf kommen könnte. Ist das Polymer jedoch wasserdurchlässig, so kann auch durch den gefestigten Scherben Wasser ungehindert diffundieren.

3.4.2.10 Rolle des Quervernetzers

Um ein mögliches Kriechen des entstehenden Polymers zu verhindern und dieses aber dennoch in einem elastischen Zustand vorliegen zu haben, können dem Monomer Quervernetzer zugesetzt werden. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei

den Quervernetzern um Verbindungen mit zwei Methacrylat-Gruppen, so dass einzelne Polymerstränge miteinander verknüpft werden.

Quervernetzer wird zum Beispiel zugesetzt, um einen Thermoplast in einen unlöslichen Thermoplast zu überführen. Ein Thermoplast zeichnet sich dadurch aus, daß dieser nicht mehr schmelzbar ist, keine Glasübergangstemperatur t_g besitzt und durch Lösungsmittel nicht mehr gelöst wird.

PLEX 6803-1 der Firma Röhm stellt eine kommerziell erhältliche Formulierung von Methacrylaten dar. Sie besteht aus HEMA (85 Gew%) und Polyethylenglycoldimethacrylat-550 (PEG-DMA 550, 15 Gew%). Diese Formulierung wurde für erste Festigungsversuche verwendet und zeigte zunächst gute Resultate.^[21]

Bei dem bei PLEX 6803-1 verwendeten Quervernetzer handelt es sich um das Dimethacrylat eines Polyethylenglycols. Dieser Quervernetzer dient im ausgehärteten Polymer nicht nur als Quervernetzer, sondern gleichzeitig als interner Weichmacher. Durch ihn wird das freie Volumen vergrößert. Wasser kann in das freie Volumen eingelagert werden und dadurch als externer Weichmacher im Polymer agieren.

Durch die Tränkung wird ein hoher Überschuss an Festiger in das Fragment eingebracht. Dieser Überschuss kann oberflächlich direkt nach der Bestrahlung verdunsten, so dass das Fragment nach kurzer Zeit einen trockenen Eindruck macht (Abbildung 3.15). Allerdings kann Festiger, welcher in der Tiefe der Terrakotta sich befindet, nicht so leicht verdunsten. Er migriert langsam an die Oberfläche.

Dabei wurde deutlich, dass der Anteil an Quervernetzer in PLEX 6803-1 mit 15 Gew% für die vorliegende Problematik viel zu hoch gewählt wurde. Nicht umgesetzter Quervernetzer führt an der Oberfläche zu unerwünschten Nebenreaktionen. Durch Metallkatalyse kann es zur Nachpolymerisation kommen, was zu Polymerflecken auf der Oberfläche führt.



A) vor der Freilegung



B) direkt nach der Festigung



C) wenige Wochen nach der Festigung



D) 18 Monate nach der Festigung

Abbildung 3.15 Fragment vor und nach der Festigung A) bis D)

Das durch die Bestrahlung entstehende Polymer ist zudem sehr spröde und zeigt nachträglich die Bildung von Mikrorissen im gefestigten Lack.

**Abbildung 3.16** Gefestigtes Fragment F 003/99 nach der Festigung (Gesamtaufnahme und Detail)

Ersatz und Reduktion des Quervernetzers PEG-DMA 550 in der Formulierung

Es wurden daher verschiedene Formulierungen von HEMA mit unterschiedlichen Anteilen von unterschiedlichen Quervernetzern getestet, um den Einfluß des Quervernetzers auf die Polymerbildung zu untersuchen. Bereits mit einem Volumenanteil von 0.1% Divinylbenzol kann beispielsweise Styrol zu einem Netzwerk umgesetzt werden, aus welchem nur noch 5% des Monomeren herausgelöst werden können.^[60] Durch den sehr hohen Anteil an Quervernetzer entsteht ein sehr hartsprödes Polymer. Dieses kann durch die Wahl eines geeigneten Quervernetzers teilweise vermieden werden. Es wurden hierbei verschiedene Dimethacrylate in verschiedenen Konzentrationen (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 Gew%) getestet, um das im PLEX 6803-1 enthaltene Polyethylenglycol-dimethacrylat-550 zu ersetzen:

- PEG-DMA 400 (Polyethylenglycol-dimethacrylat $M_n=400$ g/mol)
- TEG-DMA (Triethylenglycol-dimethacrylat $M=286$ g/mol)
- EG-DMA (Ethylenglycol-dimethacrylat $M=198$ g/mol)
- BDMA (Butyldimethacrylat)
- HDMA (Hexyldimethacrylat)

Die Proben zeigen bei einer Bestrahlung mit 60 kGy bereits ab 5 Gew% Quervernetzer ein gutes Ergebnis. Bereits bei dieser geringen Menge an Quervernetzer konnte ein durchgehärtetes Polymer gewonnen werden. Allerdings sind die Komponenten BDMA und HDMA für eine Anwendung in wässrigen Lösungen zu unpolar. Es findet schnell eine Entmischung statt, so daß nicht gewährleistet werden kann, dass die Substanz in den Lack eindringt. Die weiteren Versuche werden daher mit den Ethylenglycol-Derivaten durchgeführt.

3.4.2.11 Einfluß des Vernetzers auf Quellfähigkeit und Polymerumsatz

Die mechanischen Eigenschaften eines Polymers werden direkt durch den Vernetzungsgrad beeinflusst. Die theoretische Vernetzungsdichte eines Polymers kann angegeben werden als die Anzahl bzw. Molzahl der Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit bei quantitativem Umsatz.

$$v_t = c_m \cdot f_m$$

v_t	Vernetzungsdichte
c_m	Konzentration des Quervernetzers
f_m	Funktionalität des Quervernetzers

Formel 3.2 theoretische Vernetzungsdichte

Die effektive Vernetzungsdichte für Hydrogele ergibt sich nach DAVIS, HUGLIN und YIP aus Druckfestigkeitsmessungen:

$$v_e = \frac{G}{RT\Phi_2^{1/3}}$$

G	Kompressionsmodulus
R	allg. Gaskonstante [$8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
T	Temperatur [K]
v_e	theoret. Vernetzungsdichte [mol l^{-1}]
Φ_2	Volumenanteil des Polymers im gequollenen Gel

Formel 3.3 effektive Vernetzungsdichte nach DAVIS, HUGLIN, YIP ^[61,62,63]

Untersuchungen hierzu wurden im Fall von HEMA bereits von XIA LOU und COPPENHAGEN angestellt.^[64] Hier wurde deutlich, daß Quervernetzer wie Divinylglycol (DVG, 1,5-Hexadien-3,4-diol) und 1,5-Hexadien (HD) nur einen sehr geringen Einfluß auf die Quellfähigkeit haben. Sie wird in diesen Fällen noch immer hauptsächlich durch HEMA bestimmt. Setzt man jedoch HDMA, 1,4-Butylglycol-dimethacrylat (BDMA) oder auch Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) zu, so nimmt die Quellfähigkeit rapide ab. Bereits bei einem Anteil von 5 Gew% des entsprechenden Quervernetzers wird die Quellfähigkeit von 42 Gew% auf 30 Gew% gesenkt (Abbildung 3.17).

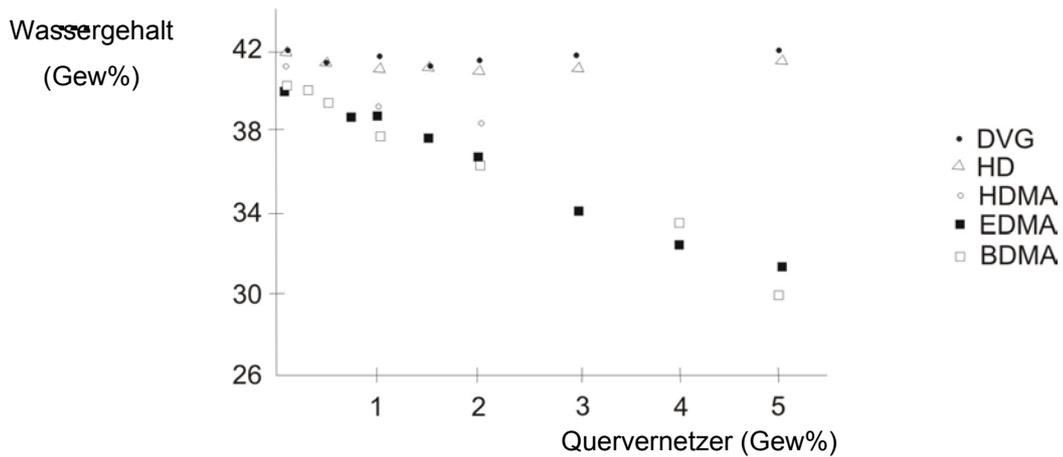


Abbildung 3.17 Einfluß des Vernetzers auf den Wassergehalt des Hydrogels von poly-HEMA im gesättigten Zustand^[64]

Die Unempfindlichkeit der Quellfähigkeit des gebildeten Polymers gegenüber eines Zusatzes an HD bzw. DVG ist mit der geringeren Reaktivität dieser Monomere im Vergleich zu HEMA zu deuten, so dass weder HD noch DVG zu einem bedeutenden Anteil in das Polymer eingebaut werden würden. Die mechanischen Eigenschaften des Polymers stehen in direktem Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte. Es bleibt festzustellen, dass sich das Quellverhalten beim Einsatz verschiedener Methacrylate wie HDMA, EDMA und BDMA sehr ähnlich verhält.

Als Vernetzer im für die Konservierung verwendeten Festiger werden daher für weitere Versuche Dimethacrylate verwendet, um gleichbleibende Reaktivität zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität von Dimethacrylaten überprüft. Bei gleichbleibender Bestrahlung (1 MeV, 4.2 mA, 60 kGy) wurde untersucht, welchen Einfluß die Art und Menge an zugesetztem Quervernetzer auf die Menge an gebildetem vernetztem Polymer hat. Es wurde hier deutlich, dass die Art des Vernetzers bei den gewählten Vertretern keine Rolle spielt.

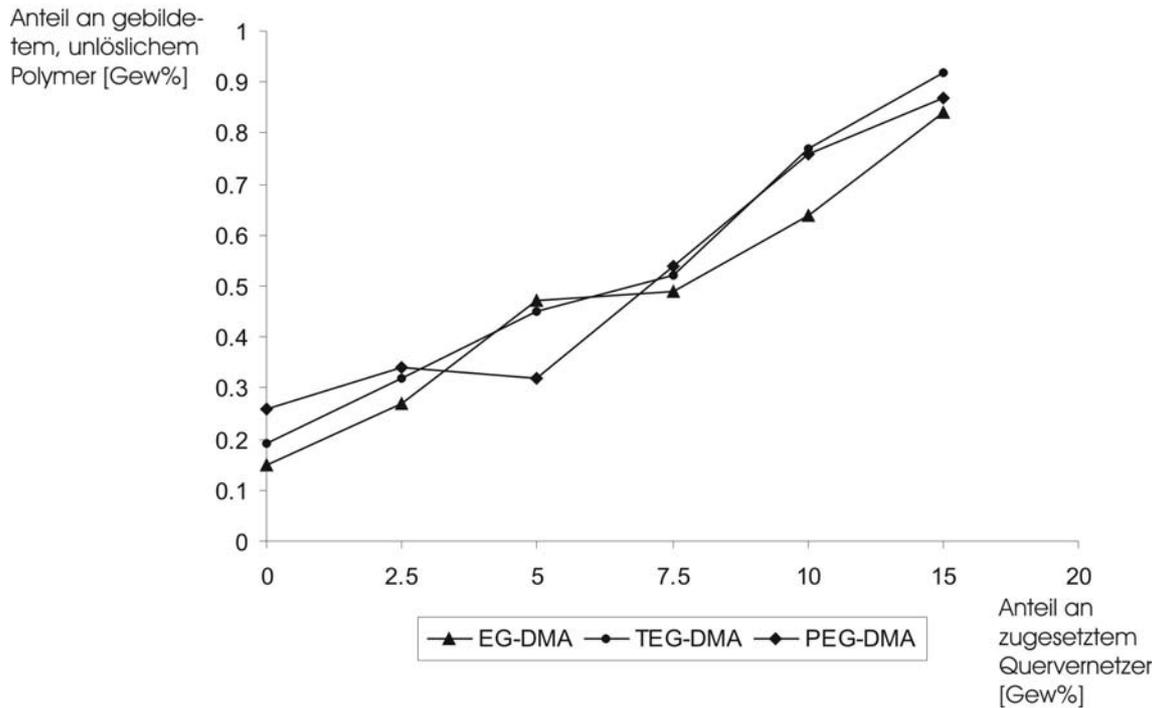


Abbildung 3.18 Prozentualer Anteil an gebildetem, unlöslichem Polymer in Abhängigkeit von Prozentsatz an zugesetztem Quervernetzer

Für die Vernetzer wurden, wie in Abbildung 3.18 ersichtlich, sehr ähnliche Kurvenverläufe erhalten. Um einen Umsatz von mindestens 50 % zu erreichen, welcher für eine Haftung der Farbfassung auf dem Untergrund erforderlich ist, ist ein Zusatz von mindestens 7.5 Gew% an Quervernetzer notwendig.

Mittels GPC konnte für den Zusatz von EG-DMA sowie für PEG-DMA eine ähnliche Steigerung des Molgewichts ermittelt werden. Auch das lässt Schlüsse auf eine ähnliche Reaktivität der beiden Vernetzer zu, so dass bezogen auf den Umsatz im Festiger enthaltenes PEG-DMA problemlos durch EG-DMA ersetzt werden kann.

Da EG-DMA die kleinste Molekülgröße aufweist, den Lack gut durchdringen kann und der Überschuss auch aufgrund seiner akzeptablen Mischbarkeit mit Wasser wieder eluiert werden kann, fällt die Wahl des Vernetzers für die Festigung auf Ethylenglycol-dimethacrylat in einem Anteil von 7.5 Gew%.

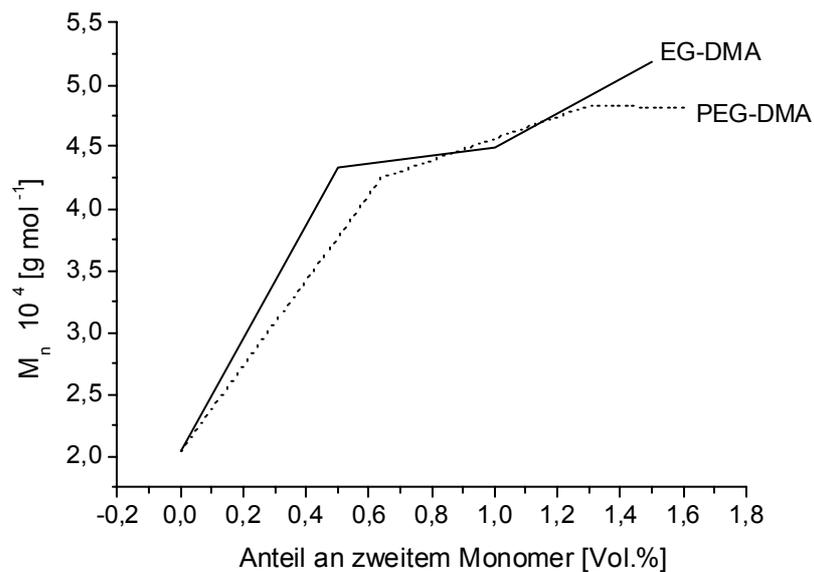


Abbildung 3.19 Copolymerisation von HEMA mit verschiedenen Dimethacrylaten, Abhängigkeit der Molmasse von der Zusammensetzung der Monomermischung

3.4.2.12 Phasenseparierung durch Einfluß von Wasser

Für die Festigung der originalen Farbfassung müssen die zu behandelnden Fragmente zunächst mit der entsprechenden Monomerformulierung getränkt werden. Diese Tränkung muß stufenweise mit wässrigen Lösungen erfolgen, um dem Fragment nach und nach das enthaltene Wasser zu entziehen. Es war daher von Interesse, welche Konzentration an Festiger in der wässrigen Lösung unter Elektronenbestrahlung noch zu einem festigenden Polymer führt.

Versuche zeigten, dass bei einem Anteil von bis zu 10 - 50 Gew% Wasser auf gläsernen Objektträgern keine flächigen Filme entstehen. Lackschollen können bei einem so hohen Wasseranteil nicht auf Glas fixiert werden. Erst bei mehr als 50 Gew% Festiger kann eine Haftung des Lacks erzielt werden; auf der Glasoberfläche bildet sich ein flächiger Film. Dies ist auch bei Konzentrationen von 80 - 100 Gew% Festiger der Fall, allerdings tritt hier bereits bei der Tränkung Rissbildung im Lack auf, so dass eine Maximalkonzentration von 80 Gew% an Festiger einzuhalten ist.

Die uneinheitliche Polymerbildung bei einem Wasseranteil von mindestens 45 Gew% wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt untersucht. CHIRILA stellten bei diesen Konzentrationen bei radikalischer Polymerisation durch Initiatoren eine durch das Wasser initiierte Phasenseparation fest.^[65]

Bei der Polymerisation mittels Elektronenstrahlung konnte das gleiche Phänomen festgestellt werden. Deutlich wurde die Phasenseparierung bei auf gläsernen Objektträgern bestrahlten Monomerformulierungen. Es konnte keine einheitliche Filmbildung erreicht werden; zudem gelang auch nur die Darstellung eines noch sehr klebrigen Films. Dies ändert sich erst bei einer Festigerkonzentration von mindestens 50 Gew%.

3.4.2.13 Phasenseparierung durch Einfluß von Vernetzer

Eine Phasenseparierung konnte auch bei der Polymerisation bei hohen Anteilen von Vernetzer. So wurden wässrige Lösungen von Festigern mit unterschiedlichen Anteilen an Vernetzern unterschiedlicher Art durch beschleunigte Elektronen polymerisiert. Als Vernetzer wurden hier EG-DMA, TEG-DMA und PEG-DMA mit 5, 10, 15 und 20 Gew% eingesetzt. Unterschiedliches Filmbildungsverhalten konnte in Abhängigkeit von den eingesetzten Vernetzern festgestellt werden. So zeigen die Proben mit TEG-DMA und starke Trübung und Blasenbildung. Mikroskopische Weißlichtaufnahmen der Proben mit 20 Gew% TEG-DMA zeigen eine deutliche Phasenseparierung (Abbildung 3.20). Auch bei PEG-DMA Proben konnte solche Blasenbildung beobachtet werden.

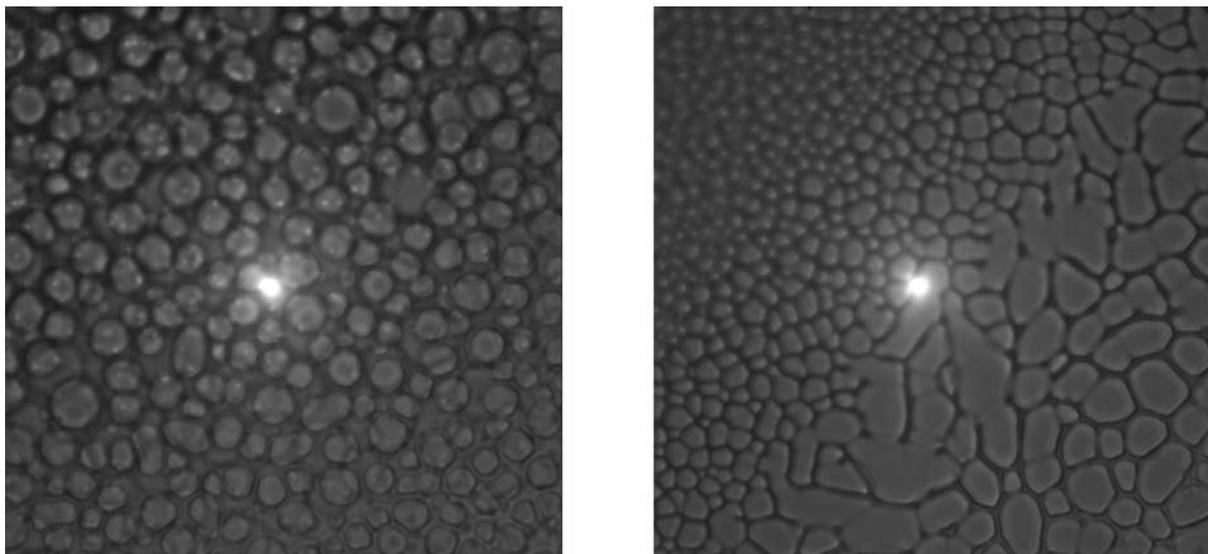


Abbildung 3.20 HEMA mit 20 Gew% TEG-DMA in Wasser, gefestigt im Elektronenbeschleuniger (1 MeV, 4.2 mA, 60 kGy), mikroskopische Weißlichtaufnahmen

Eine solche Phasenseparierung resultiert in einem Polymerschwamm und ist für die Festigungsversuche ungeeignet.

3.4.2.14 Möglichkeiten des Einsatzes von monofunktionellen Methacrylaten als interne Weichmacher

Die Festigung mit PLEX 6803-1 resultiert in einem relativ spröden Polymer. Es wird daher der Zusatz von anderen monofunktionellen Methacrylaten zu einer Formulierung von HEMA mit 5 Gew% EG-DMA untersucht. Zum Einsatz kommen hier PEG-MA und EG-MA. In Abbildung 3.21 zeigt sich, dass das Molgewicht des Polymers höher wird als bei der Polymerisation von reinem HEMA, was auf eine höhere Reaktivität der Monomere schließen lässt. Allerdings resultiert auch wie bei reinem HEMA nur ein zähflüssiges Polymer, eine Filmbildung bleibt aus.

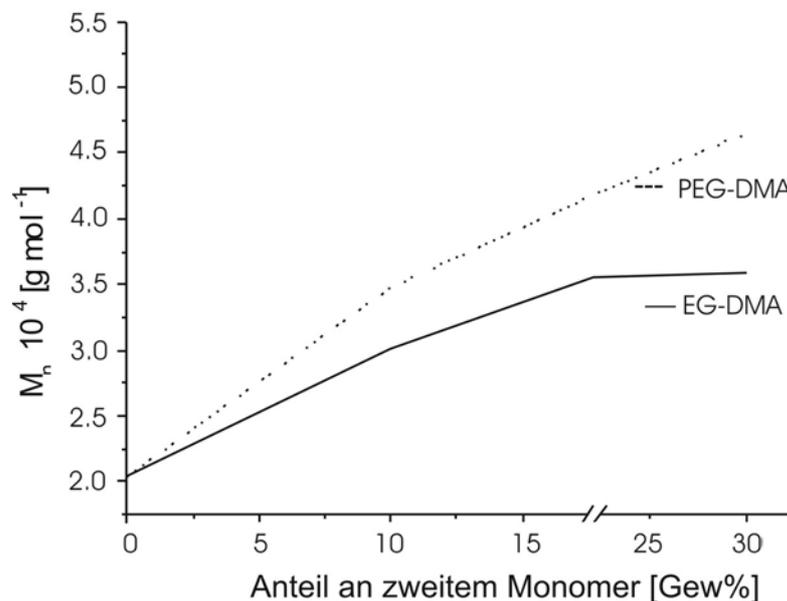


Abbildung 3.21 Copolymerisation von HEMA mit verschiedenen monofunktionellen Methacrylaten als Weichmacher, Abhängigkeit der Molmasse von der Zusammensetzung der Monomermischung

Eine Verwendung der genannten Methacrylate als Weichmacher kommt bei der Festigung auch daher nicht zum Einsatz, da bei Versuchen an Probenkörpern keine Festigung des Lacks erzielt werden konnte. Die negativen Ergebnisse lassen sich bei EG-MA auf die fehlenden Hydroxy-Gruppen zurückführen. Bei PEG-MA scheint es nur zur Durchdringung des Lacks an gut zugänglichen Stellen wie Rissen zu kommen. Es kam zwar zu einer Festigung des Lacks auf der Terrakotta, allerdings nicht flächig, sondern nur an Rändern des Lacks, welche für das Festigungsmittel gut zugänglich sind.

3.4.2.15 Metall-Ionen-katalysierte Polymerisation als Spätfolgen der Festigungsbehandlung

Durch die Polymerisation mittels Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen werden wie bereits erwähnt nur die Monomere im oberen Bereich des Objekts bis zu einer Eindringtiefe von wenigen Millimetern vernetzt. Es wird jedoch das gesamte Fragment, welches eine Wandstärke von bis zu mehreren Zentimetern besitzen kann, mit einer wässrigen Monomerlösung getränkt. Es verbleibt daher ohne weitere Behandlung nach der Bestrahlung eine große Menge an Monomer und Oligomer im Fragment. Anteile des Festigers wie HEMA oder auch Wasser können bei normalem Raumklima verdunsten; der Quervernetzer PEG-DMA 550 und Oligomere der Monomere jedoch haben einen zu hohen Siedepunkt und zu geringen Dampfdruck, um ebenfalls zu verdunsten. Bei erhöhter Feuchtigkeit und Temperatur werden diese mobilisiert und können zur Oberfläche migrieren.

Im Rohlack ist Kupfer in Form von Laccase und Stellacyanin enthalten. Beides ist aber nicht mehr im ausgehärteten Lack enthalten; bei einer Elementaranalyse des Lacks, bei welcher Stickstoff detektierbar sein müsste, wenn eins der Enzyme auch im Polymer vorhanden wäre, konnte kein Stickstoff gefunden werden. Es sind somit keine Metallionen im Lack zu erwarten, wohl aber in der Pigmentschicht, welche aus anorganischen Pigmenten besteht.

Die Polymerisation von Dimethacrylaten, welche nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigen und bereits bei Raumtemperatur stattfinden, wird vor allem durch Kupfer-Ionen katalysiert. In der pigmentierten Farbfassung gibt es mehrere Kupferpigmente: Azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, Chinesisch Blau bzw. Han Blau $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, Chinesisch Violett bzw. Han Violett $\text{BaCuSi}_6\text{O}_2$ und Malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$.

Tatsächlich bilden sich mehrere Monate nach der Polymerisation ohne weitere Nachbehandlung Flecken auf der pigmentierten Oberfläche, die aus polymerisierten Acrylaten bestehen. Diese Polymerflecken treten mit großer Häufigkeit auf den erwähnten Kupferpigmenten auf, sind zunächst noch zäh-klebrig, können noch durch Ethanol angelöst und abgenommen werden, werden mit der Zeit aber hart-spröde und lassen sich nur noch mechanisch entfernen.

Untersuchungen an Dünnschliffen unter Durchlicht- und Fluoreszenzmikroskop haben die verschiedenen Situationen des Festigers in der bestrahlten Probe deutlich gemacht. Es sind drei Zonen zu unterscheiden. Die erste Zone, welche von den beschleunigten Elektronen direkt getroffen wird, erscheint in allen Aufnahmen dunkel und dicht (Abbildung 3.22, Zone I). Hier liegt das Polymer ausgehärtet vor.

In dem Bereich darunter wird im Fluoreszenzmikroskop deutlich, dass in der Terrakotta noch sehr viel nicht umgesetztes Monomer vorliegt. Dieses wird deutlich durch einen stark fluoreszierenden Bereich. Die Fluoreszenz wird durch das Monomer hervorgerufen (Abbildung 3.22, Zone II).

Die Seite, welche der Bestrahlung abgewandt war, zeigt keine Besonderheiten gegenüber unbestrahlter Terrakotta auf. Hier scheint der überschüssige Festiger bereits vollständig verdunstet zu sein, was auch der makroskopischen Beobachtung der Trocknung von behandelten Fragmenten kurze Zeit nach der Behandlung entspricht (Abbildung 3.22, Zone III).

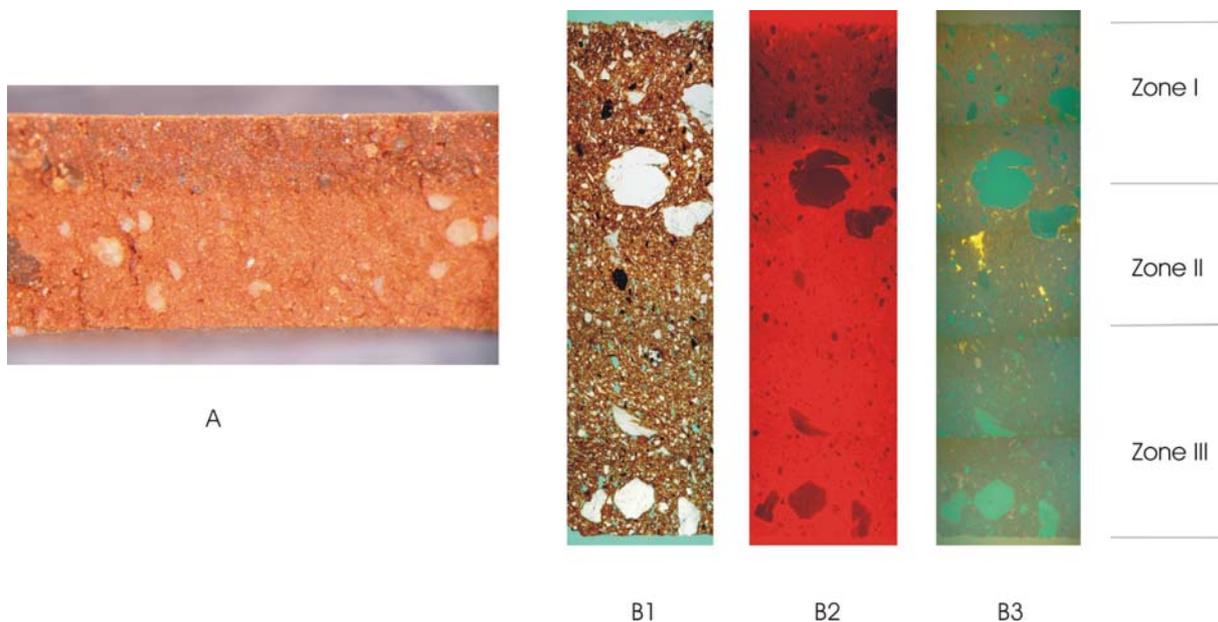


Abbildung 3.22 A) Anschliff eines gefestigten Testplättchens aus Terrakotta
 B) Dünnschliffe unter dem Mikroskop
 B1) im Durchlicht ohne Anregung
 B2) Anregung bei 546 nm
 B3) Anregung bei 450 nm

3.4.2.16 Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf ausgehärteten Festiger

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, wie sich der Festiger in die Poren der Terrakotta verhaftet. Bei Erwärmung unter dem Rasterelektronenmikroskop wurde deutlich, dass eine Lagerung des gefestigten Fragments bei einer gewissen Feuchtigkeit unerlässlich ist. Poly-HEMA ist durch die Hydroxyl-Gruppen sowohl in der Lage, sich an die hydrophile Terrakotta anzulagern, als auch große Anteile an Wasser einzulagern, welches dann als externer Weichmacher agiert. Durch die Erwärmung kommt es zu Wasserverlust im Festiger, so dass dieser Trocknungsfaltungen aufweist, was makroskopisch zu Rissen in der Farbfassung führt.

Abbildung 3.23 zeigt deutlich den Austrocknungsprozess des Festigers, der eine Pore der Terrakotta auskleidet und mit abnehmendem Wassergehalt deutliche Schrumpfungsfalten zeigen.

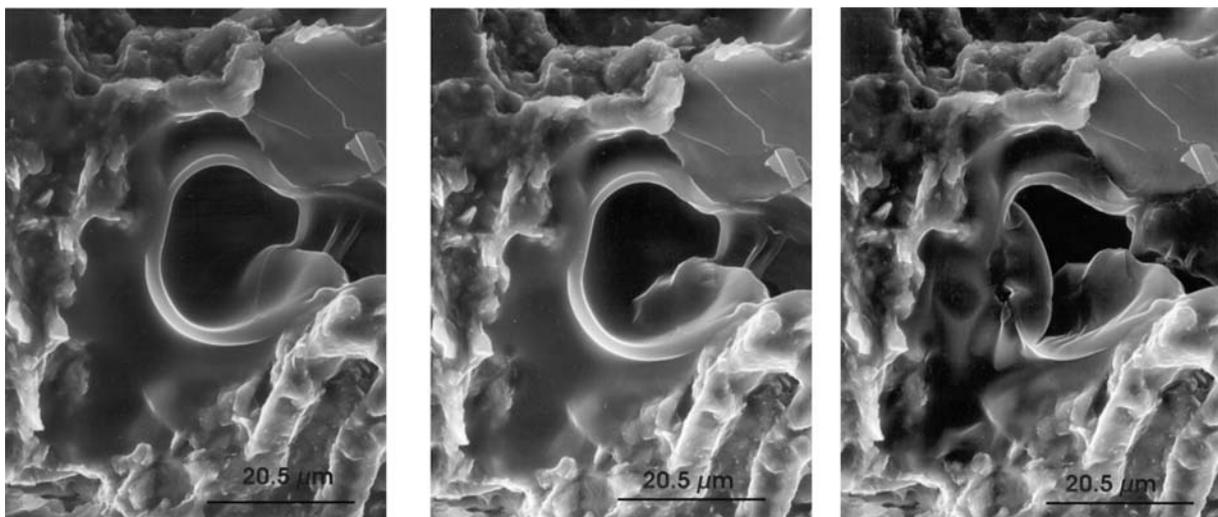


Abbildung 3.23 langsames Austrocknen des Festigers bei – von links nach rechts - sinkender relativer Feuchtigkeit

3.4.2.17 Rolle der Bestrahlungsdosis

Bereits CHAPIRO untersuchte den Zusammenhang zwischen Dosisrate [rads sec^{-1}] und Polymerisationsrate [$\text{mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}$] (s. Abbildung 3.13).

Bei der Bestrahlung mit γ -Strahlung fand er bei Styrol mit Zunahme der Dosisrate eine Zunahme der Polymerisationsrate. Gleichzeitig nimmt aber das Molekulargewicht M_n mit steigender Dosisrate stark ab. Bei einer Dosis wie 400 kGy wird kaum noch quervernetztes Polymer gebildet. Es entstehen durch die hohe Konzentration an gebildeten Radikalen hauptsächlich Oligomere, welche in der Terrakotta migrieren können. Dieses geschieht bei erhöhter Luftfeuchtigkeit und erhöhter Temperatur. Ebenso wie überschüssiges Monomer gelangen die Oligomere an die Oberfläche der Terrakotta und können dort über Metallionen-Katalyse und Lichteinwirkung polymerisieren. Dass dies bevorzugt auf Kupferpigmenten stattfindet, wird bei den bestrahlten Proben deutlich.

Bestrahlungsversuche mit unterschiedlicher Bestrahlungsdosis haben gezeigt, dass eine höhere Dosis zu keinem besseren Festigungsergebnis führt. Die thermische Belastung der Terrakotta, bei Dosen von 100 kGy und mehr, wird so hoch, dass es auch zu Rauchentwicklung und einer beginnenden Abschabung der oberen Schicht der Terrakotta kommt.

Aus diesen Gründen wird eine Bestrahlungsdosis von 60 kGy gewählt, womit die oben beschriebenen Nebeneffekte ausbleiben.

3.5 Gefestigte Fragmente

3.5.1 Festigung mit PEG / Polyacrylat-Dispersion



Abbildung 3.24 Mit PEG / Polyacrylat-Dispersion gefestigtes Fragment F 012/03

Fragment F 012/03 wurde mittels PEG und zwei unterschiedlichen Polyacrylat-Dispersionen gefestigt. Hierzu wurde das Fragment in zwei Bereiche geteilt und mittels zweier voneinander unabhängiger Kompressen in drei Schritten getränkt.

Beide Bereiche zeigten zufrieden stellende Festigungsergebnisse. Das mit Tusche aufgetragene Rautenmuster konnte bei der Festigungsmethode erhalten bleiben. Auch Monate nach der Festigung zeigte die Farbfassung keinerlei Schäden, die Festigung war erfolgreich. Die bisher übliche Polyurethan-Dispersion konnte erfolgreich ausgetauscht werden, die Nachteile, welche durch die Durchtränkung mit PEG-200 entstehen bleiben jedoch nicht aus. Die auf diese Methode gefestigten Fragmente bleiben feucht, wirken dadurch verdunkelt und ziehen nicht nur Wasser sondern auch Staub leichter an. Eine nachträgliche Reinigung der Oberfläche ist nahezu nicht möglich.

3.5.2 Festigung in Dresden mit Acrylatmonomeren und anschließender Bestrahlung

Anhand der vorgehenden Untersuchungen zur Festigung von Fragmenten mittels der Elektronenstrahlmethode wurden verschiedene Möglichkeiten getestet, um eine bessere Festigung der Farbfassung zu erreichen. Die genauen Bedingungen hierzu sind in Kapitel 4.4 beschrieben.

Hier soll nur festgehalten werden, dass eine sehr gute Festigung durch die Verwendung von 7.5 % EG-DMA in Kombination mit HEMA bei einer Bestrahlung von 1 MeV, 4.2 mA und einer Gesamtdosis von 60 kGy erzielt werden konnte. Anschließendes Eluieren von überschüssigem Festiger mittels Wasserkompressen führte dazu, daß auch nach 12 Monaten keine Flecken auf der Oberfläche aufgetreten sind.

Die anderen Versuche, Quervernetzer zu ersetzen oder auch monofunktionellen Weichmacher zuzusetzen, führten in keinem der Fälle zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Zwar konnte die Farbfassung erhalten werden, in allen Fällen führte aber die Änderung von Festiger oder Bestrahlungsparameter zu keiner sehr guten Festigung der Farbfassung auf der Oberfläche. Durch das Einbringen von stark hydrophoben Gruppen ist der Austausch des Wassers zum einen nicht gewährleistet, zum anderen aber ist vor allem die Bindung an den Terrakottauntergrund entscheidend, welche auf diesem Weg nicht ausreichend hergestellt werden konnte.

3.6 Fluoreszierende Chemosensoren als Nachweismethode

Chemosensoren wurden von CZARNIK zum ersten Mal definiert:^[66,67]

„A chemosensor is a molecule or device incorporating: (a) an abiotic receptor, (b) a mechanism for convenient signalling, and (c) a connection between the above, such that a binding event is necessarily transduced into a signalling event. Thus, the prefix „chemo“ describes the sensor, not that which is sensed.“

Ein sehr empfindliches Signal stellt hier die Fluoreszenz dar. Im Gegensatz zu Eigenschaften, die von der Absorption abhängig sind, ist sie auch in relativ hohen Konzentrationen anwendbar. Sie hängt linear zusammen mit der Konzentration ebenso wie mit der Intensität des eingestrahltten Lichts.

$$I_F = 2.3 \cdot I_0 \cdot \Phi_F \cdot d \cdot c \cdot \varepsilon$$

I_F :	Intensität des durch Fluoreszenz emittierten Lichts
I_0 :	Intensität des eingestrahltten Lichts
Φ_F :	Fluoreszenzquantenausbeute
d :	optische Weglänge [cm]
c :	Konzentration [mol L ⁻¹]
ε :	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]

Formel 3.4 linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Analytkonzentration

Nach CZARNIK benötigt ein Chemosensor zwei miteinander kovalent verbundene Einheiten: einen Rezeptor und einen Fluorophor.

Der Rezeptor sollte für die nachzuweisende Substanz möglichst selektiv und auch möglichst eindeutig sein. Hierfür bestehen unterschiedliche Möglichkeiten beim Nachweis von Metallkationen: als Liganden sind denkbar Podanden, Coronanden und auch ebenso Cryptanden.^[14]

Die Wahl fällt hier eindeutig auf Kronenether, die einen guten Kompromiss bilden zwischen Podanden, deren Selektivität durch ihre hohe Flexibilität nicht ausreichend kontrolliert werden kann, und Cryptanden. Cryptanden bilden zwar sehr spezifische Hohlräume aus, in denen sehr selektiv Gäste eingelagert werden können, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Komplexbildung und Dekomplexbildung eindeutig zu gering, als daß man hiermit Chemosensoren gewinnen könnte, die ausreichend schnell ansprechen. Kronenether bieten durch Variation ihrer Ringgröße und auch

durch die Möglichkeit, Sauerstoffatome im Ring durch weitere Heteroatome austauschen zu können, viele Möglichkeiten, ihre Eigenschaften auf verschiedene Metallkationen spezifisch einzustellen.

Der für Chemosensoren verwendete Fluorophor sollte eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute bieten, um auch geringe Mengen an Analyt empfindlich nachweisen zu können. Eine hohe Stabilität ist notwendig, da der Chemosensor im praktischen Einsatz durch den ständigen Beschuß mit energiereichem Licht extremen Bedingungen ausgesetzt werden sein wird. Zudem sollte der Chemosensor in hohen Konzentrationen verwendet werden können, so dass Fluorophore mit möglichst geringer Tendenz zur Aggregation notwendig werden.

Hier stellen Perylenfarbstoffe mit verzweigten Alkylketten als Substituenten eine gute Wahl dar.

Die beiden Einheiten können auf unterschiedlichen Prinzipien basierend auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpft sein. Verschiedene Arbeitsgruppen haben auf diesem Gebiet bereits mehrere Konzepte erstellt, auf denen die weiteren Entwicklungen aufbauen. DE SILVA stellt diese Konzepte wie folgt zusammen:^[19]

Bei Chemosensoren auf Basis des Excimer-Prinzips beruht die Möglichkeit der Detektion darauf, dass sich das Molekül durch die Einlagerung eines Gastes geometrisch umordnet. Dadurch kommen die beiden Fluorophoreinheiten in räumliche Nähe, so dass sich hier Excimere ausbilden können. Dadurch unterscheidet sich das ursprüngliche Fluoreszenzspektrum des freien Wirts von dem der Komplexverbindung deutlich in Lage und Intensität der Emissionsbanden.

Auch bei den Chemosensoren auf Basis des ICT-Prinzips (**I**nternal **C**harge **T**ransfer) verändert sich das ursprüngliche Fluoreszenzspektrum des freien Wirts durch Komplexierung einer Gastverbindung. Hier beruht dies allerdings auf dem sich ändernden Dipol-Moment des Sensors durch die Einlagerung eines Gastes.

Vollkommen anders verhält es sich hingegen bei Chemosensoren, die auf dem PET-Prinzip (**P**hotoinduced **E**lectron **T**ransfer) basieren. Hier handelt es sich um „on-off“-Schalter. Im unkomplexierten Zustand kann der Rezeptor des Systems die

Fluoreszenz des Fluorophors löschen. Ein Elektron wird aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) des Rezeptors auf das entsprechende Orbital (HOMO) des Fluorophors im angeregten Zustand übertragen und die Fluoreszenz dadurch unterbunden. Durch die elektronische Entkopplung durch den Spacer findet der Elektronentransfer *Through-Space* oder auch *Through-Bond* statt.^[68,69] Durch Komplexierung eines Gast-Moleküls wird das HOMO des Rezeptors energetisch abgesenkt auf ein Niveau unterhalb des HOMOs des Fluorophors. Hierdurch ist keine photoinduzierte Elektronenübertragung auf den Fluorophor mehr möglich, die Fluoreszenz wird nicht mehr gelöscht und ist somit wieder „eingeschaltet“.

Durch die elektronische Entkopplung von Fluorophor und Rezeptor bleibt die energetische Lage der Grenzorbitale des Fluorophors durch die Komplexierung eines Gastes unbeeinflusst. Der optische Übergang findet folglich bei unveränderter Energiedifferenz zwischen den beiden Grenzorbitalen statt, weswegen bei PET-Systemen idealerweise keine komplexierungsinduzierten spektralen Verschiebungen in Absorption oder Emission zu beobachten sind.

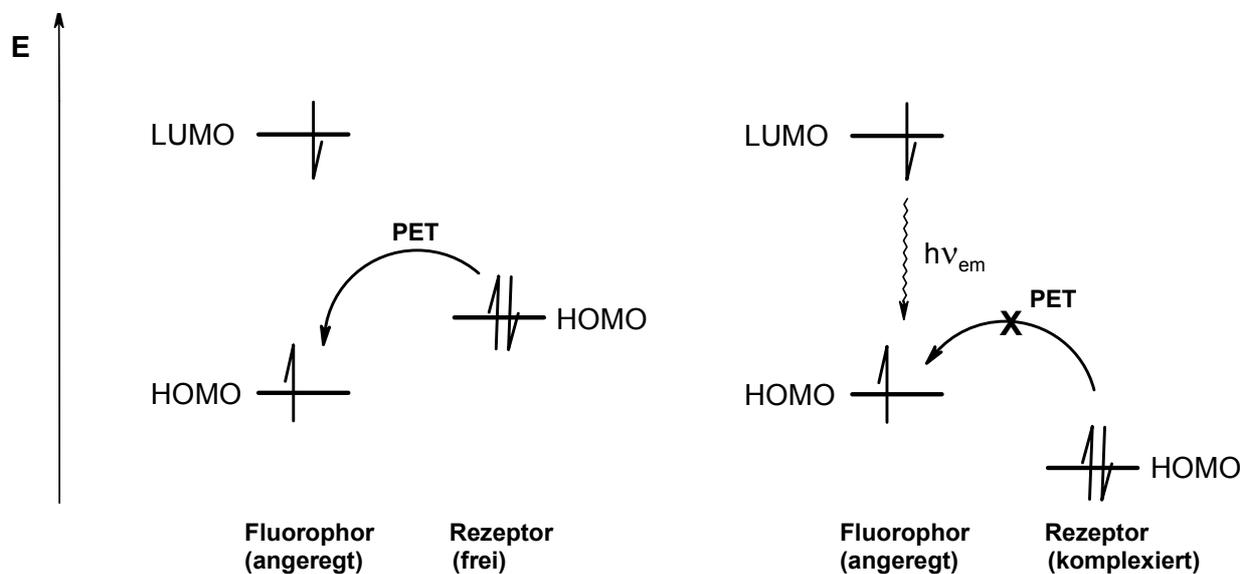


Abbildung 3.25

Schematische Darstellung der Wirkungsweise des PET-Effekts

3.7 Überlegungen zu Perylenfarbstoffen als mögliche Chemosensoren

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Farbstoffe als Fluorophor in einem Chemosensor.^[19]

Diese zeigen allerdings häufig eine nur geringe Stabilität, so daß sie nach bereits kurzer Betriebsdauer ersetzt werden müssen. Perylenfarbstoffe bilden hier durch ihre Stabilität gegenüber verschiedensten Einflüssen eine deutliche Alternative.

Für einen sinnvollen Einsatz müssen sie mit einem geeigneten Komplexbildner kombiniert werden, wie es Kronenether sind. Hierzu müssen zunächst die Substanzen bestimmt werden, die detektiert werden sollen, und anhand dessen die Kronenethern definiert werden, welche synthetisiert und an die Farbstoffe zu koppeln sind.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich zunächst auf die mögliche Detektion von Alkali- und Erdalkali-Metallkationen, und stellt ein Konzept dar, auf dessen Basis das Spektrum an möglichen Chemosensoren im Bereich von Perylenfarbstoffen erweitert werden kann.

Für die Detektion von Alkali- und Erdalkali-Metallkationen eignen sich Derivate von Kronenethern und Monoaza-Kronenethern sehr gut.

3.8 Nomenklatur

Die Nomenklatur für Moleküle wie Farbstoffe, die auf dem Perylengrundgerüst aufbauen, erweist sich nach IUPAC schwierig. Bei Heterocyclen wie den Perylentetracarbonsäurebisimiden würde nach IUPAC nach dem größten im Molekül vorhandenen Stammheterocyclen benannt werden. Im vorliegenden Fall wäre dies Isochinolin. Mit zunehmenden Substituenten wird diese Benennung aber auch zunehmend komplizierter und unverständlicher, so dass die folgenden Verbindungen hier, wie auch in der Primärliteratur, als Perylenderivate angesehen werden.

3.9 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.9.1 Synthese von löslichen Perylenfarbstoffen

Durch das ausgeprägte π -System des Perylengrundkörpers neigen Perylene stark zur Aggregation und Ausbildung eines festen Kristallgitters. Hierdurch sind Verbindungen wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) sehr schwer löslich. Es werden daher verzweigte, sterisch anspruchsvolle Substituenten in beide Anhydridfunktionen einkondensiert. Besonders *sek*-Alkylketten zeigen sich hier als wirkungsvoll und auch für die weiteren Arbeiten als sehr praktikabel.^[8,11]

3.9.2 *sek*-Alkylamine

Über eine nucleophile Substitution des Bromalkans durch Natriumcyanid gelangt man zum entsprechenden Alkylnitril.^[11] Dieses wird über ein Grignard-Reagenz in das entsprechende Keton überführt, mit Hydroxylamin zum Oxim und durch anschließende Reduktion in das gewünschte Amin überführt.^[70,71,72]

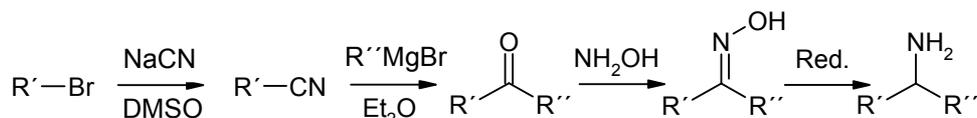


Abbildung 3.26 Allgemeine Synthese sekundärer Amine

Verschiedene Amine dieser Art kamen bisher bei der Herstellung von löslichen Perylenfarbstoffen in der von LANGHALS entwickelten S-*n* Reihe zur Anwendung.^[11] In der vorliegenden Arbeit wird als bester Kompromiß aufgrund verschiedener Eigenschaften nur Hexylheptylamin verwendet.

3.9.3 Perylenbisimide

Als Basis für die Klasse der Perylenfarbstoffe dient stets Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**). Dieses ist ein rotes Pigment, welches sich nur in konzentrierter Schwefelsäure löst.

Sehr gute Löslichkeitseigenschaften erreicht man durch Überführen des Bisanhydrids in ein Bisimid mit entweder langkettigen *sek*-Alkylaminen oder auch 2,5-Di-*tert*-butylanilin. In geschmolzenem Imidazol wird hierzu das Bisanhydrid mit

einem 2.5fachen Überschuß des Amins bei 130 °C umgesetzt, wobei bei aromatischen Aminen Zinkacetat-dihydrat als Zusatz erforderlich ist.

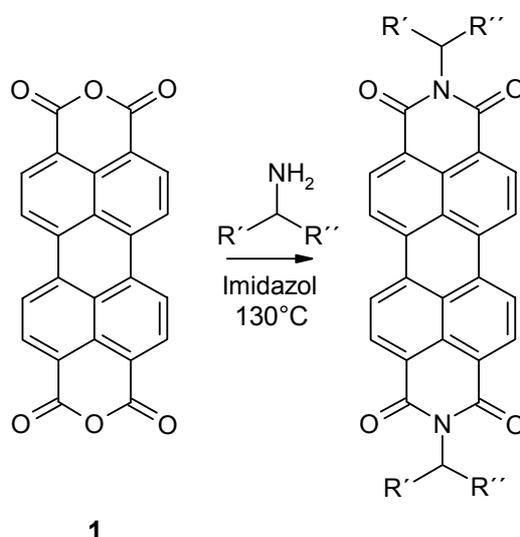


Abbildung 3.27 Reaktionsschema zur Darstellung von symmetrisch substituierten Perylenbisimiden

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Hierbei verbleibt bei der Umsetzung mit 1-Hexylheptylamin (**2**) unumgesetztes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) auf der Säule, das gewünschte Produkt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**3**) hingegen kann als orange fluoreszierende Bande eluiert werden.

Das **IR-Spektrum** wird am stärksten durch die C=O-Valenzschwingungen der Imid-Carbonylgruppen bei 1700 und 1660 cm^{-1} geprägt. Banden im kurzwelligen Bereich bei 2955, 2930 und 2860 cm^{-1} sind mittelstarke C-H-Absorptionsbanden der Alkylseitenketten. Im Bereich 1600-1500 cm^{-1} treten drei Banden auf, die durch C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Grundgerüsts hervorgerufen werden. Die Bande hoher Intensität zwischen 1350 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} können den C-H-Deformationsschwingungen der H-Atome am Perylenkern zugeordnet werden.

Im **$^1\text{H NMR}$** zeigen sich die charakteristischen Signale des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3**) über den Bereich von 0 ppm bis 9 ppm. Dem Perylengrundgerüst können zwei dublett-ähnliche Multipletts zwischen 8,5 und 8,7 ppm ($^3J \approx 7\text{-}8\text{ Hz}$) zugeordnet werden. Als weiteres folgen die Resonanzen der Alkylreste. Das Proton des tertiären Kohlenstoff-Atoms, welches direkt an die Imidgruppe gebunden ist, zeigt ein breites Multiplett bei 5.2 ppm. Durch

die diastereotopen Methylengruppen, welche sich in β -Stellung zur Imidgruppe befinden, werden zwischen 1.8 ppm und 2.2 ppm zwei breite Multipletts erzeugt. Das breite Multiplett zwischen 1.1 ppm und 1.4 ppm wird durch die Methylengruppen der Alkylsubstituenten hervorgerufen, das Triplet bei 0.8 ppm ($^3J \approx 7-8$ Hz) durch die Methylgruppen der Alkylsubstituenten.^[73]

Im ^{13}C NMR sind die einzelnen Signale wie folgt zuzuordnen: Die Resonanz bei 14 ppm lässt sich der Methylgruppe des Alkylrestes zuordnen. Die Methylengruppen erzeugen einzelne Signale im Bereich von 22 ppm bis etwa 34 ppm, das quartäre Kohlenstoffatom des Alkylrestes ein Signal bei 55 ppm. Die Signale im Bereich zwischen 120 ppm und 140 ppm sind dem Perylengrundkörper zuzuordnen. Bei 162 ppm wird ein Signal durch die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen erzeugt.

Die **UV/Vis-Spektren** der am Kern unsubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimide weisen vier Banden auf, die sich zu einem sehr charakteristischen Muster zusammensetzen. Die Absorptionsmaxima befinden sich bei 430, 460, 490 und 525 nm, wobei die Intensität mit zunehmender Wellenlänge zunimmt. Durch Substituenten an den Imidstickstoffatomen wird die Verschiebung dieser Maxima nur sehr gering beeinflusst, da sich hier in den relevanten Orbitalen Knoten befinden.

Die **Fluoreszenzspektren** sind nahezu spiegelsymmetrisch zu den zugehörigen UV/Vis-Absorptionsspektren. Der Stokes-Shift beträgt etwa 10 nm. Die drei charakteristischen Emissionsmaxima liegen bei 535, 578 und 625 nm, wobei hier die Intensität mit zunehmender Wellenlänge abnimmt.

Im **Massenspektrum** ist meist der Massenpeak des Zielmoleküls detektierbar. Die Abspaltung der Alkylketten ist gut verfolgbar, als deutlicher Fragmentpeak tritt fast immer der des Perylengrundgerüsts bei $m/z=390$ auf.

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

Zur weiteren Funktionalisierung des Perylenfarbstoffes muß partiell verseift werden. Hierzu wird das Bisimid in *tert*-Butanol gelöst und ca. 12 min mit 85-prozentigem Kaliumhydroxid bei 100 °C umgesetzt. Durch dünnschichtchromatographische Verfolgung und rechtzeitigen Abbruch der Reaktion mit Essigsäure / Salzsäure wird die vollständige Verseifung zur Ausgangsverbindung verhindert und das Monoimid erhalten. Dieses wird ausgefällt und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Unumgesetztes Produkt kann hierdurch wieder zurückgewonnen werden.

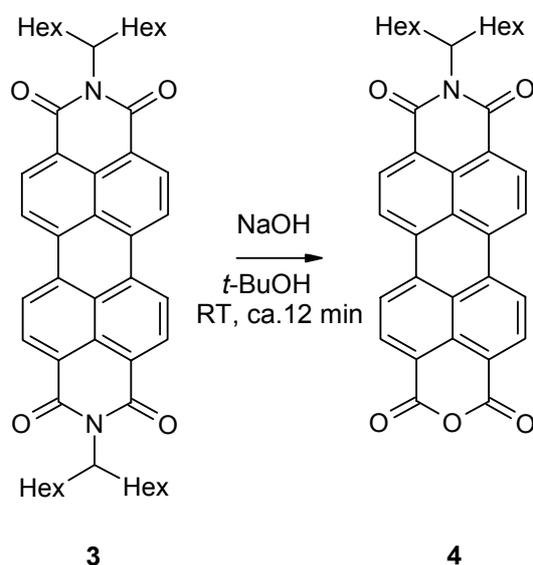


Abbildung 3.28 Partielle Verseifung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**3**)

In die wiedergewonnene Anhydridfunktion können nun Amine zur weiteren Funktionalisierung einkondensiert werden. Im Folgenden werden hier Amine von Kronenetherderivaten verwendet.

Das Monoimid zeigt zusätzlich zu den charakteristischen Eigenschaften des Bisimids folgende Eigenschaften:

Im **IR-Spektrum** treten Banden bei 1770 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} durch C=O-Schwingungen der wiedergewonnenen Anhydridfunktion auf.

Im **$^1\text{H NMR}$ -Spektrum** erscheinen vier Dubletts bei 8.5 ppm anstelle von zweien, da die Symmetrie des Moleküls erniedrigt wurde.

Im **UV/Vis-Spektrum** ist um wenige Nanometer hypsochrom verschoben.

Auch das **Fluoreszenz-Spektrum** ist um wenige Nanometer hypsochrom verschoben, der Stokes-Shift bleibt bei ca. 10 nm.

3.10 Kronenether als Rezeptor

Kronenether erreichten durch die Arbeiten von PEDERSEN in der Mitte der 1960er Jahre an Bedeutung.^[74,75,76,77] Die Systeme wurden seitdem zunehmend erweitert und fanden mehr und mehr Anwendungsgebiete. Als komplexierende Einheiten werden sie in der vorliegenden Arbeit in Perylenfarbstoffsysteme eingebracht.

Für die Kopplung von Kronenethern an Perylenfarbstoffe gibt es nun verschiedene Möglichkeiten, von denen in der vorliegenden Arbeit folgende Strategien verfolgt wurden:

- Zum einen kann über einen Spacer mit Aminofunktion der Kronenether in die Anhydridfunktion des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) einzukondensiert werden.
- Eine zweite Möglichkeit wäre eine direkte Anbindung eines Azakronenethers an den Stickstoff der Imidfunktion. Hier liegt im HOMO des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) ein Knoten vor, so daß auch hier der Aufbau eines Chemosensors nach dem PET-Prinzip möglich sein sollte.
- Schließlich wird auch versucht, das Perylengerüst zu bromieren und über eine Substitutionsreaktion dann einen Azakronenether direkt an den Kern zu bringen.

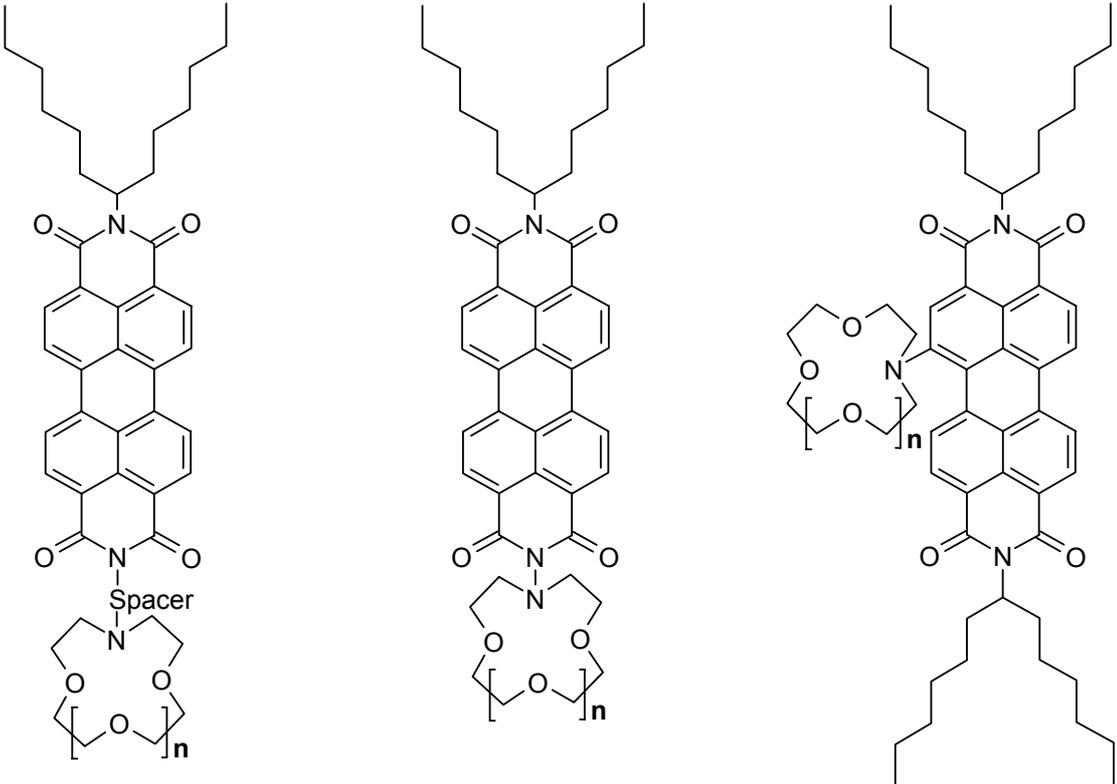


Abbildung 3.29

Unterschiedlichen Möglichkeiten der Kombination von Kronenethern mit Perylenfarbstoffen

3.10.1 Synthese von Azakronenethern

CALVERLEY und DALE stellten *N*-substituierte Monoazakronenether verschiedener Ringgrößen aus den Halogeniden der entsprechenden Oligoethylenglycole und den entsprechenden primären Aminen dar.^[78] SHONO und KIMURA erweiterten diese Möglichkeit durch die Verwendung der Oligoethylenglycol-ditosylate.^[79]

GOCKEL und GARCIA hingegen verwendeten anstelle der primären Amine die substituierten Diethanolamine als Edukte, wodurch sich die Ausbeute beträchtlich verbesserte.^[80]

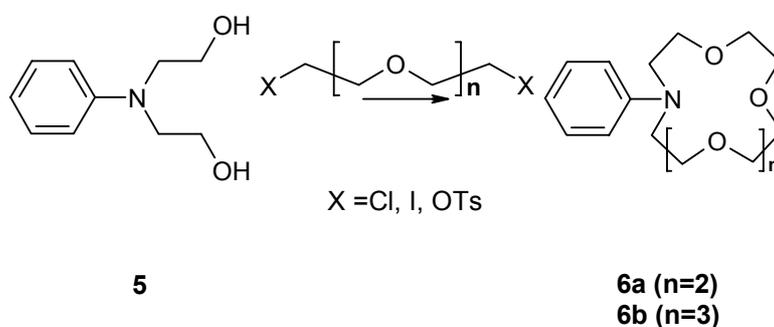


Abbildung 3.30 Darstellung von Kronenethern über substituierte Diethanolamine

Zur Synthese von am Imidstickstoff mit Kronenethern substituierten Perylenfarbstoffen werden Kronenether des *N*-Phenyl-diethanolamin dargestellt, diese nitriert, reduziert und anschließend in das Monoanhydrid einkondensiert.

3.10.1.1 Darstellung der Oligoethylenglycol-dihalogenide und -ditosylate

Zur Darstellung der Dihalogenide der Oligoethylenglycole wird der Alkohol unter Schutzgasatmosphäre in Pyridin mit Thionylchlorid umgesetzt, wobei das Dichlorid in guter Ausbeute gewonnen werden kann.^[78]

Das Dichlorid stellt das Edukt dar für die Darstellung des Diiodids. Dieses wird mit guter Ausbeute über eine Finkelstein-Reaktion gewonnen.

Für die Tosylate kann man wie bei den Chloriden direkt vom Dialkohol ausgehen. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit mit hoher Ausbeute beendet, das gewünschte Produkt kann in großer Ausbeute und hoher Reinheit gewonnen werden.

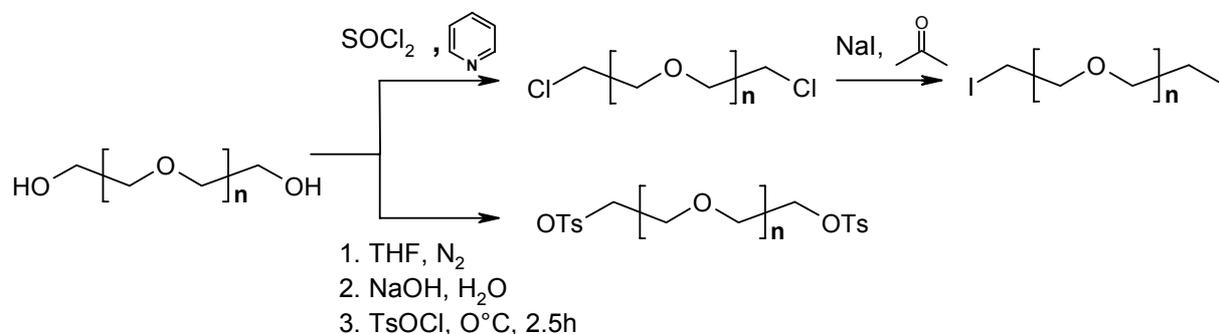


Abbildung 3.31 Darstellung von Oligoethylenglycol-dihalogeniden und -ditosylaten

Eine erfolgreiche Umsetzung zeigt sich im **Massenspektrum**, wo jeweils der Molekülpeak deutlich sichtbar ist.

3.10.1.2 Darstellung der Monoazakronenether

Über Kronenether ebenso wie Azakronenether wurden in der Vergangenheit bereits zahlreiche Übersichtsartikel verfasst, die das Ausmaß der Möglichkeiten und die Bedeutung von Kronenethern deutlich machen. Die Synthese von Monoazakronenethern wurde seit ihrer Entdeckung auf mehrere Wege angegangen.^[81,82,83,84]

Für die Darstellung können zum einen nach CALVERLEY und DALE unter Schutzgasatmosphäre und bei hoher Verdünnung primäre Amine in Acetonitril mit den Diiodiden des entsprechenden Oligoethylenglycols und Natriumcarbonat umgesetzt werden.

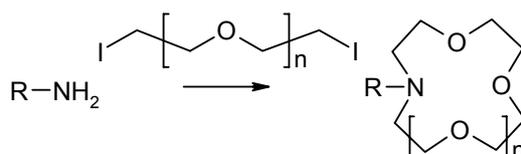


Abbildung 3.32 Umsetzung eines primären Amins mit Dihalogeniden

Hierbei entsteht aber bei der Umsetzung von Arylaminen das gewünschte Produkt jeweils nur in äußerst geringen Mengen. Auch zeigt sich die Aufreinigung des

entstehenden Produktgemischs, welches auch bei großer Verdünnung Oligomere des gewünschten Produkts enthält, als sehr aufwendig.

Es stellt sich daher der Weg über substituierte Diethanolamine und Oligoethylenglycol-ditosylate als am effektivsten heraus.

Die Oligoethylenglycol-ditosylate können sehr effektiv gewonnen werden.^[85] Hierzu wird Oligoethylenglycol mit Natriumhydroxid in THF vorgelegt und mit *p*-Tosylchlorid versetzt.^[86] Das gewünschte Produkt kann hier in hoher Reinheit und großen Ausbeuten gewonnen werden.

Die Ditosylate werden nach SCHULTZ und GOKEL ebenfalls bei großer Verdünnung unter Schutzgasatmosphäre mit dem entsprechenden Amin umgesetzt. Die Reaktion erfolgt in Tetrahydrofuran unter Verwendung von Natriumhydrid als Base.^[86]

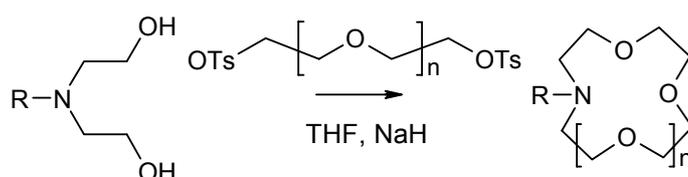


Abbildung 3.33 Darstellung von Azakronenethern über substituierte Diethanolamine

Die $^1\text{H NMR}$ -Spektren der N-Phenyl-monoazakronenether zeichnen sich durch mehrere Signalgruppen von 3.5 ppm bis 3.8 ppm für die Methylengruppen des Kronenethers aus. Die Protonen des Aromaten zeigen ein deutliches Aufspaltungsmuster: ein Dublett bei 6.7 ppm und ein Dublett vom Dublett bei 7.2 ppm.

Im **Massenspektrum** zeigt sich der Molekülpeak deutlich als Peak mit der höchsten Intensität.

3.10.1.3 Darstellung der funktionalisierten Monoazakronenether

Um die Azakronenether in das Monoimid einkondensieren zu können wird eine Aminofunktion am Spacer des Kronenethers benötigt. Als Spacer dient der Phenylring am Stickstoff des Monoazakronenethers. Hier wird nun versucht in *p*-Position eine Aminofunktion einzubringen.

Eine Möglichkeit ist eine Nitrierung mittels einer Lösung von Distickstofftetroxid in Dichlormethan. Hierzu wird die zu nitrierende Substanz in Dichlormethan gelöst, mit Distickstofftetroxid in Dichlormethan und Methansulfonsäure versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Es findet schnell eine Umsetzung statt, was sich mit einer Verfärbung der Lösung zeigt.

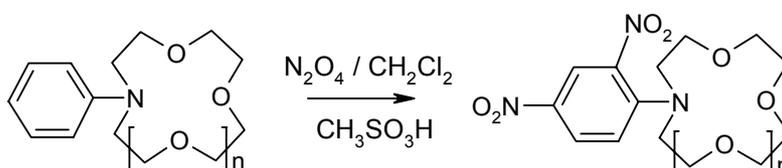


Abbildung 3.34 Nitrierung von N-Phenyl-Monoazakronenethern mit N_2O_4 -Lösung

Allerdings entsteht auch bei kürzeren Reaktionszeiten oder einer geringeren Menge an Distickstofftetroxid in Dichlormethan meist das *p,o*-Dinitroprodukt.

Aus dem genannten Grund wurde die Nitrierung mit Natriumnitrit in Salzsäure vorgenommen.^[87] Hierzu wird der N-Phenylazakronenether in 30-prozentiger Salzsäurelösung gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam wässrige Natriumnitrit-Lösung zugetropft.

Das entstandene einfachnitrierte Produkt wird anschließend mit Zinkpulver in HCl zum entsprechenden Amin reduziert.

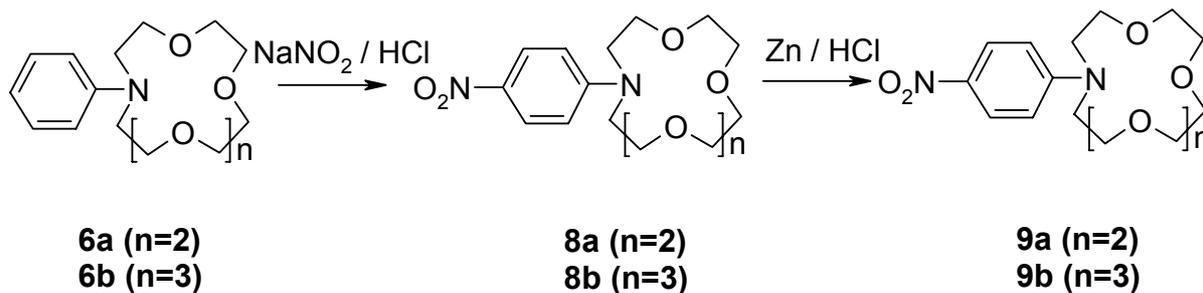


Abbildung 3.35 Nitrierung und anschließende Reduktion von *N*-Phenyl-Monoazakronenethern

Die erfolgreiche Reduktion kann deutlich im ^1H NMR-Spektrum (DMSO- d^6) gesehen werden. Hier tritt bei 5.3 ppm ein Singulett auf, welches durch die Protonen der Aminogruppe hervorgerufen wird.

3.10.2 Darstellung Perylenfarbstoffen, die über einen Spacer mit einem Azakronenether verbunden sind

Um die gewünschten Perylenfarbstoffe mit Kronenethereinheit zu gewinnen, werden die dargestellten Amine der *N*-Phenylkronenether mit Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) und Zinkacetat-dihydrat, welches bei der Umsetzung von aromatischen Aminen zur Aktivierung immer notwendig ist, bei 130 °C in geschmolzenem Imidazol umgesetzt.

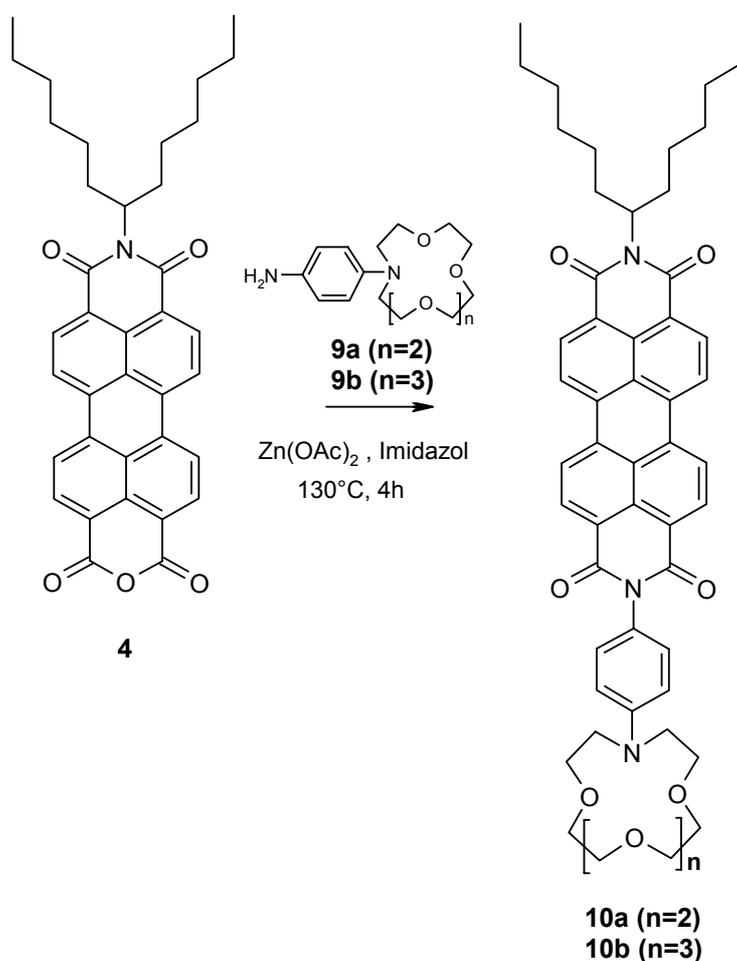


Abbildung 3.36 Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) mit *N*-(*p*-Aminophenyl)-Monoazakronenethern

Die Umsetzung ist nach etwa 4 Stunden beendet. Die Reaktionsmischung bleibt bei der Umsetzung tiefrot, jedoch ist die erfolgreiche Umsetzung deutlich bei dünnschichtchromatographischer Verfolgung der Reaktion zu erkennen. Sowohl bei der Umsetzung mit *N*-(*p*-Aminophenyl)-Monoaza-15-krone-5 (**9a**) als auch mit *N*-(*p*-Aminophenyl)-monoaza-18-krone-6 (**9b**) hat das entstehende Produkt einen deutlich höheren R_f -Wert als das eingesetzte Edukt. Die Umsetzung erfolgt jedoch nur mit

Ausbeuten von 33 % bzw. 27 %, weshalb ein alternativer Weg eingeschlagen wurde. Die Synthese *N*-substituierter Aza-kronenether wurde bereits von WITULSKI untersucht.^[88]

Auf diesen Untersuchungen aufbauend wurde die Synthese auf Perylene übertragen. Es wird hierzu erst in einer Imidazolschmelze *p*-Bromanilin (**11**) in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) einkondensiert. Das säulenchromatographisch gereinigte Produkt wird anschließend unter Schutzgas in Toluol bei 60 °C mittels eines Pd-Katalysators und Natrium-*tert*-butylat mit einem unsubstituierten Monoazakronenether gekoppelt. Es wurden hierzu verschiedene Katalysatoren getestet, wobei sich 0.1 eq Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphosphin) am besten eignet.^[88,89] Die Kopplung gelang mit einer Ausbeute von 52 %, was diesen Weg zu einer echten Alternative gegenüber dem oben erwähnten macht.

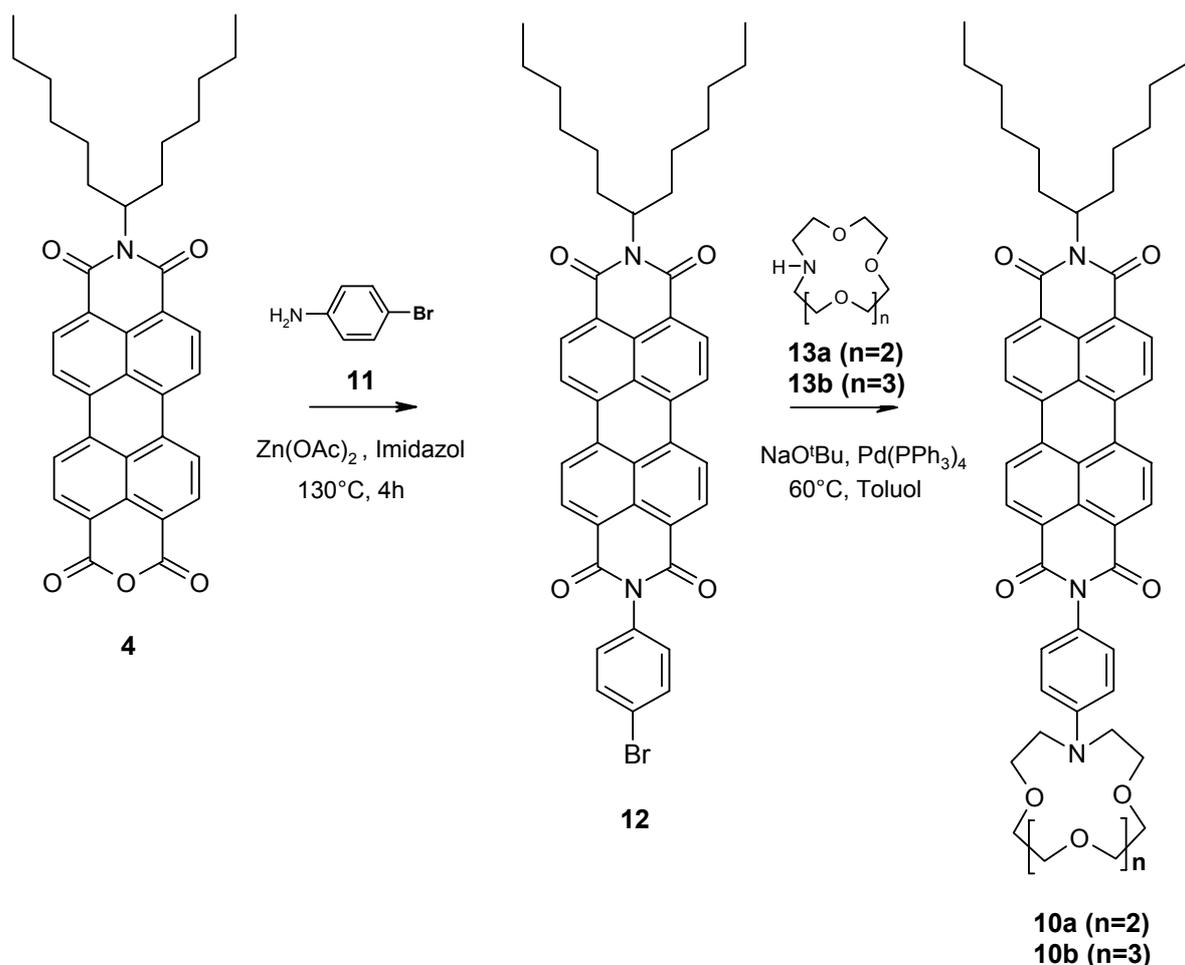


Abbildung 3.37 Kopplung von unsubstituiertem Monoazakronenether an Perylenylhalogenid

3.10.3 Darstellung Perylenfarbstoffen, die ohne Spacer mit einem Azakronenether verbunden sind

Der Weg, Azakronenether ohne Spacer an einen Perylenfarbstoff zu koppeln, ist über zwei Wege denkbar:

- Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-hydrazid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**17**) und anschließende Umsetzung der freien Aminogruppe in einem oder mehreren Schritten zum Azakronenether
- Darstellung eines Kronenethers mit freier Aminogruppe und anschließendes Einkondensieren in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**)

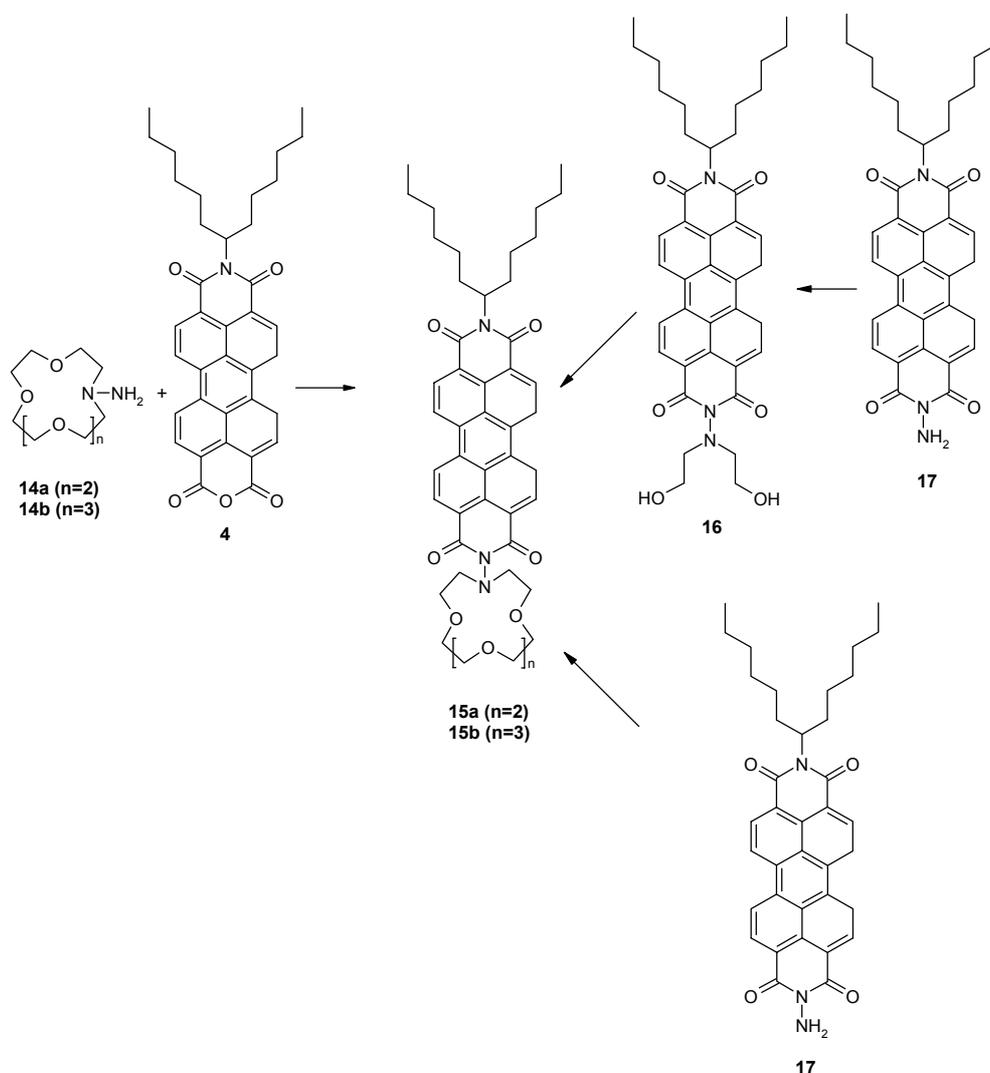


Abbildung 3.38 Synthesestrategien zu Perylenfarbstoffen, die ohne Spacer mit einem Azakronenether verbunden sind

3.10.3.1 Versuche zur Synthese von *N*-Amino-Monoazakronenethern

Die Versuche, literaturunbekannte *N*-Amino-Monoazakronenether auf verschiedenen Wegen darzustellen, scheiterten. Es wurde ein Ringschluß von *N*-Amino-Phthalsäureimid (**18**) ausgehend zum Azakronenether versucht. Ein Ringschluß an der primären Aminofunktion mit dem Oligoethylenglycol-diiodid scheiterte. Man erhielt stets die Ausgangsverbindung wieder.

Ebenso gelang eine Umsetzung der freien Aminogruppe mit der zweifachen Menge 2-Bromethanol nicht, um anschließend den Ringschluß mit einem Oligoethylenglycol-ditosylat durchzuführen. Hier konnte zwar eine einfache Substitution festgestellt werden, jedoch auch nur in geringen Ausbeuten.

3.10.3.2 Versuch zur Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*N*-Monoazakronenetherhydrazid)-9,10-(1-hexylheptylimid)

Als Ausgangsmaterial für den folgenden Ringschluß wurde in einer Imidazolschmelze Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) mit großem Überschuß einer 80-prozentigen Hydraziniumhydrat-Lösung 2 Stunden versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel konnte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-hydrazid (**17**) in hoher Ausbeute als dunkelroter, nahezu nicht fluoreszierender Feststoff gewonnen werden.

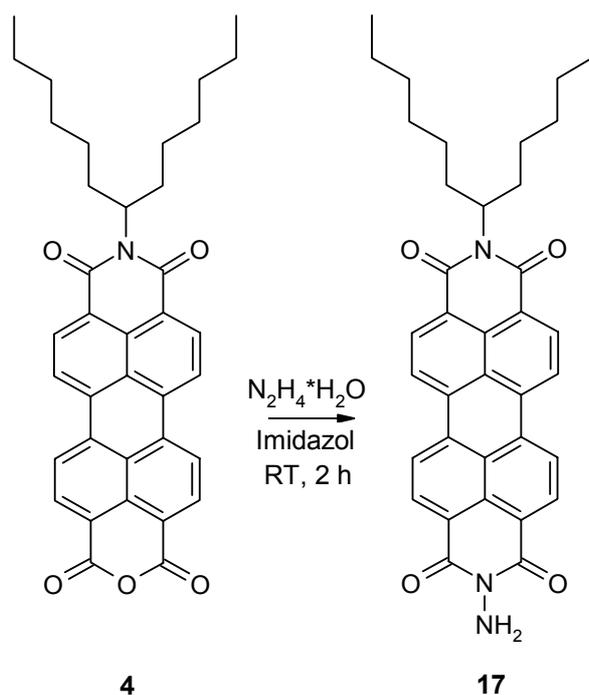


Abbildung 3.39 Synthese von Perylen-3,4,9,10- tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10- hydrazid (17)

Das gewonnene Produkt unterscheidet sich in vielen seiner spektroskopischen Eigenschaften nahezu nicht vom Edukt.

Im **IR-Spektrum** ist lediglich das vorher deutliche Signal bei 1697 cm^{-1} , welches durch die Anhydridfunktion des Edukts hervorgerufen wurde, nicht mehr vorhanden.

Im in DMSO-d_6 aufgenommenen **$^1\text{H NMR-Spektrum}$** ist ein zusätzliches Singulett durch die Aminogruppe bei 5.51 ppm deutlich.

Im **$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$** sind Signale aller Kohlenstoff-Atome der Alkylkette deutlich zu erkennen, die Signale der aromatischen Kohlenstoff-Atome überlagern teilweise. Charakteristisch ist jedoch ein Signal bei 160.2 ppm, welches durch die Carbonylgruppe hervorgerufen wird.

Im **Massenspektrum** ist der Molekülpeak mit einer Intensität von nahezu 10 % erkennbar. Der Fragmentpeak der höchsten Intensität ist wieder bei 390 m/z zu sehen.

Um zu überprüfen, ob es prinzipiell möglich ist, *N*-alkylierte Hydrazide der Perylenfarbstoffe darzustellen, wurde *N,N*-(Dimethyl)-hydrazin (**19**) in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) einkondensiert. Die Reaktion erfolgte wie oben beschrieben mit hohem Überschuß an Hydrazinderivat und in Imidazolschmelze. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte das erwartete Produkt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-((*N,N*-dimethyl)hydrazid) (**20**) als dunkelroter Feststoff erhalten werden. Die Ausbeute war jedoch wesentlich geringer als bei der Einkondensation von unsubstituiertem Hydrazin.

Die erfolgreiche Umsetzung zeigt sich im ¹H NMR-Spektrum mit einem zusätzlichen Singulett bei 3.16 ppm, welches durch die beiden Methylgruppen an der Aminogruppe hervorgerufen wird.

Im ¹³C NMR-Spektrum, in welchem auch die Signale der verzweigten Alkylkette zu sehen sind, tritt ein zusätzliches Signale bei 22.6 ppm auf, welches auch die zusätzlichen Methylgruppen deutlich macht.

Im Massenspektrum ist auch wieder, wenn auch mit geringer Intensität, der Molekülpeak bei 615 m/z zu detektieren.

Im Fluoreszenzspektrum treten die Banden mit Maxima bei 532, 572 nm mit einer sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute von nur 6 % bezogen auf S-13.

An der freien Aminogruppe des Perylen-Hydrazids wurde eine Ringschlußreaktion mit Oligoethylenglycol-diiodiden versucht. Es war jedoch die gewünschte Reaktion auch in großer Verdünnung oder bei längeren Reaktionszeiten nicht feststellbar. Auch eine Variation der Base brachte keine Veränderung. Man gewann stets die Ausgangsverbindung wieder. Es ist zu vermuten, dass die sterische Hinderung hier in direkter Nähe des Perylenkerns zu hoch ist, so daß eine Ringschlußreaktion nicht möglich ist.

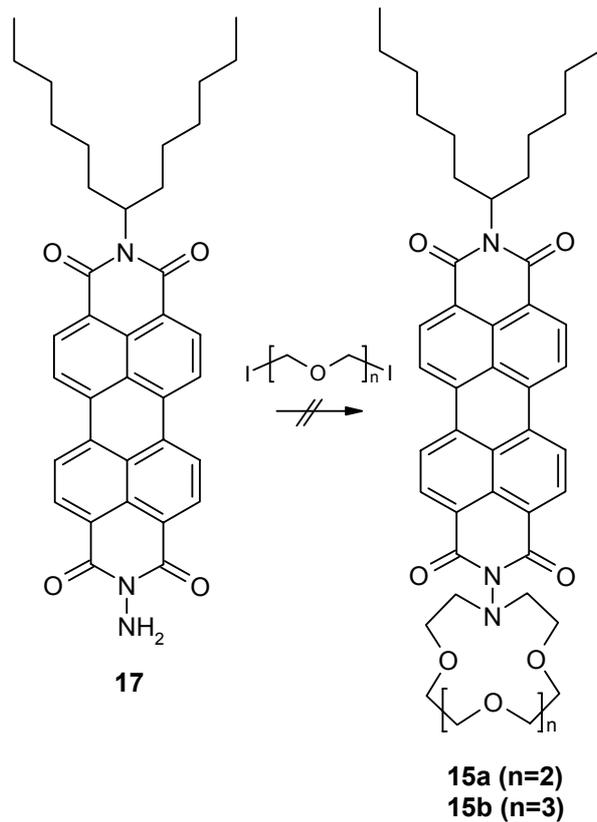


Abbildung 3.40 Versuch zum Ringschluß an der freien Aminogruppe von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-hydrazid (**17**)

Aus dem gleichen Grund scheiterte auch die versuchte Alkylierung des Hydrazids. Eine Einfachalkylierung war zwar sowohl im Massenspektrum als auch im ¹H-NMR-Spektrum festzustellen, eine zweifache Alkylierung mit Bromethanol, wie sie für eine folgende Ringschlußreaktion notwendig wäre, gelang aber nicht.

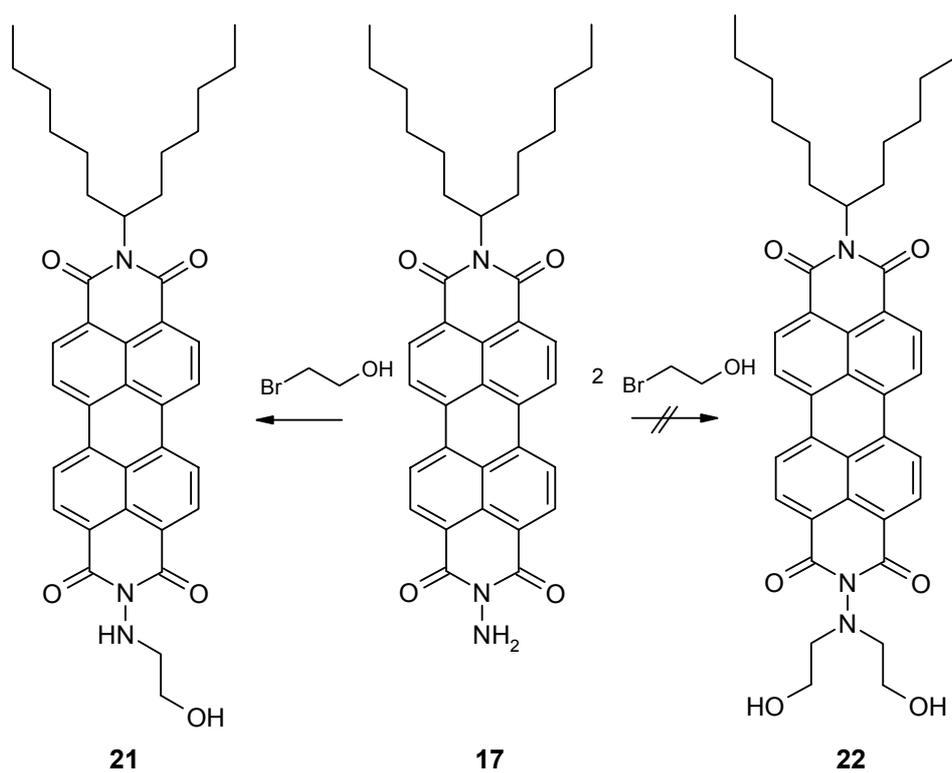
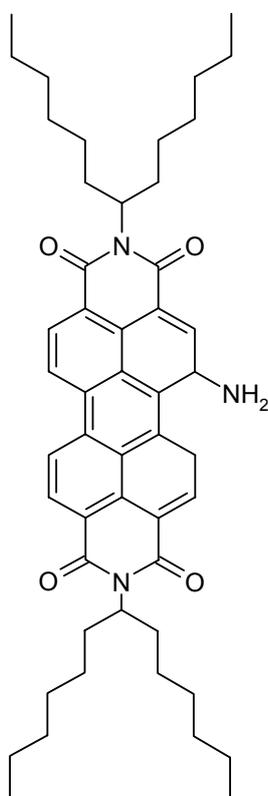


Abbildung 3.41 Versuch der zweifachen Alkylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-hydrazid (17)

3.10.4 Kronenether als Rezeptor direkt am Perylengrundgerüst

Um einen Perylenfarbstoff zu gewinnen, der für Nachweise im nahen Infrarotbereich anwendbar werden würde, wird versucht, einen Azakronenether in der Bay-Region des Perylenkerns anzubringen. Von Farbstoffen dieser Klasse wird eine höhere Detektionsempfindlichkeit erwartet, wodurch die Nachweisgrenze von zu detektierenden Substanzen herabgesetzt werden könnte.^[88,90,91] Beispielsweise 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) (**23**) zeigt durch die Donorwirkung des Aminosubstituenten eine deutlich bathochrome Verschiebung sowohl im UV/Vis-Spektrum als auch im Fluoreszenzspektrum.^[92]



23

Abbildung 3.42 1-Aminoperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**23**)

Hierzu erfolgt zunächst Bromierung des Perylengrundgerüst und anschließende Kopplung eines unsubstituierten Monoazakronenethers an das Bromid.

3.10.4.1 Bromierungsversuche am Perylenkern

Die Bromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) erfolgt in konzentrierter Schwefelsäure. Nur so kann das Bisanhydrid gelöst und anschließend mit Brom umgesetzt werden. Die bromierten Produkte sind, wie das Edukt auch, Pigmente und daher unlöslich, so dass eine zeitgleiche dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion in diesem Fall nicht gelang.

Eine Analytik der Produkte wird aufgrund ihrer Unlöslichkeit erschwert. Sie werden daher erst mit 1-Hexylheptylammin (**24**) in geschmolzenem Imidazol zu löslichen Verbindungen umgesetzt. Hierbei entstehen die kernbromierten Derivate von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) (**3**).

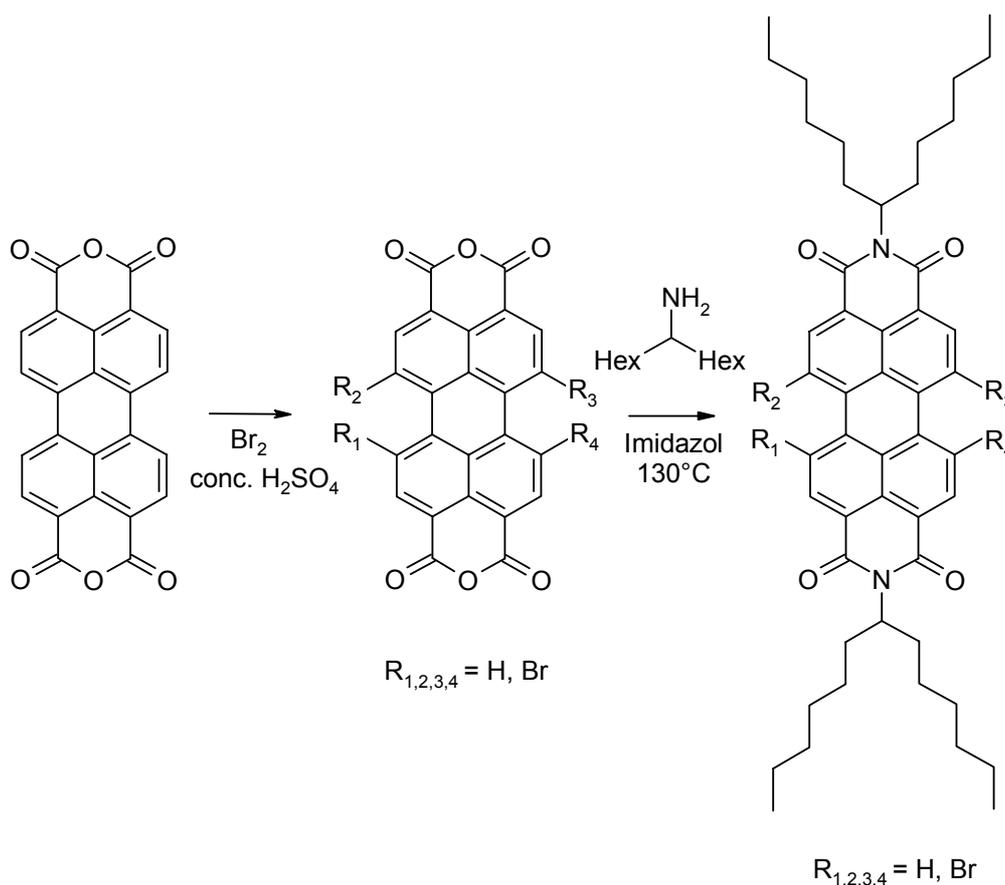


Abbildung 3.43 Versuch der Synthese der selektiv bromierten Derivate von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) (**4**)

Im **Massenspektrum** zeigt sich, dass Mehrfachbromierung stattgefunden hat. Auch im **$^1\text{H NMR}$ -Spektrum** wird deutlich, dass mehrfachbromierte Verbindungen nebeneinander vorliegen. Versuche, die Verbindungen mittels Säulenchromatographie zu trennen, scheiterten auch mit unterschiedlichsten Laufmittelgemischen. Sie hatten unabhängig von Laufmittelgemischen und stationärer Phase immer einen zu ähnlichen R_f -Wert.

Das Produktgemisch wurde mit Monoaza-18-krone-6 (**13b**) umgesetzt, um die grundsätzliche Möglichkeit der Kopplung über diesen Weg zu überprüfen. Es wurden hierzu erneut verschiedene Palladium-Katalysatoren getestet, wobei sich diesmal Palladium(II)-bis-(tri-*o*-tolylphosphin)-chlorid als am besten geeignet herausstellte.

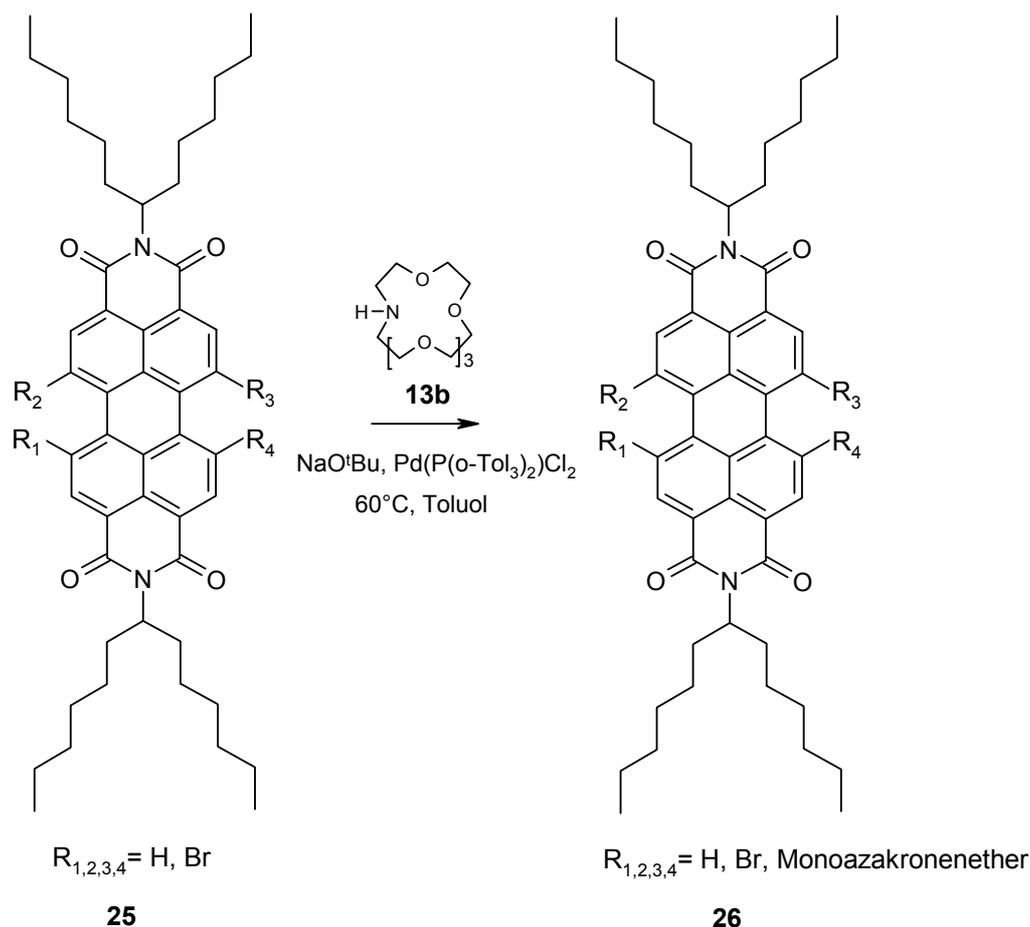


Abbildung 3.44 Versuch der Kopplung der bromierten Derivate von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) (**26**) mit Monoaza-18-krone-(6) (**13b**)

Im **Massenspektrum** des isolierten Materials ist deutlich der Peak zu detektieren, der auf dreifach bromiertes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**4**) deutet, bei dem ein Brom durch den eingesetzten Kronenether substituiert wurde, hinweist. Auch das Zerfallsmuster weist auf vorhandenen Kronenether hin.

Dennoch, das Produkt konnte nicht rein erhalten werden.

3.10.4.2 Kronenether als Rezeptor am erweiterten Perylengrundgerüst

Um das Spektrum der möglichen Farbstoffe auch auf den Bereich von kürzerwellig absorbierenden und fluoreszierenden Farbstoffen zu erweitern, wurde der Kern des Perylengrundgerüsts erweitert.

Zunächst wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) (**4**) in einer mit Maleinsäurebisanhydrid und anschließender Rearomatisierung mit *p*-Chloranil zu Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**28**) umgesetzt. Hierdurch wurde am Kern eine Anhydridfunktion verfügbar gemacht.

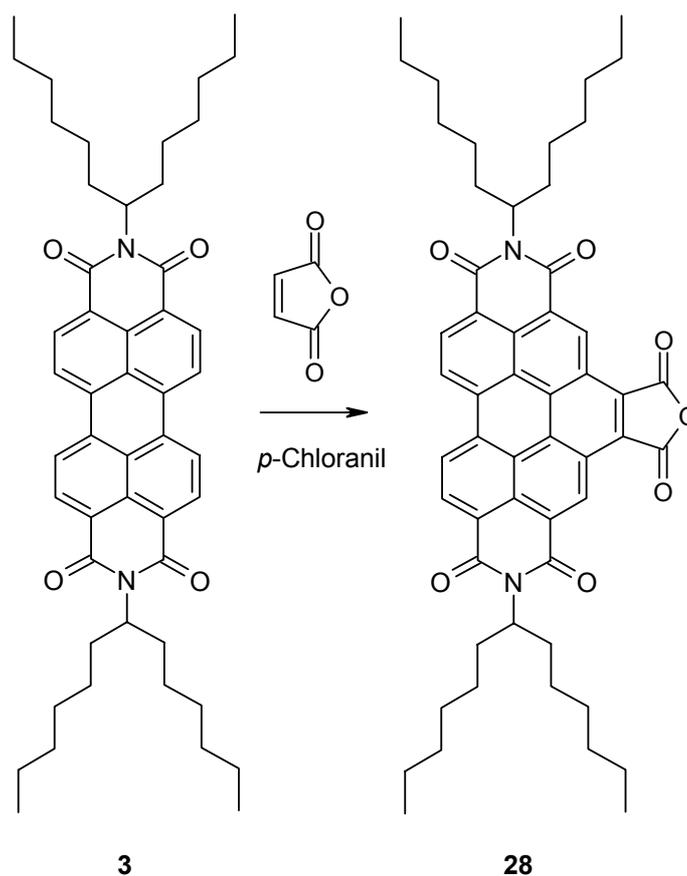


Abbildung 3.45 Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**28**)

Im **UV/Vis-Spektrum** des Reaktionsproduktes sind die Banden im Vergleich zu Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(hexylheptylimid) in den kurzwelligen Bereich nach 413, 438 und 468 nm verschoben.

Im **Fluoreszenzspektrum** treten die Banden bei 478 und 507 nm auf.

Durch die zusätzlichen Carbonylgruppen erscheinen im **IR-Spektrum** zwei Banden bei 1849 und 1777 cm^{-1} .

Das **$^1\text{H NMR}$ -Spektrum** entspricht ziemlich dem des Eduktes, jedoch tritt stark tieffeldverschoben bei 10.32 ppm ein breites Singulett auf, das den beiden einzelnen aromatischen Protonen zugeordnet werden kann. Auch die Signale der restlichen aromatischen Protonen sind stark tieffeldverschoben und ergeben zwei Dubletts bei 9.22 ppm und 9.46 ppm.

In die entstandene Anhydridfunktion wurde in einer Imidazolschmelze bei 130 °C mit Zinkacetat-dihydrat als Zusatz *p*-Bromanilin einkondensiert.

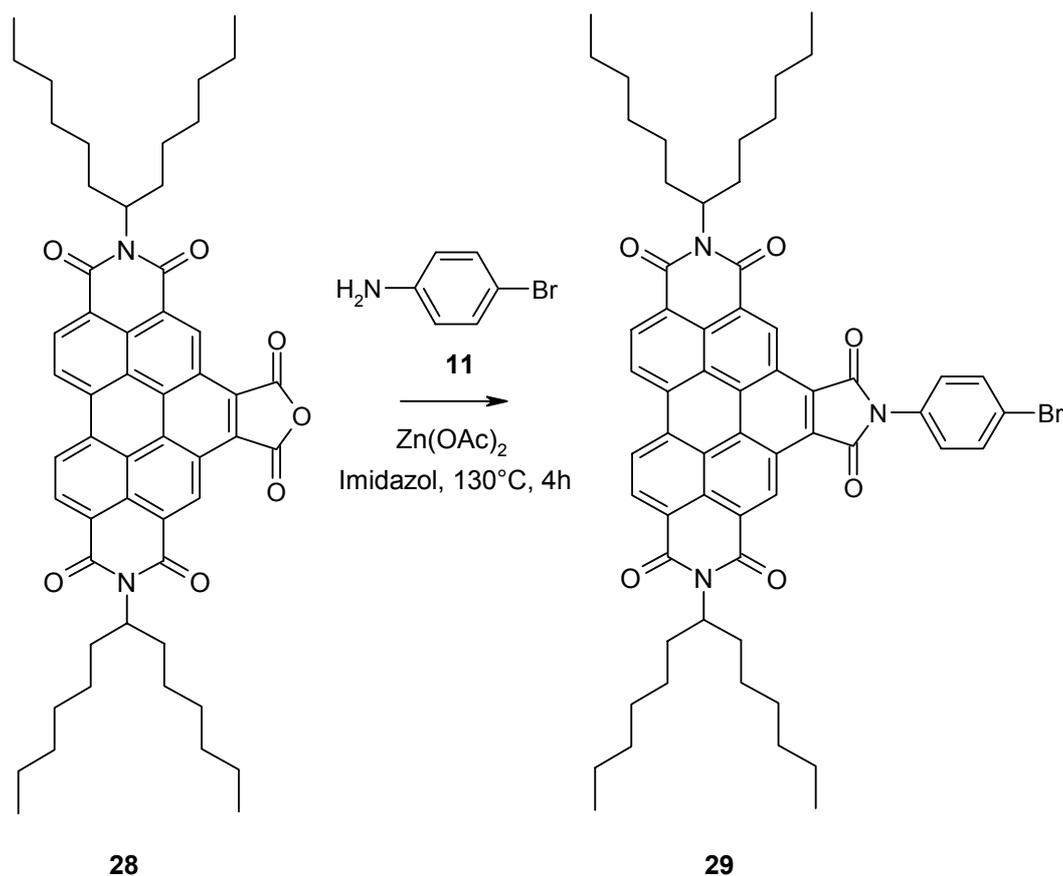


Abbildung 3.46 Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-(*p*-bromphenylimid)-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**29**)

UV/Vis- und **Fluoreszenz-Spektrum** des Produkts unterscheiden sich vom Edukt nicht.

Im **$^1\text{H NMR}$ -Spektrum** jedoch treten durch den zusätzlichen aromatischen Ring zwei Dubletts bei 7.71 ppm und 7.80 ppm auf.

Im **Massenspektrum** kann der Molekülpeak bei $m/z=1003$ gut detektiert werden. Die größte Intensität weist jedoch der Peak bei 639 auf, welcher auf das Produkt nach Abspaltung der beiden Alkylketten hinweist.

Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-(*p*-bromphenylimid)-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**29**) könnte schließlich in einer Kopplungsreaktion mit Palladium-Katalysator und Monoazakronenether umgesetzt werden.

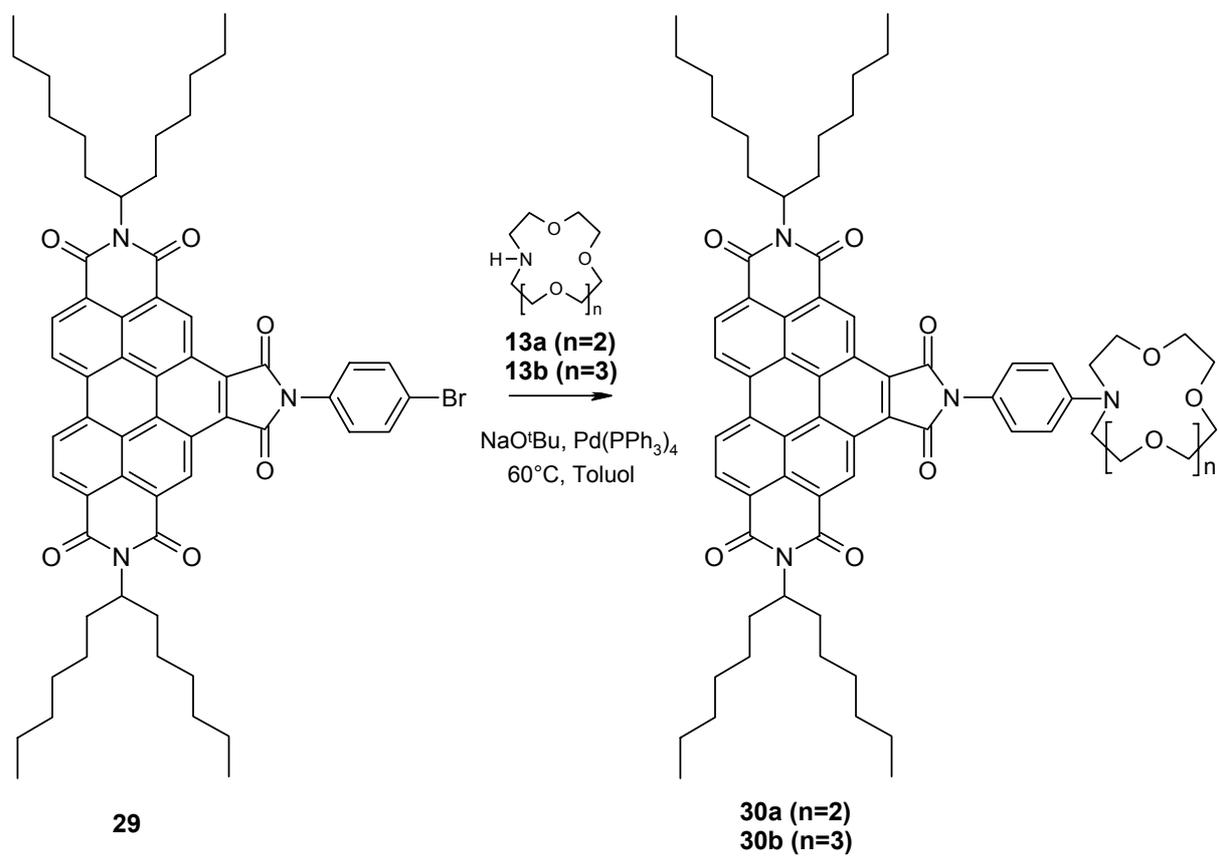


Abbildung 3.47 Versuch der Kopplung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-(*p*-bromphenylimid)-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**29**) mit Monoazakronenethern

3.11 Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-anhydrid mit Malonsäurederivaten

Komplexbildende Perylenderivate, welche Terpyridin als Liganden enthalten sind bereits bekannt. (Würthner, *Macromolecules* 2005) Im Folgenden wurde nun versucht, Malonsäurediesther-Derivate als Komplexbildner in Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (**4**) einzubringen.

Hierzu wurden Amine von Malonsäureestern mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (**4**) umgesetzt.

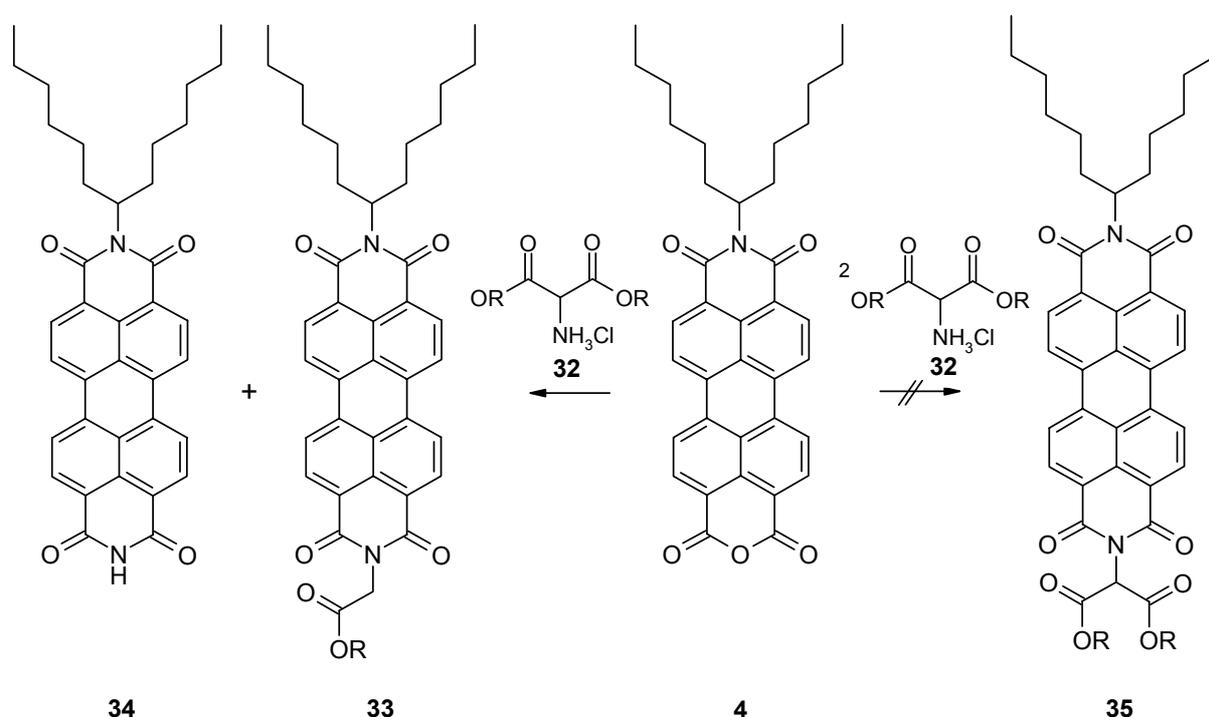


Abbildung 3.48 Umsetzung von (**4**) mit Amino-malonsäureestern

Es wurde hier deutlich, dass bei der Umsetzung mit den Aminen der Malonsäureester keine Umsetzung zum gewünschten Produkt erreicht werden konnte. Es wurde stets in hohen Ausbeuten das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-imid (**34**) erhalten. Bereits Jona (Wolfgang Jona, Diss, LMU 1997) stellte bei der Umsetzung mit verschiedenen elektronenarmen Aminen fest, dass stets das NH-Imid in großer Ausbeute als Hauptprodukt entsteht.

Erst wenn das Bromid der Malonsäureester mit dem NH-Imid umgesetzt wurde, konnte das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute gewonnen werden.

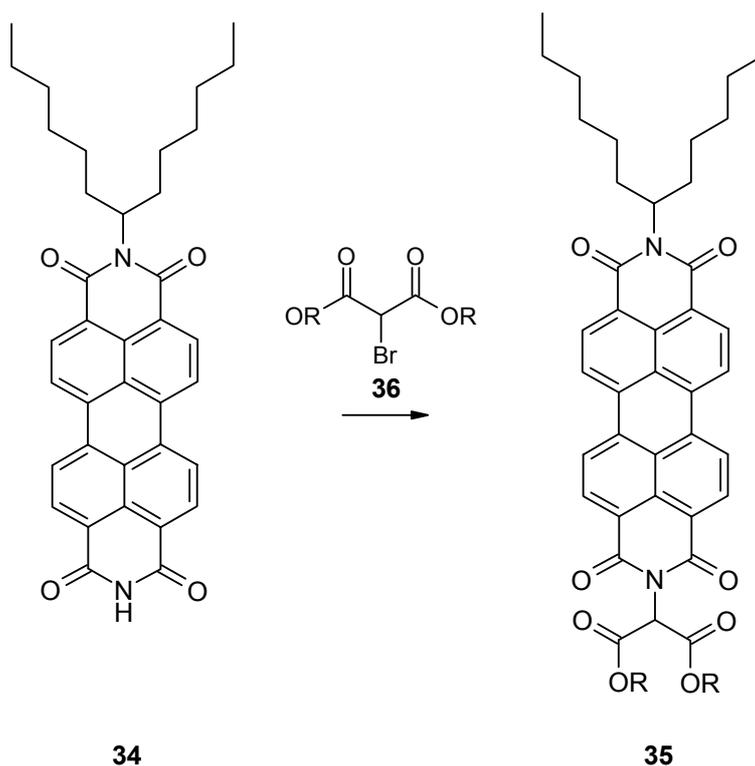


Abbildung 3.49 Umsetzung von (36) mit Brommalonsäureestern

3.11.1 Kombination von Perylenfarbstoffen mit Di(benzo)-18-kronen-6 als Rezeptor

Ein weiterer Versuch, Kronenether an Perylenfarbstoffe kovalent zu binden, gelingt über Di(benzo)kronenether. Farbstoffe wie diese könnten geeignet sein, um als Chemosensoren nach dem Excimer-Prinzip eingesetzt zu werden.

Di(benzo)-18-krone-6 (37) kann mittels Natriumnitrit in Salzsäure nitriert und mit Zinkpulver in Salzsäure reduziert werden.

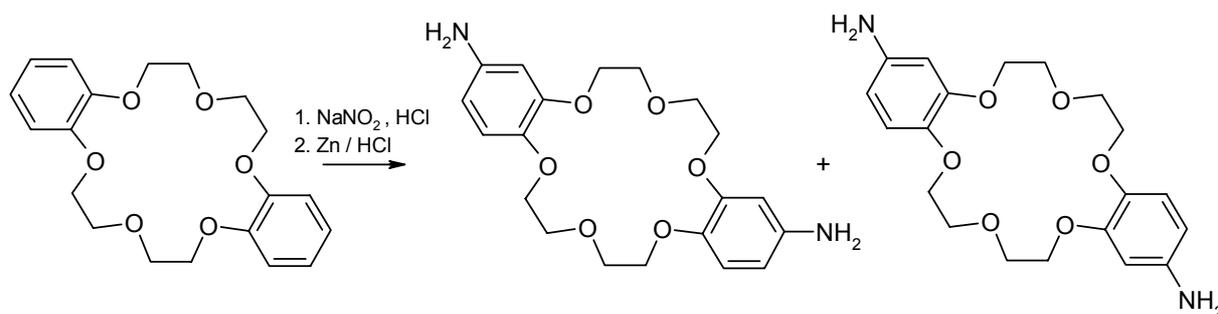


Abbildung 3.50 Funktionalisierung von Di(benzo)18-kronene-6 (37)

Die gewonnene Diamine können durch fraktionierter Umkristalisation aus 2-Methoxyethanol getrennt werden.

Es gelang, mit das *p*-substituierte Diamin in geschmolzenem Imidazol mit Zinkacetat-dihydrat als Zusatz in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) einzukondensieren. Man erhält den über den Di(benzo)kronenether geoppelten Bichromophor als kaum fluoreszierenden tiefroten Feststoff.

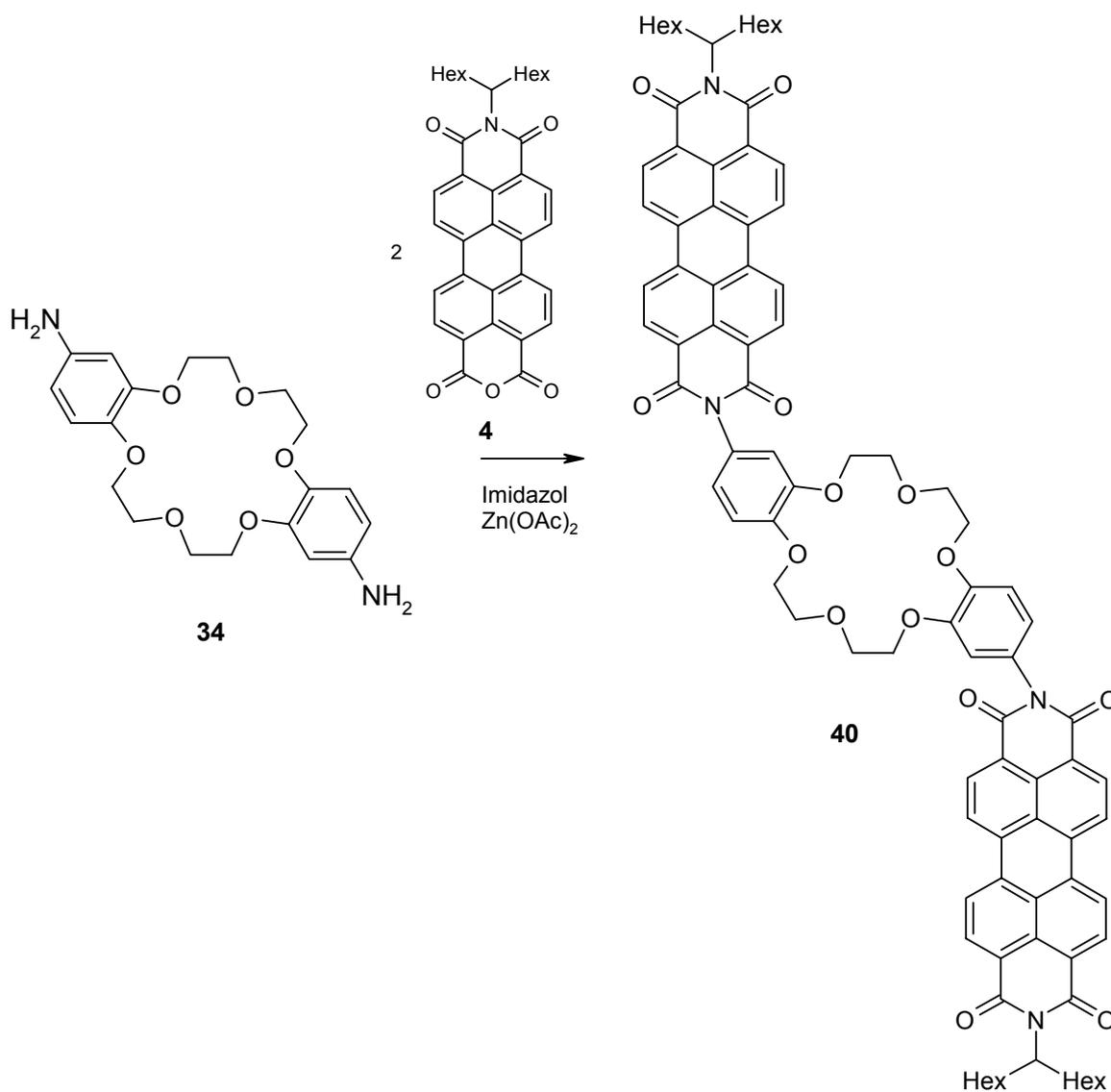


Abbildung 3.501

Einkondensation von Di(*p*-aminobenzo)-18-kronen-6 (**39**) in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**)

Rechnungen machen deutlich, dass bei der Komplexierung von beispielsweise Kalium eine Überlagerung der Perylengrundkörper des Bichromophors durchaus möglich ist. Leider konnten keine Fluoreszenzmessungen mehr unternommen werden, um einen Unterschied bei der Fluoreszenz der komplexierten und unkomplexierten Form festzustellen.

3.12 Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens dargestellter Chromophore in Gegenwart von Pigmentsalzen

Um die Abhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften der dargestellten kronenetherenthaltenden Perylenfarbstoffe in Gegenwart von Pigmentsalzen zu prüfen, werden diese in Chloroform gelöst, mit einem Überschuß der entsprechenden Pigmentsalze zur Absättigung aller möglichen Koordinationsstellen versetzt und Fluoreszenzspektren der Lösungen aufgenommen.

Aufgrund der oben erwähnten PET-Theorie wäre eine starke Zunahme der Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit von gut komplexierbaren Kationen zu erwarten.

Erste Untersuchungen bestätigen qualitativ diese Erwartungen. Tatsächlich zeigt sich bei Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-monoaza-15-krone-5-phenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (**10a**) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-monoaza-18-krone-6-phenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (**10b**) – wie in Abbildung 3.501 bis **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ersichtlich – eine Zunahme der Fluoreszenzintensität bei Zugabe von Kaliumsalzen. Interessanterweise tritt jedoch bei (**10a**) eine stärkere Zunahme der Fluoreszenzintensität ein als bei (**10b**), wobei zweiterer Kalium-Ionen besser komplexiert.

Eine Zugabe von beispielsweise Ammoniumsalzen ergibt keine Änderung bei (**10a**), bei (**10b**) tritt sogar eine Abnahme der Fluoreszenzintensität ein.

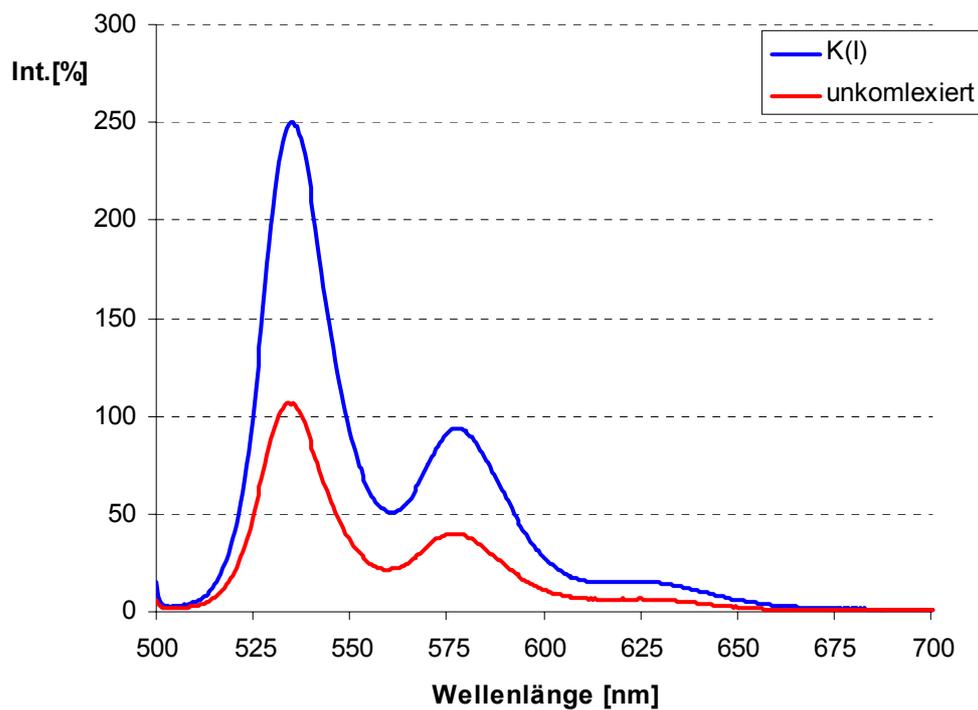


Abbildung 3.51 verstärktes Fluoreszenzverhalten von (10a) bei Anwesenheit von K^+ -Ionen

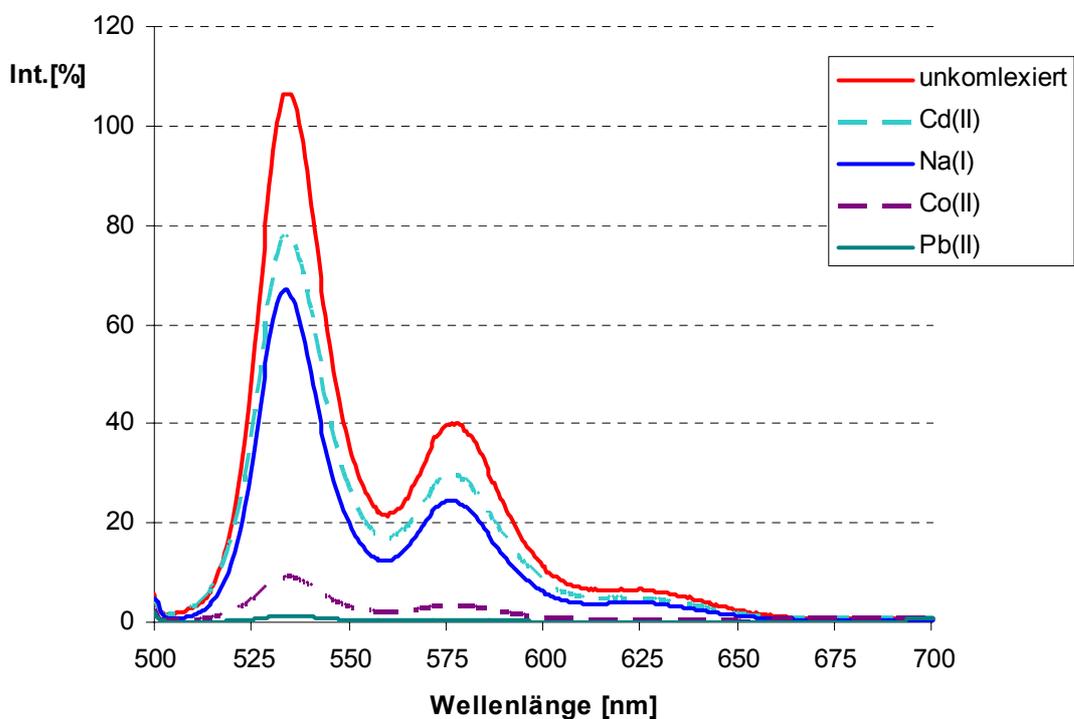


Abbildung 3.52 reduziertes Fluoreszenzverhalten von (10a) bei Anwesenheit verschiedener Kationen

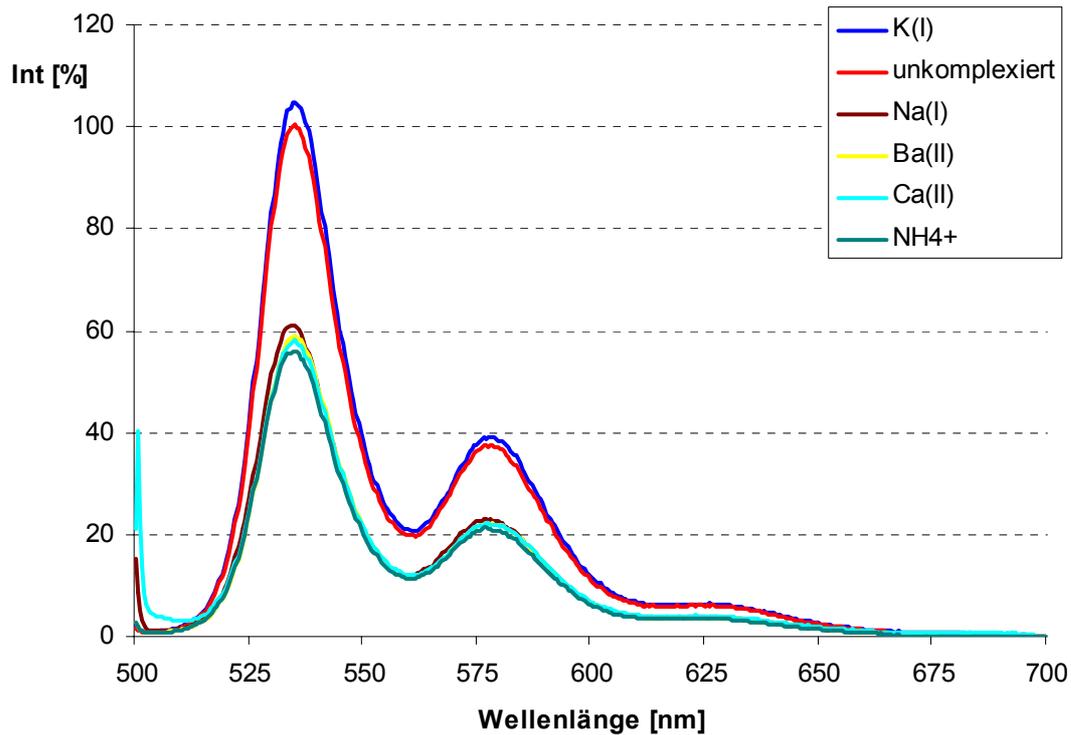


Abbildung 3.53 Fluoreszenzverhalten von (10b) bei Anwesenheit verschiedener Kationen

Eine Zugabe von beispielsweise Ammoniumsalzen ergibt keine Änderung der Fluoreszenzintensität.

Die Fluoreszenzspektren der unkomplexierten Chromophore zeigen auch, daß auf die dargestellten Substanzen die PET-Theorie nicht ohne weiteres anwendbar ist. Zwar zeigen sie eine verringerte Intensität der Fluoreszenz gegenüber S13, sie wird jedoch nicht vollständig gelöscht.

Weitere Untersuchungen müssen die Abhängigkeit der Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von Komplexierungsstärke und Lage der Molekülorbitale zeigen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analytik und Geräte

Kryo-REM	HITACHI S-4004, MPA Bremen
Elektronenbeschleuniger	IPF Dresden, Deutschland: ELV-2 INP Novosibirsk 0 – 25 mA, 0.6 – 1.5 MeV Xi'an Radiation Research Center, China: ELV-8 INP Novosibirsk 2 – 40 mA, 0.8 – 2.5 MeV
γ -Strahler	Co ⁶⁰ -Quelle, Fa. Isotron, Allershausen
GPC	AK Nuyken, TU München
AFM	AK Hiller, TU München
Videoholographie	AK Angewandte Optik, Universität Oldenburg
DTA	Department für Chemie, LMU München
Farbmessungen	Minolta CCD Kamera Kolorimeter; Software: Spectra Magic
FTIR-Spektroskopie	Perkin Elmer Spectrum 1000
NMR-Spektroskopie	Bruker ARX 200 (200 MHz) Bruker ARX 300 (300 MHz) Varian VKX 400 S (400 MHz) Bruker ARX 600 (600 MHz)
Massenspektroskopie	Finnigan MAT95Q Finnigan MAT90
UV/Vis-Spektroskopie	Bruins Instruments Omega 20
Fluoreszenzspektroskopie	Perkin Elmer FS 3000 Perkin Elmer LS 50 B
Fluoreszenzquantenausbeute	Perkin Elmer FS 3000 bezogen auf Standard (100%) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure- 3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)
Schmelzpunktbestimmung	Stuart Scientific SMP 10
Elementaranalytik	Labor für Mikroelementanalysen des Departments Chemie, LMU München

Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben wurden die Chemikalien wie im Fachhandel erhältlich verwendet.

Für Synthesen und Reinigungen wurden Lösungsmittel technischer Qualität verwendet, die gegebenenfalls durch Destillation gereinigt oder auch – wenn erforderlich – nach den jeweils üblichen Methoden getrocknet wurden.

Optische Messungen wurden in Lösungsmitteln spektroskopischer Qualität durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden beschichtete Aluminiumfolien der folgenden Arten verwendet:

- Alugram® SIL G/UV₂₅₄, Fa. Macherey-Nagel (0.20 mm Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄)
- Polygram® Alox N/UV₂₅₄, Fa. Macherey-Nagel (0.20 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenz-Indikator N/UV₂₅₄)

Säulenchromatographie

Es wurden je nach zu chromatographierender Substanzmenge Glassäulen verschiedener Größen verwendet. Als stationäre Phasen dienten:

- Kieselgel 60 (0.063 – 0.200 nm), Fa. Merck
- MN-Aluminiumoxid (Macherey & Nagel, neutral)

Als mobile Phase verwendete halogenierte Lösemittel wurden zuvor destilliert, um vorhandene Stabilisatoren zu entfernen.

4.2 Terrakotta

Die Gruben 1, 2 und 3, in welchen bisher farbig gefasste Terrakottafragmente gefunden werden konnten, trocknen immer weiter aus. Mit der Austrocknung geht auch die Trocknung der sich noch in der Erde befindlichen Fragmente einher. Es ist daher immer schwieriger, Grabungen in diesen Gruben durchzuführen ohne die noch verschütteten Fragmente und deren Farbfassung zu gefährden.

Zudem ist eine Weiterentwicklung der Festigungsmethoden erforderlich, wozu eine größere Menge an Testmaterial benötigt wird. Um nicht immer Originalmaterial zu verwenden, wurden die Parameter der Original-Terrakotta ermittelt und Testmaterial nachgestellt. Hierbei wurden die Parameter soweit wie möglich eingehalten. Spezielles Interesse lag hierbei darin, die sowohl den die Zusammensetzung als auch die Saugfähigkeit des Originals möglichst genau nachzustellen.

4.2.1 Parameter der Original-Terrakotta

Bisher wurden durch UTZ zahlreiche Untersuchungen zur Terrakotta, welche zur Herstellung der Armee verwendet wurde, durchgeführt.^[24] Hierbei wurden folgende Parameter festgestellt:

90 % - 95 % Löss:	30 % Quarz und Gesteinsbruchstücke Korngröße < 0.05 mm
70 %	Tonminerale (Chlorit, Illit, Muskovit, Eisenhydroxide)
5 % - 10 % Komponenten:	Quarz, Gesteinsbruchstücke, Feldspäte Korngröße 0.1 – 1.2 mm mit Schwerpunkt 0.3 mm
Porosität:	28 – 30 %
Rohdichte:	1.90 g/cm ³
Reindichte:	2.68 g/cm ³
w-Wert:	6.43
Brenntemperatur:	800 – 1100 °C

Es wurden auch der Rohton aus Lintong untersucht, aus dem die Terrakotta aller Wahrscheinlichkeit nach hergestellt wurde.

Aus der Untersuchung verschiedener Proben ergaben sich folgende Parameter:

Parameter des Rohtons	
Wassergehalt $w(\%)$	16.82
Glühgewichtsverlust	0
Korndichte	2.736
Fließgrenze $w_L(\%)$	31.80
Ausrollgrenze $w_P(\%)$	19.40
Kalkgehalt (%)	9.74
Tonanteil (%)	12
Max. molekularer Wassergehalt nach Lebedew (%)	14.15

Tabelle 4.1 Parameter des Rohtons^[27]

Die röntgendiffraktometrische Mineralbestimmung ergab eine Zusammensetzung aus Quarz, Illit, Muskovit, Chlorit und Calcit. Es sind folgende Elemente in der Terrakotta enthalten: Na, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn.

Ein wichtiger Parameter bei der Festigung ist die Aufnahme des Festigungsmittels, welches eine wässrige Lösung ist. Ein entscheidender Parameter, den es für die nachgestellte Terrakotta daher einzuhalten gilt, ist die Aufnahmefähigkeit bezüglich Wasser. Hierzu ist es wichtig, sich auf die Werte wie w -Wert und B -Werte zu konzentrieren. Diese wurden nach DIN 52617 bestimmt. Zudem gilt es, die Porosität einzuhalten, welche nach DIN 52106 bestimmt wurde.

4.2.2 Realisierung des Testmaterials und seiner Parameter

Um geeignetes Testmaterial zu erstellen, wurden mit Herrn Hufnagel von der Fachschule für Keramik in Landshut zahlreiche Versuche durchgeführt. Es wurden hierbei mehrere Massen angefertigt und bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt. Der Grundton stammte von der Ziegelei GIMA in Markelkofen bei Landshut, welcher auf unterschiedliche Arten abgemagert wurde.

Versatz	Brenntemperatur		
	800 °C	900 °C	1000 °C
50 % Lehm „GIMA 575 II sekundär“ 50 % Lehm „GIMA 575 II primär“	BD 11	BD 12	BD 13
45 % Lehm „GIMA 575 II sekundär“ 45 % Lehm „GIMA 575 II primär“ 10 % Quarzsand 0,2 – 0,7 mm	BD 21	BD 22	BD 23
45 % Lehm „GIMA 575 II sekundär“ 45 % Lehm „GIMA 575 II primär“ 10 % Kalkspat CaCO ₃	BD 31	BD 32	BD 33
40 % Lehm „GIMA 575 II sekundär“ 40 % Lehm „GIMA 575 II primär“ 10 % Quarzsand 0,2 – 0,7 mm 10 % Kalkspat CaCO ₃	BD 41	BD 42	BD 43

Tabelle 4.2 Zusammensetzung der Proben von HUFNAGEL / Fachschule für Keramik in Landshut:

An diesen Proben (**BD 11 – BD 43**) wurden die Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahme unter Normalbedingungen und unter Vakuum getestet, so dass sich folgende Werte ergaben:

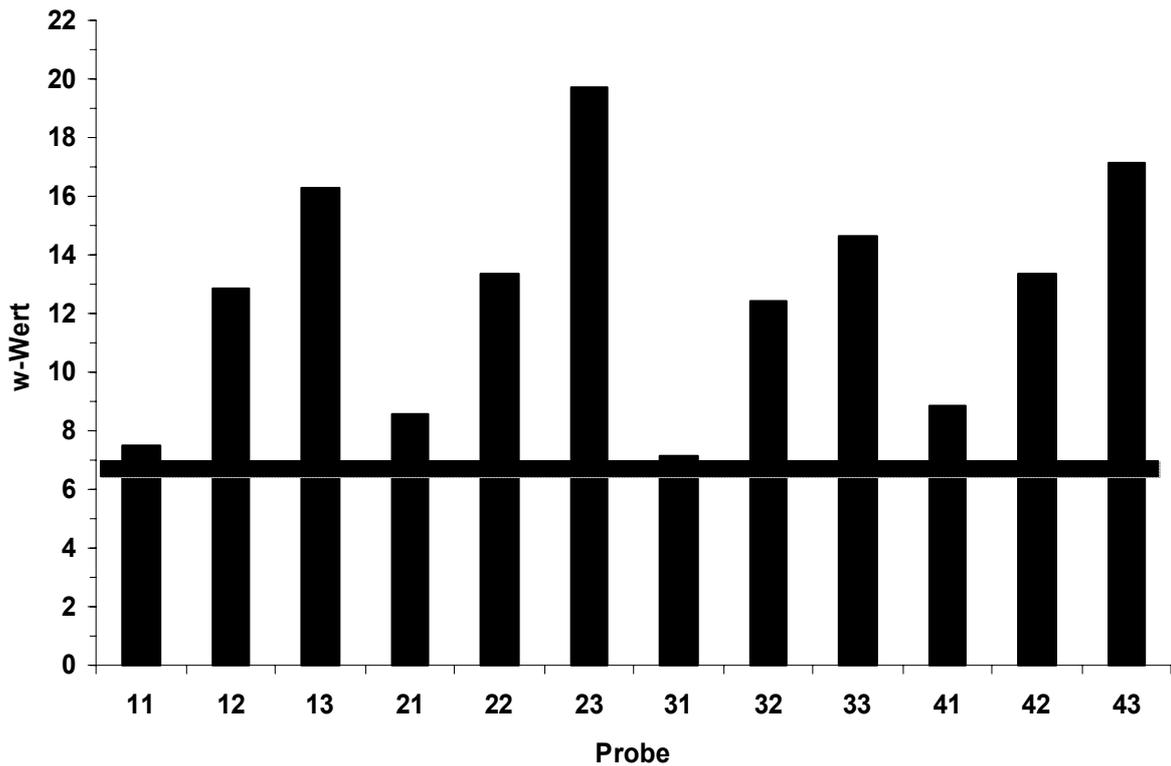


Abbildung 4.1 w-Wert der nachgestellten Terrakottaprobe mit eingezeichnetem Bereich (grau) der Originalwerte

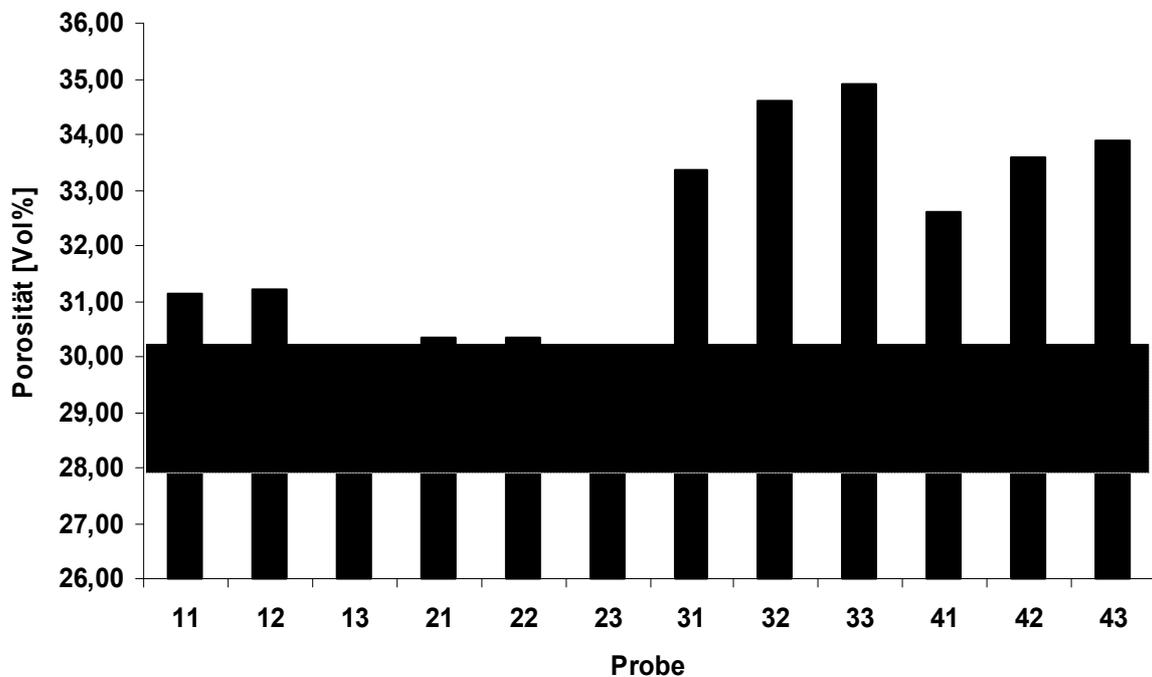


Abbildung 4.2 Porosität der nachgestellten Terrakottaprobe mit eingezeichnetem Bereich (grau) der Originalwerte

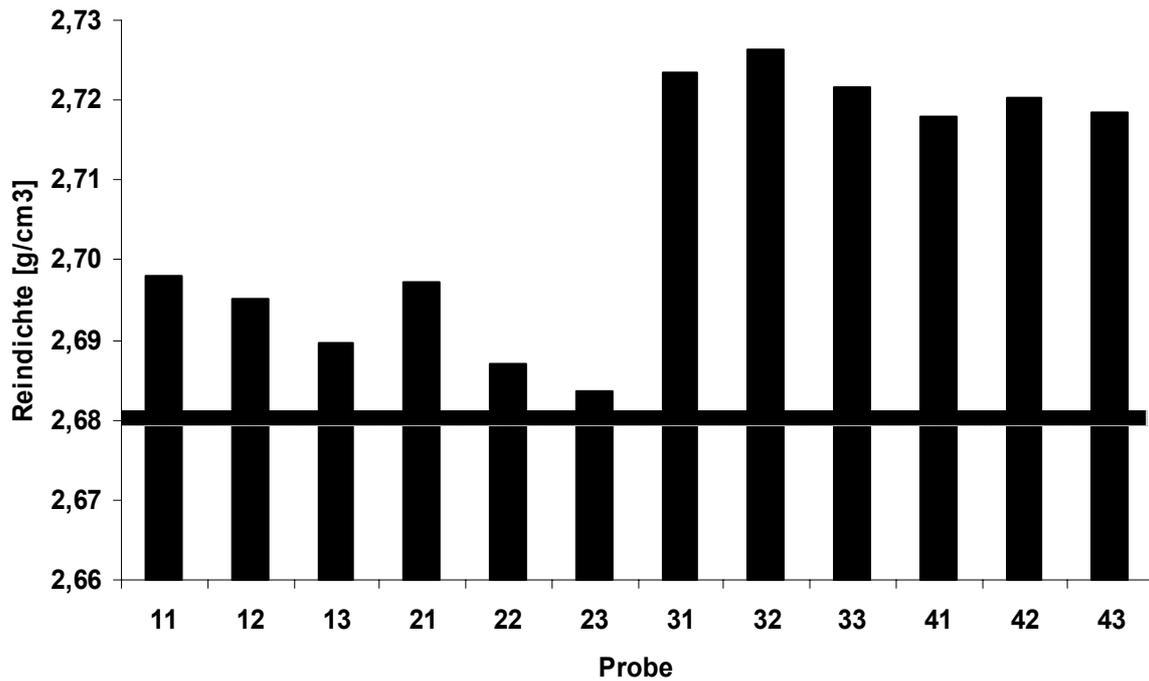


Abbildung 4.3 Reindichte der nachgestellten Terrakottaprobe mit eingezeichnetem Bereich (grau) der Originalwerte

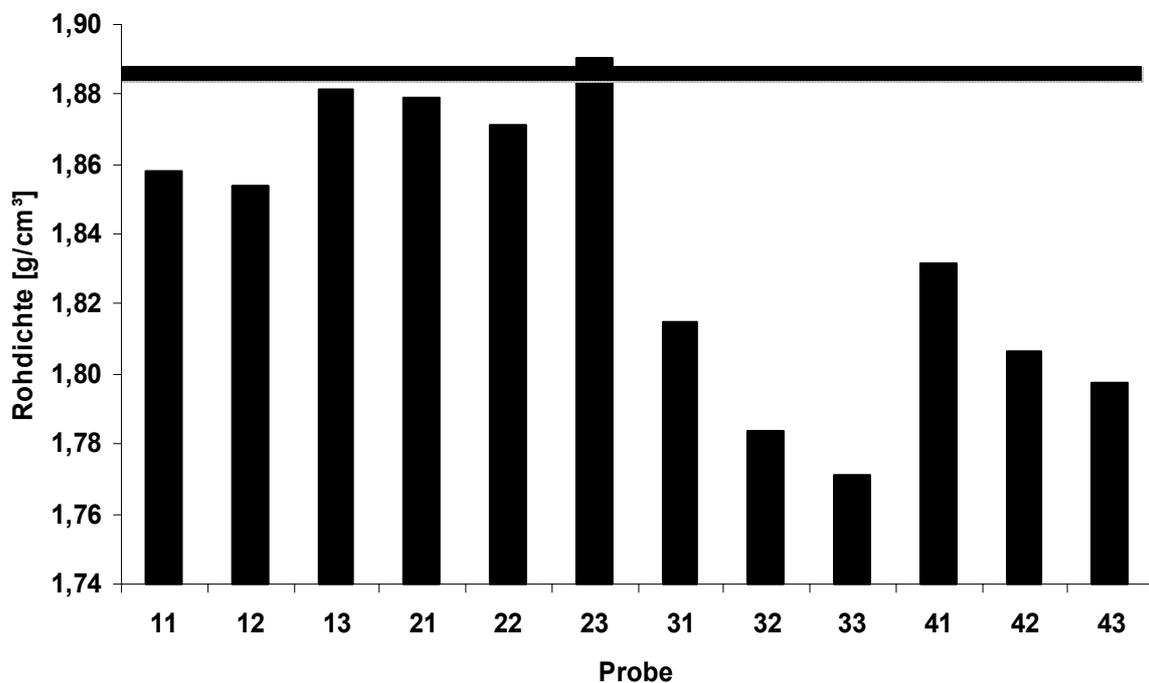


Abbildung 4.4 Rohdichte der nachgestellten Terrakottaprobe mit eingezeichnetem Bereich (grau) der Originalwerte

Aus den oben stehenden Diagrammen (Abbildung 4.1 -Abbildung 4.4) wird deutlich, dass eine Abmagerung des Rohrons mit Calciumcarbonat zu keinem gewünschten Ergebnis führt. Die Reindichte wird im Vergleich zu stark verringert, die Rohdichte zu stark erhöht. Nur eine Abmagerung mit Sand zeigt den gewünschten Effekt und belegt auch in der Struktur des gebrannten Materials die größte Ähnlichkeit gegenüber dem Originalmaterial.

Der w-Wert wird im vorliegenden Fall hauptsächlich durch die Brenntemperatur bestimmt, wobei nur die Materialien mit einer möglichst geringen Brenntemperatur von 800 °C, bei der noch kein Sintervorgang stattgefunden haben kann, einen ähnlichen w-Wert wie das Originalmaterial aufweisen.

Es fällt daher die Wahl auf das Testmaterial **BD 21**, welches für die folgenden Festigungsversuche verwendet wurde.

4.3 Untersuchungen an der Farbfassung

4.3.1 Zustand der Grundierungsschicht

Für Untersuchungen des Zustandes der Original-Grundierung, welche noch auf Fragmenten von Figuren der Terrakottaarmee zu finden ist, wurde eine Lackscholle isoliert. Diese wurde von Erd- und Pigmentresten befreit und mittels Kryo-REM untersucht. Die Untersuchungen wurden an der amtlichen Materialprüfungsanstalt Bremen (MPA Bremen) durchgeführt.



Abbildung 4.5 isolierte Lackscholle



Abbildung 4.6 für Kryo-REM-Untersuchungen präparierte isolierte Lackscholle

Hierzu wurde die Qi-Lackscholle (Abbildung 4.5) mit destilliertem Wasser gut befeuchtet und in die Haltevorrichtung des Kryo-REMs eingespannt. Der Probenhalter mit Probe (Abbildung 4.6) wurde in schmelzendem Stickstoff fixiert, in das Mikroskop eingeschleust und ein frischer Querbruch der Lackscholle hergestellt. Die folgenden Untersuchungen im Kryo-REM erfolgten bei tiefen Temperaturen von ca. -130 °C .

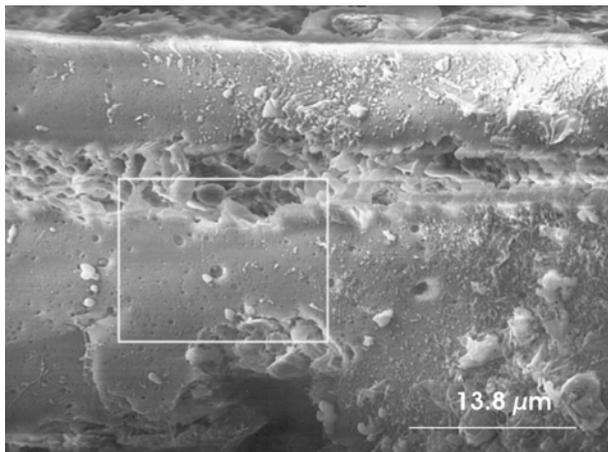


Abbildung 4.7 Kryo-REM-Aufnahme einer befeuchteten isolierten Lackscholle bei -130 °C

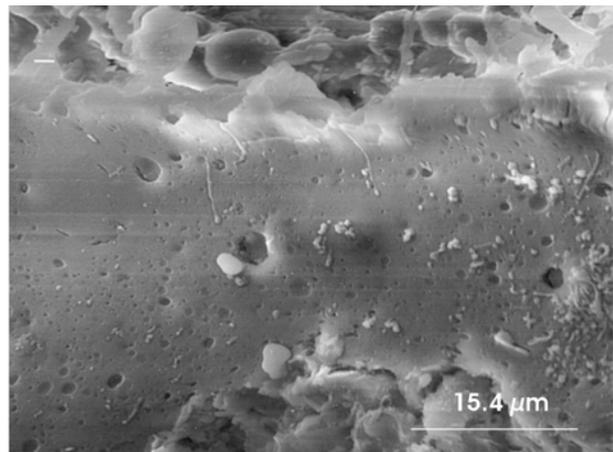


Abbildung 4.8 Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 4.7 zur Darstellung der Porenstruktur

In Abbildung 4.7 ist eine Aufnahme zu sehen, die bei der Untersuchung der isolierten intakten Lackscholle bei -130 °C gemacht wurde. Die Aufnahme zeigt die Lackscholle im Querschnitt. Es ist hier deutlich der zweischichtige Aufbau der Lackgrundierung zu erkennen. Die untere Schicht weist eine Dicke von etwa 25 µm auf, die obere Schicht ist etwa 10 µm dick. Zwischen den beiden Schichten fällt eine Kluft auf, die bei einseitiger Befeuchtung, wie es beispielsweise bei der Festigung der Fall ist, kapillar brechend wirken kann. Die Poren des Lacks sind klar zu erkennen. In der Vergrößerung (Abbildung 4.8) wird deutlich, dass alle Poren mit Wasser gefüllt sind.^[93]

Verdunstet das im Lack enthaltene Wasser, so werden Schrumpfungerscheinungen deutlich. Auch dies konnte sehr gut mittels Kryo-REM-Untersuchungen verfolgt werden, wie die folgenden Aufnahmen (Abbildung 4.9 – Abbildung 4.12) deutlich zeigen.

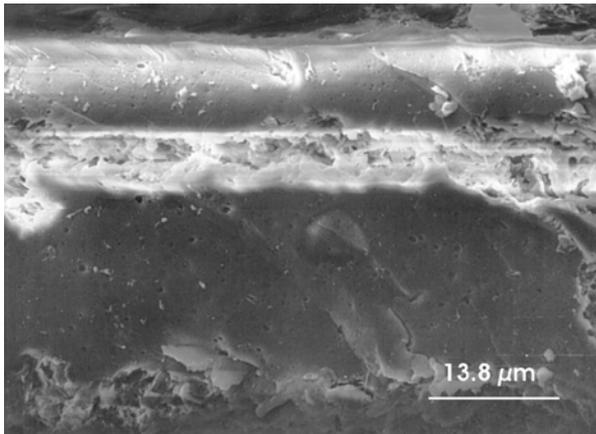


Abbildung 4.9 Cryo-fixierte und auf -130 °C gekühlte Lackscholle [REM-SE]

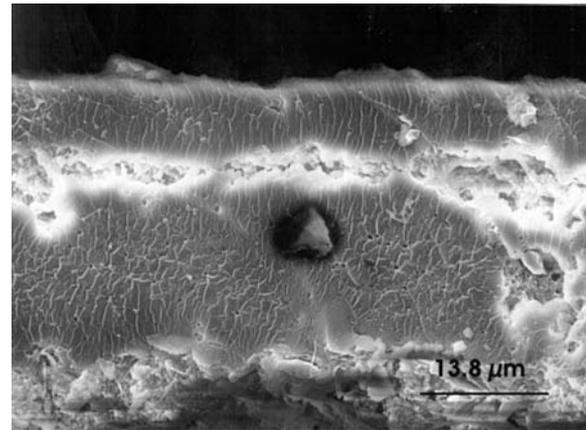


Abbildung 4.10 Die gleiche Stelle wie Abbildung 4.9, aber bei RT im HV [REM-SE]

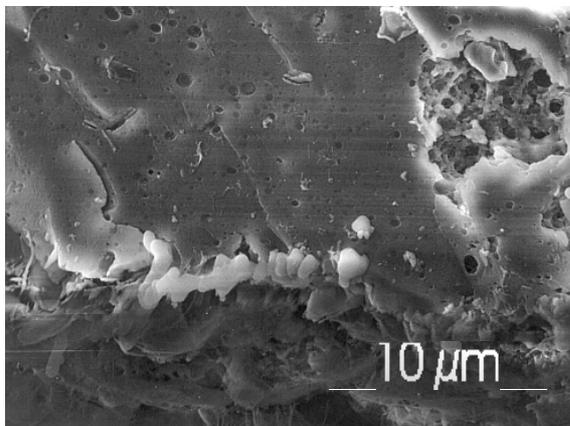


Abbildung 4.11 Vergrößerung aus Abbildung 4.9

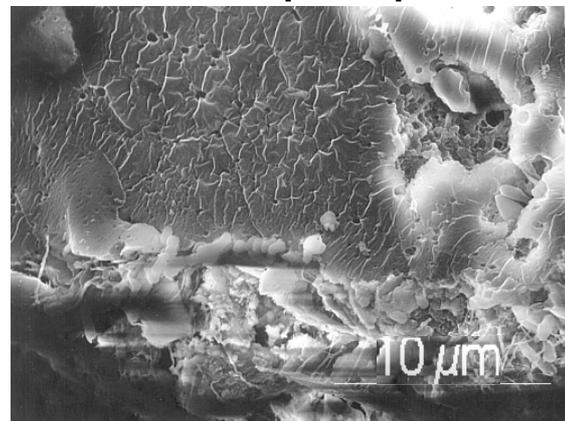


Abbildung 4.12 Vergrößerung aus Abbildung 4.10

Die mit Wasser gesättigte und bei -130 °C schockgefrorene Probe (Abbildung 4.9, bzw. Abbildung 4.10) wurde langsam wieder aufgetaut (Abbildung 4.11, bzw. Abbildung 4.12). Es wird hier die Strukturänderung deutlich, die mit dem Wasserverlust durch das Auftauen einhergeht. In Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 ist die intakte Struktur des Lacks mit wassergesättigten Poren sichtbar; bei Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 hingegen ist das Wasser bereits verdunstet, eine feine Rißstruktur hat sich ausgebildet. Es wird deutlich, dass beide Schichten durch den Wasserverlust beeinflusst werden. Radial zu den vorher mit Wasser gefüllten Poren bilden sich Risse aus. Mit dem Wasserverlust und den sich ausbildenden Rissen geht eine Schrumpfung um 10% parallel und 15% quer zur Oberfläche einher. Zwischen den beiden Schichten existiert eine Grenzfläche, an welcher es zum Bruch kommt.

Aus diesen Untersuchungen wird klar, dass für den Erhalt der Farbfassung der Wasserverlust zu vermeiden ist, bzw. das im Lack enthaltene Wasser durch eine nicht-flüchtige und dadurch die Struktur des Lacks stabilisierende Substanz ersetzt werden muß.

4.3.2 Mikrobiologischer Befall der Farbfassung

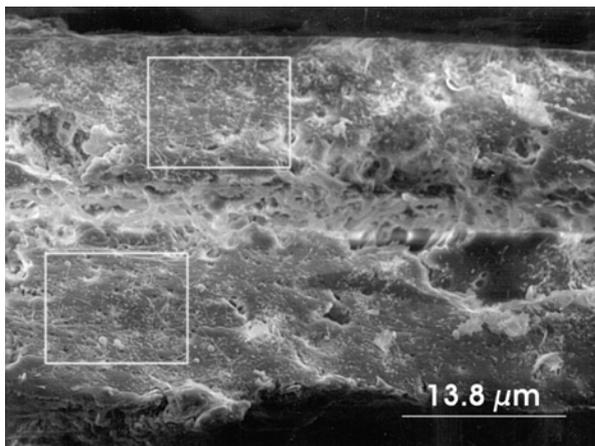


Abbildung 4.13 Querbruch einer Lackscholle mit fadenartigen Strukturen

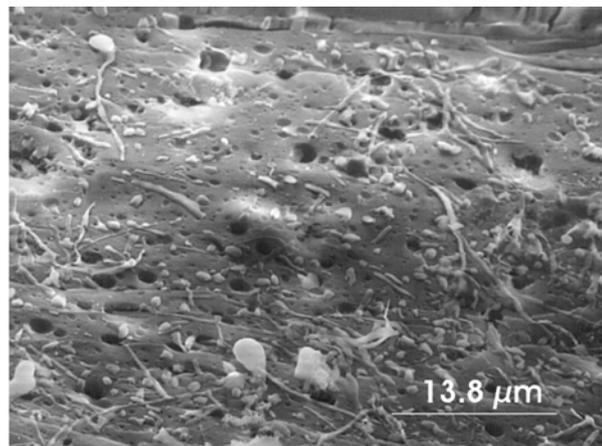


Abbildung 4.14 Vergrößerung von Abbildung 4.13

Bei rasterelektronischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (-130 °C) wurden fadenartige Strukturen deutlich, die beide Schichten des Lacks durchziehen. Im Vergleich zu Aufnahmen von Lackschollen im Jahre 1999 fällt eine deutlich stärkere Kluft zwischen den beiden Lackschichten auf. Diese könnte hervorgerufen worden sein durch den fadenartigen mikrobiologischen Befall. Eine größere Kluft zwischen den beiden Lackschichten bedeutet für die Festigung, dass nicht nur die Grenzschicht zwischen Lack und Terrakotta problematisch ist. Auch ein einseitiges Wiederbefeuchten der Farbfassung, wozu es bei der Festigung mit Festigern jeder Art kommt, wirkt auf die Farbfassung destabilisierend und kann eine deutlichere Trennung der beiden Lackschicht voneinander bedeuten.

Aufgrund der Untersuchungen im Kryo-REM wurde ein kleines Stück der Lackscholle mikrobiologisch untersucht. Zum Nachweis eines potentiell mikrobiologischen Befalls wurde das Probenmaterial im Kontaktagar-Verfahren direkt auf die Nährbodenoberfläche abgedrückt. Dabei kamen folgende Nährmedien zum Einsatz:

- BG11-Mineralagar (Anreicherung von Pilzen und Bakterien mit sehr geringen Nährstoffansprüchen)

- Bunt & Rovaria-Agar (Anreicherung von Bakterien)
- Czapek-Dox-Agar (für filamentöse Pilze)

Die Ansätze wurden 7 Tage bei 25 °C in einem Brutschrank inkubiert. Nach dieser Zeit wurden die angewachsenen Mikroorganismen-Kolonien (koloniebildende Einheiten = KBE) ausgezählt. Pilze wurden taxonomisch, bei ausreichender Fruktifizierung, bis zur Art differenziert. Bakterien wurden mit Hilfe der Durchlichtmikroskopie morphologisch eingeordnet. Die Untersuchungen ergaben die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Ergebnisse:

Probenbezeichnung BG11	Mineralagar	Bunt & Rovaria - Agar	Czapek-Dox - Agar
Lackscholle F010/03	3 KBE Bakterien	2 KBE Aktinomycceten	2 KBE Bakterien, 2 KBE Pilze

Tabelle 4.3 Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen (KBE: kolonienbildende Einheiten)

Insgesamt weist das Probenmaterial einen sehr geringen mikrobiellen Befall auf. Neben einer geringen Anzahl von Bakterien und Aktinomycceten, die als Anzeiger einer bereits fortgeschrittenen Gesteinskorrosion gelten, konnten Schimmelpilze der Gattung *Acremonium (spec.)* und *Aspergillus (versicolor)* nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um weltweit verbreitete Pilzgattungen, die sowohl in der Außen- und Raumluft, als auch auf (Bau-) Materialproben anzutreffen sind. Ein Netzwerk an mikrobiologischen Organismen wie in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 zu erkennen, kann ebenfalls die Tränkbarkeit mit Festigern behindern, zumal es sich dabei um Flüssigkeiten höherer Viskosität als Wasser handelt.

4.3.3 Generelle Anmerkungen zur Festigung

Im Weiteren werden Versuche und Möglichkeiten zur Stabilisierung und Festigung der Farbfassung auf der Terrakotta vorgestellt. Hierzu gilt es eine Vorbemerkung zu machen. Der Lack ist wie oben geschildert mit Wasser gesättigt. Dieses Wasser gilt es durch eine nicht-verdunstende und dadurch die Struktur des Lacks stabilisierende und gleichzeitig festigende Substanz zu ersetzen. Erfahrungen haben gezeigt, dass das nur in Stufen steigender Konzentration vorzunehmen ist. Es werden daher bei jeder Festigungsmethode die Festiger in drei Stufen mit Hilfe von Kompressen in den

das Fragment eingebracht. Jede Tränkungsstufe benötigt 48 Stunden, wobei mit jedem Schritt die Konzentration des Festigers in wässriger Lösung erhöht wird.

4.4 Untersuchungen zur Festigung der Lackschichten

4.4.1 Festigung mittels thermischen Initiatoren

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass eine Festigung durch lineare Polymere zu keinem zufriedenstellendem Ergebnis führt. Es wurde daher die Monomere HEMA und HBMA mit unterschiedlichen Quervernetzern (Dimethacrylaten) versetzt. Verschiedene Radikalstarter wurden getestet.

Festiger:

Bezeichnung	Abkürzung
2-Hydroxyethylmethacrylat	HEMA
4-Hydroxypropylmethacrylat	HPMA
Ethylenglycoldimethacrylat	EGDMA
Triethylenglycoldimethacrylat	TEG-DMA
Poleyethylenglycoldimethacrylat	PEG-DMA

Tabelle 4.4 Verwendete Monomere

Bezeichnung	Abkürzung
Azoisobutyronitril	AIBN
Benzoylperoxid	BPO
Kaliumperoxodisulfat	KPOD

Tabelle 4.5 Verwendete Radikalstarter

Durchführung:

Es wurden Formulierungen von HEMA und HPMA in Kombination mit den unterschiedlichen Quervernetzern in unterschiedlichen Volumenanteilen (1 Gew%, 5 Gew%, 10 Gew%) hergestellt.

- A: Für die Versuche wurden Terrakottaplättchen von ca. 1 cm Dicke mit der jeweiligen Formulierung (80 Gew% in Wasser) getränkt. Ein Teil der Formulierung (80 Gew% in H₂O) wurde mit 5 Gew% von einem der oben angegebenen Initiatoren vorpolymerisiert und anschließend auf die bereits getränkte Terrakotta gegeben.
- B: Gleiche Versuchsführung wie unter A, nur wurden vor der Tränkung auf die Terrakottaplättchen isolierte, wiederbefeuchtete Lackschollen aufgebracht

Unter den gegebenen Bedingungen konnte eine Vorpolymerisation bei Raumtemperatur nicht erzielt werden. Aus diesem Grund wurden die Formulierungen zur Vorpolymerisation auf 75 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur fand eine Polymerisation statt. Nach wenigen Minuten konnte eine Trübung festgestellt werden und die Lösung wurde viskos. Nach 15 Minuten wurde die nun wieder klare, viskose Lösung schnell auf etwa 20 °C gekühlt, in Methanol gelöst und auf die bereits getränkte Terrakotta gegeben.

Als Lösemittel wurde hier aufgrund seiner hohen Polarität Methanol gewählt. In früheren Versuchen wurde aufgrund von Erfahrungen mit dem Bologna-Cocktail *tert*-Butanol gewählt.^[21,45] Es zeigte sich aber bei der Behandlung von wassergesättigtem Lack, dass bei der Behandlung mit in *tert*-Butanol gelösten Prepolymeren leicht Risse im Lack auftreten, was durch die Verwendung von Methanol vermieden werden kann. Zudem hat Methanol einen höheren Dampfdruck, so dass dieser eher verdunstet und das Polymer aushärtet.

Auswertung:

Die aufgetragenen Prepolymere härteten unabhängig von der Menge an Quervernetzer schnell aus. Es wurde jedoch deutlich, dass bei einer größeren Menge an Quervernetzer das Prepolymer wesentlich schlechter eindringt und einen

sehr dicken Film auf der Oberfläche bildet. Durch eine große Menge an Quervernetzer entstehen Prepolymere, welche zu groß und dadurch zu viskos sind, um einzudringen. Ein Film bildet sich jedoch auch bei geringerer Menge an Quervernetzer unabhängig von der Menge an zugesetztem Methanol. Es ist auch festzustellen, dass die Filme mit zunehmendem Anteil an Quervernetzern verspröden, so dass der Anteil an Quervernetzer möglichst gering zu halten ist.

Durch die Verwendung der Quervernetzer konnte im Vergleich zu den Formulierungen ohne Quervernetzern eine Festigung der Lackschollen auf der Terrakotta erreicht werden. Es konnte jedoch nicht vermieden werden, dass der optische Eindruck durch Glanzfilme auf der Oberfläche verändert wurde. Im Gegensatz zu den in Vorversuchen verwendeten Alkylestern der Methacrylsäure zeigt HEMA eine stark verbesserte Adhäsion der Lackschollen auf die Terrakotta. Hieran sind die Hydroxyl-Gruppen wesentlich beteiligt, welche an die polare, hydrophile Terrakotta koordinieren können.

Die Filme von HEMA und HPMA zeigen im Vergleich starke Unterschiede. HEMA bildet glatte Filme, im Gegensatz dazu bleibt HPMA sehr weich, nahezu klebrig. Dieses ist auf die längeren Seitenketten, die im Hydroxypropylester enthalten sind, zurückzuführen.

4.4.2 Festigung mittels Photo-Initiator

Da der Lack empfindlich auf thermische Belastung reagiert, wird versucht, die Polymerisation bei Raumtemperatur durch UV-Bestrahlung zu erreichen. Die Zersetzungstemperatur wird durch die Bestrahlung mit UV-Licht bei AIBN um 50-80 °C herabgesetzt. AIBN soll daher für die folgenden Reaktionen als Initiator eingesetzt werden.^[94]

Festiger:

HEMA und HPMA mit jeweils 5 Gew% TEG-DMA mit AIBN (5 Gew%) versetzt.

Durchführung:

Die erhaltene Reaktionsmischung wird zum einen auf einen gläsernen Objektträger gebracht und unter Schutzgas mittels einer Quecksilber-Mitteldrucklampe mit UV-Licht bestrahlt.

Zum anderen wird die Reaktionsmischung auf eine mit Monomeren gesättigte Terrakotta, auf der sich eine Lackscholle befindet, aufgebracht und unter Schutzgas mit UV-Licht bestrahlt.

Auswertung:

Selbst unter Schutzgas gelang eine Polymerisation erst nach Entgasung der Monomermischung. Auf dem Objektträger konnte dann ein Film erhalten werden. Er ist weich, nahezu klebrig bei der Aushärtung von HPMA. Poly-HEMA zeigt unter diesen Bedingungen gute Eigenschaften, d.h. fest-elastisch. Bei dieser Reaktion zeigt sich die Inhibierung der Radikalpolymerisation durch Sauerstoff als sehr effektiv.

Auf der Terrakotta konnte auch unter Schutzgas weder mit HEMA noch HBMA eine zufriedenstellende Festigung der Lackscholle erreicht werden. Zwar ist eine Festigung auf dem Lack und an Rändern der Lackscholle möglich. Der Lack wird dabei aber von einer glänzenden Polymerschicht überzogen. An der entscheidenden Grenzschicht zwischen Lack und Terrakotta konnte keine Aushärtung, welche zu einer Festigung auf dem Untergrund führen würde, gelingen. Der Lack krümelte bei der geringsten mechanischen Belastung vom Untergrund.

4.4.3 Festigung mittels Bestrahlung mit γ -Strahlung

Festiger:

Formulierungen von HEMA mit Quervernetzern (EG-DMA, TEG-DMA, PEG-DMA) in unterschiedlichem Massenanteil (2 Gew%, 5 Gew%, 10 Gew%, 15 Gew%).

Durchführung:

- A: In Rollrandgläschen (10 mL) wurden jeweils 3 mL einer Festigerformulierung abgefüllt und diese in der γ -Strahlungsanlage der Firma Isotron Deutschland GmbH, Allershausen, 31 h bei einer Dosisrate von 0.7 kGy / h mit einer Gesamtdosis von etwa 22 kGy bestrahlt.
- B: Auf Terrakottaplättchen wurden wiederbefeuchtete originale Lackschollen aufgebracht und mit den Festigern stufenweise getränkt. Um ein Austrocknen des Lacks während der Bestrahlung zu vermeiden, wurden die Proben in Dosen aus Polyethylen bei 100 % rh gegeben. Anschließend wurden sie in der γ -Strahlungsanlage der Firma Isotron Deutschland GmbH, Allershausen, 31 h mit einer Gesamtdosis von etwa 22 kGy bestrahlt.

Auswertung:

Eine Aushärtung von Polymeren ist auf diesem Weg mit den gegebenen Formulierungen möglich. Die reinen Polymerproben in den Rollrandgläschen waren durchgehärtet; Inhibierung durch Sauerstoff fand aufgrund des nur geringen Luftraums, welcher in den Gläschen zur Verfügung stand, kaum statt. Es wurden durchgehärtete, aber gelblich gefärbte Polymere erhalten.

Auch bei den dem Original nachgestellten Proben fand Polymerisation statt. Allerdings waren die Lackschollen in keiner Weise auf der Terrakotta fixiert. Die Terrakotta wurde ebenso wie der Lack vollständig durchgehärtet, eine Fixierung war aber vermutlich aufgrund der durch die Bestrahlung auftretenden Erwärmung auf ca. 30 °C nicht möglich. Temperaturerhöhungen sind für den ungefestigten Lack unbedingt zu vermeiden. Er zeigt hierbei sofort Trocknungserscheinungen und rollt sich vom Untergrund ab.

Bei der γ -Strahlung ist auch die geringe Dosisrate für ein Mißlingen der Festigung entscheidend. Es werden hier nur 0.7 kGy / Stunde übertragen. Dies bedeutet, dass nur eine geringe Anzahl von Radikalen pro Zeiteinheit gebildet wird und auch die Inhibierung der Polymerisation auf der Oberfläche durch Luftsauerstoff effektiv unterbunden wird.

4.4.4 Untersuchungen zur Festigung durch beschleunigte Elektronen

4.4.4.1 Praktische Vorbemerkungen

Bei diesen Versuchen wurde jeweils ein Strahlstrom von 4.2 mA und eine Elektronenenergie von 1 MeV eingestellt, mit der die Elektronen in einem Material mit der Dichte 1 kg/dm^3 eine Eindringtiefe von bis zu 5 mm erreichen können. Die maximale Strahlungsintensität wird dabei in einer Tiefe von 1.6 mm erreicht.

Unter Berücksichtigung der Gauß-Funktion für das Strahlenprofil ergibt sich aus der Integration der Strahlenintensität die benötigte Strahlendosis der zu härtenden Probe. Hierbei ist die aufgenommene Strahlendosis proportional zur Verweilzeit der Probe unter dem Elektronenstrahl.

Sowohl die Anlage in Lintong, China, als auch die Anlage in Dresden, Deutschland, ist für die Festigung von Probenmaterial geeignet. Die Anlage in Dresden ist komfortabel, da man hier ein von außen zu erreichender Transportmechanismus das zu bestrahlende Objekt zum Beschleuniger bringt und dadurch beliebig viele Durchläufe hintereinander gefahren werden können ohne die Anlage zwischendurch ausschalten zu müssen. Die Anlage in Lintong hingegen wurde für die hier erwähnten Versuche speziell umgerüstet. Es muß nach jedem Festigungsversuch die Anlage heruntergefahren werden, um die gefestigten Proben zu entnehmen und neue Proben wieder einzulegen.

4.4.4.2 Auswahl der Monomere

Für die folgenden Versuche kommen Methacrylate zum Einsatz. Acrylate sind zwar reaktiver; die Reaktivität der Methacrylate wird durch die zusätzliche α -ständige Methylgruppe herabgesetzt. Hierdurch sind Poly-Methacrylate aber auch langlebiger als die entsprechenden Poly-Acrylate. Zudem sind Methacrylate wesentlich weniger

giftig und zeigen im polymerisierten Zustand auch weniger geeignete physikalische Eigenschaften für die hier behandelte Festigung.

Festiger:

Für die Festigung wurde die kommerziell erhältliche Formulierung PLEX 6803-1 der Firma Röhm, Darmstadt, verwendet. Diese Formulierung enthält 85 Gew% HEMA und 15 Gew% PEG-DMA 550.

Der Anteil an Festiger in Wasser wurde variiert (10, 20, ... 100 Gew%).

Durchführung:

Der Festiger wurde sowohl auf gläserne Objektträger als auch auf stufenweise getränkte Terrakotta mit wiederbefeuchteter Originallackscholle aufgebracht. Die Proben wurden anschließend in die Bestrahlungsanlage in Dresden gebracht.

Die Proben wurden mit den Einstellungen 1 MeV, 4.0 mA, 60 kGy gefestigt:

Auswertung:

	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Glas	--	--	--	--	+	+	+	+	-	-

-- : keine Filmbildung

-: Filmbildung, aber hart und spröde

+: gute Filmbildung

Tabelle 4.6 Aushärtung von reinem Festiger (Gew% in Wasser)

	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Terrakotta	--	--	--	-	+	+	+	+	---	---
Glas	--	--	--	--	+	+	+	+	---	---

---: Festigung, aber Lack zeigt starke Rißbildung

-- : keine Festigung, Lack ist nicht an Untergrund fixiert

-: schlechte Festigung, Lack ist nur schlecht an Untergrund fixiert

+: gute Festigung

Tabelle 4.7 Aushärtung von Festiger (Gew% in Wasser) mit Lackscholle

Es wird hier deutlich, dass eine Mindestkonzentration an Wasser in der Formulierung notwendig ist, um ein Verspröden des Festigers und eine Rißbildung im Lack zu vermeiden. Die Rißbildung erfolgt zum einen bereits beim Tränken, zum anderen tritt

durch die Polymerisation der Monomere eine starke Volumenänderung ein, die bei 90 Gew% bzw. 100 Gew% Festiger für den Lack nicht mehr auszugleichen ist.

Es wird jedoch auch deutlich, dass eine Härtung der Formulierung unter den gegebenen Bedingungen möglich ist. Auch ist eine Festigung und Fixierung der Lackschollen auf dem Untergrund mit dem getesteten Festiger möglich. Es ist eine Konzentration von mindestens 50 Gew% und maximal 80 Gew% an Festiger in Wasser notwendig um einen Film zu erzeugen. Um auf der sicheren Seite zu bleiben, werden künftige Bestrahlungen mit 80 Gew% Festiger durchgeführt.

4.4.4.3 Festigung von HEMA mit unterschiedlichen Volumenanteilen Quervernetzer

Festiger:

Es wurde HEMA mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Quervernetzern (2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0 Gew%) versetzt. Als Quervernetzer wurden EDMA, TEG-DMA, und PEG-DMA 400 gewählt. Es sollten auch BDMA (Butyldimethacrylat) und HDMA (Hexyldimethacrylat) getestet werden. Diese zeigten aber in wässriger Lösung starke Entmischung, so dass eine Eignung als Festigerzusatz von vornherein ausgeschlossen werden kann. Der Festiger wurde sowohl in rein als auch als 80prozentige wässrige Lösung getestet.

Durchführung:

- A: 2 mL des jeweiligen Festigers wurden in Rollrandgläschen gefüllt und mit 1 MeV, 4 mA, 60 kGy im Elektronenbeschleuniger in Dresden bestrahlt.
- B: 3 mL des jeweiligen Festigers wurden in Petrischalen gefüllt und mit 1 MeV, 4 mA, 60 kGy im Elektronenbeschleuniger in Dresden bestrahlt.

Auswertung:

Die im Rollrandgläschen bestrahlten Proben ergaben alle eine nur leicht viskose Lösung. Die tatsächliche Dosis betrug im Glas, welches eine Höhe von ca. 4 cm aufwies, nur 18 kGy. Dies kommt durch die Streuung der Elektronenstrahlung zustande, so dass ein Großteil der Strahlung durch die Glaswandung abgehalten wird.

Die Festigung in den Petrischalen hingegen zeigten gute Ergebnisse. Die Proben mit mindestens 7.5 Gew% Quervernetzer wiesen alle eine zufriedenstellende Härte auf. Bei einem geringeren Anteil an Quervernetzer lag das Polymer nur hochviskos vor. Bei einem Anteil von 10 Gew% wurde das Polymer bereits zu spröde, es zeigte bereits direkt nach der Bestrahlung Risse auf. Die Proben mit 20 Gew% Wasser zeigen eine größere Elastizität auf als die reinen Festiger, was auf die Wirkung von Wasser als externer Weichmacher zurückzuführen ist.

Dieses Ergebnis war für alle getesteten Quervernetzer sehr ähnlich.

	EG-DMA	TEG-DMA	PEG-DMA
0 %	flüssig	flüssig	flüssig
2.5 %	viskos	viskos	viskos
5 %	hochviskos	hochviskos	hochviskos
7.5 %	elastisch-fest	elastisch-fest	elastisch-fest
10 %	hart	hart	hart
15 %	hart, spröde	hart, spröde	hart, spröde
20 %	sehr hart, spröde	sehr hart, spröde	sehr hart, spröde

Tabelle 4.8 Aushärtung von HEMA mit Quervernetzer

Es bleibt daher festzuhalten, dass 7.5 Gew% an Quervernetzer für eine erfolgreiche Festigung ausreichen.

4.4.4.4 Festigung von HEMA-Formulierungen mit unterschiedlicher Bestrahlungsdosis

Festiger:

HEMA wurde mit 5 Gew% und 7.5 Gew% Quervernetzer (EG-DMA, TEG-DMA, PEG-DMA 400) versetzt. Die Bestrahlungsdosis wurde bei der Festigung variiert (40, 60, 80 bzw. 100 kGy). Die Festiger wurden in 80-prozentiger wässriger Lösung verwendet.

Durchführung

Die Festiger wurden in Petrischalen gefüllt und anschließend in der Bestrahlungsanlage in Dresden bestrahlt (1 MeV, 4.0 mA).

Auswertung

	nur HEMA	HEMA + EG-DMA	HEMA + TEG-DMA	HEMA + PEG-DMA 400
40 kGy	sehr flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
60 kGy	flüssig	hochviskos	hochviskos	hochviskos
80 kGy	viskos	hochviskos	hochviskos	hochviskos
100 kGy	viskos	zäh-fest	zäh-fest	zäh-fest

Tabelle 4.9 Eigenschaften der entstehenden Polymere bei 5 Gew% Quervernetzer

	nur HEMA	HEMA + EG-DMA	HEMA + TEG-DMA	HEMA + PEG-DMA 400
40 kGy	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
60 kGy	flüssig	elastisch-fest	elastisch-fest	elastisch-fest
80 kGy	zähflüssig	hochviskos	hochviskos	hochviskos
100 kGy	zähflüssig	hochviskos	hochviskos	hochviskos

Tabelle 4.10 Eigenschaften der entstehenden Polymere bei 7.5 Gew% Quervernetzer

Bei allen Formulierungen findet durch die Bestrahlung mit höherer Dosis bis zu 60 kGy eine bessere Aushärtung statt. Allerdings wird bereits ab 80 kGy Rauchentwicklung deutlich. Der Energieeintrag ist bei dieser Dosis so hoch, dass neben der Polymerisation auch noch weitere Reaktionen stattfinden; die Proben heizen sich dabei auch stark auf. Durch höhere Bestrahlung ist auch keine bessere Vernetzung gegeben, so daß für weitere Versuche eine Bestrahlungsdosis von 60 kGy gewählt wird.

HEMA ohne sonstigen Zusatz bleibt bei jeder Bestrahlungsdosis nur viskos. Für eine Festigung bleibt ein Quervernetzer daher unerlässlich.

Für eine Bestrahlung bei 60 kGy wird daher ein Zusatz von mind. 7.5% Quervernetzer angestrebt.

4.4.4.5 Festigung von HEMA mit unterschiedlichen Quervernetzern in unterschiedlichen Volumenanteilen

Festiger

HEMA wurde mit unterschiedlichem Volumenanteil an Quervernetzer (EG-DMA, TEG-DMA, PEG-DMA 400) versetzt. Die Festiger wurden in 80prozentiger wässriger Lösung bestrahlt (1 MeV, 4 mA, 60 kGy).

Durchführung

Die Festiger wurden in Petrischalen gebracht und anschließend in der Bestrahlungsanlage in Dresden bestrahlt (1 MeV, 4.0 mA, 60 kGy). Um eine Aussage bezüglich des Anteils an gebildetem quervernetztem Polymer treffen zu könne, wurden die Proben nach der Bestrahlung dreimal durch Lösen in Methanol und anschließendes Ausfällen mit Methanol gereinigt und ausgewogen. Durch das Ausfällen erreicht man eine Trennung des quervernetzten Polymers von unumgesetztem Monomer, löslichen Oligomeren und linearem Polymer. Die Glasübergangstemperatur der gereinigten Polymere wurde mittels DTA mit einer Aufheizrate von 10 °C / min bestimmt. Es wurden jeweils zwei Aufheizraten aufgenommen.

Auswertung

Die gereinigten Polymere sind harte Feststoffe, die auch nahezu nicht quellen. Die gebildete Menge ist unabhängig von der Art des Quervernetzers. Aus Abbildung 3.18 wird deutlich, dass nur die Menge des zugesetzten Quervernetzers eine Rolle spielt, nicht aber der Spacer zwischen den beiden Acrylatgruppen des jeweiligen Quervernetzers. Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Acrylaten deutlich höher ist als die Reaktivität von Methacrylaten. Dieses kann man auf die zusätzliche Methylgruppe in α -Position zur Doppelbindung zurückführen, die stabilisierend auf die Doppelbindung wirkt. Die Esterseitenkette hingegen scheint keinen Einfluß auf eine Steigerung der Reaktivität des Methacrylats auszuüben.

Poly-HEMA zeigt wie andere lineare Polymere auch eine Glasktemperatur t_g auf. Diese ist eindeutig abhängig von dem Wassergehalt des Polymers. Wasser wirkt

hier als externer Weichmacher, so daß t_G mit zunehmendem Wasseranteil von 55 °C (0 Gew% H₂O) auf 20 °C (25°Gew% H₂O) sinkt.^[59] Die Glasatemperatur t_g hängt stark von der Kettenbeweglichkeit der Moleküle ab und nimmt mit abnehmender Beweglichkeit immer weiter zu.^[95] So wird durch ansteigenden Anteil an Quervernetzer die Beweglichkeit der Moleküle immer weiter eingeschränkt, bis schließlich keine t_g mehr festzustellen ist.

Bei der Überprüfung mittels DTA konnte bei den durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen erhaltenen Polymeren im Temperaturbereich von -50 °C bis 220 °C keine Glasübergangstemperatur festgestellt werden. Es handelt sich bei den erzeugten Polymeren eindeutig um Thermodule, die sich dadurch auszeichnen, dass sie keinen Glasübergangspunkt besitzen. Ein solches Material wurde angestrebt, da dieses weder quillt noch kriecht. Poly-HEMA bleibt aber für Wasser durchlässig.

4.5 Strahlungsbelastung für die Pigmente

Wie bereits in Kapitel 3.3.4 besprochen, finden auf der Farbfassung verschiedenste Pigmente ihre Anwendung. Es wird daher untersucht, ob sich durch die Bestrahlung die Pigmente verändern. Dies gilt es im Sinne der Konservierung unbedingt zu vermeiden.

Materialien

Es wurden die Pigmente Azurit, Malachit, Zinnober, Ocker, Bleiweiß, Aragonit und Hämatit, welche am häufigsten bei der Terrakottaarmee auftreten, bei unterschiedlichen Bedingungen (1 MeV, 4.0 mA, 90 / 100 / 200 / 400 kGy) im Xi'an Radiation Center bestrahlt.

Durchführung

Zunächst wurde Terrakotta mit Gummen abgesperrt, um ein tiefes Eindringen der Pigmente in die Terrakotta zu vermeiden. Auf die abgesperrte Fläche wurden die mit einem Bindemittel, Pfirsichgummi, angeriebenen Pigmente aufgebracht. Anschließend wurde mit 80-prozentiger PLEX 6803-1 Lösung getränkt und die getränkten Proben mit unterschiedlicher Dosis bestrahlt.

Mögliche Veränderungen wurden mittels Farbmessungen an einem Kolorimeter untersucht.

Auswertung

Eine mögliche Veränderung der Farbigkeit könnte durch reversible Ionengitterdefekte oder irreversible, chemische Umwandlung stattfinden. Der erste optische Eindruck läßt keine Veränderungen der Farbigkeit erkennen.

Es wurden mittels eines Kolorimeters Farbmessungen aufgenommen, wobei keinerlei Farbveränderungen festgestellt werden konnte.

Eine chemische Veränderung wäre bei Bleiweiß durch thermisch angeregte Umwandlungen denkbar: über Decarboxylierung entsteht $\text{Pb}(\text{OH})_2$, über thermisch angeregte Dehydratisierung gelangt man zu PbO . PbO kann in zwei Modifikationen

auftreten, welche rot und gelb sind, so daß hierdurch Farbveränderungen hervorgerufen werden würden. Diese Reaktionen finden allerdings erst bei 220 °C bzw. 150 °C statt.^[96,97,98] Auch konnte eine solche Farbveränderung nicht nachgewiesen werden.

Es konnte allerdings eine Farbvertiefung durch die Behandlung dokumentiert werden. Mit zunehmender Bestrahlungsdosis nimmt auch die Farbvertiefung zu.

Die Farbvertiefung kann in den Reflexionsspektren gut durch eine Abnahme der Reflexionsintensität nachvollzogen werden, wie hier an Bleiweiß, Malachit, Azurit und Zinnober gezeigt wird.

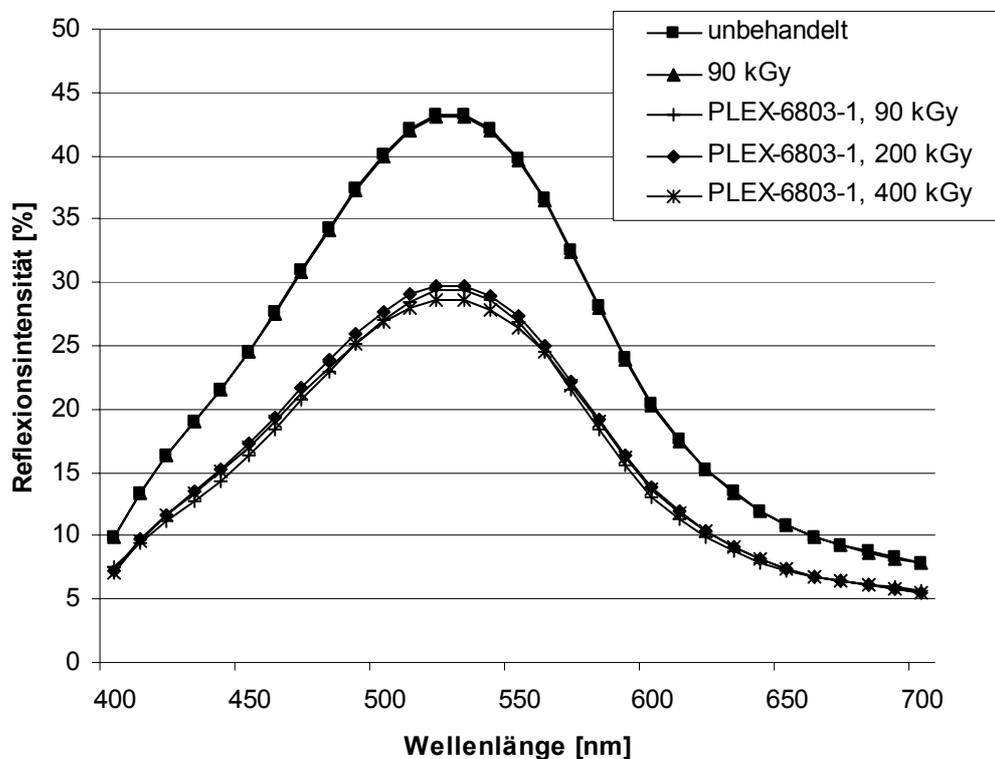


Abbildung 4.15

Reflexionsspektrum von Malachit bei unterschiedlicher Behandlung

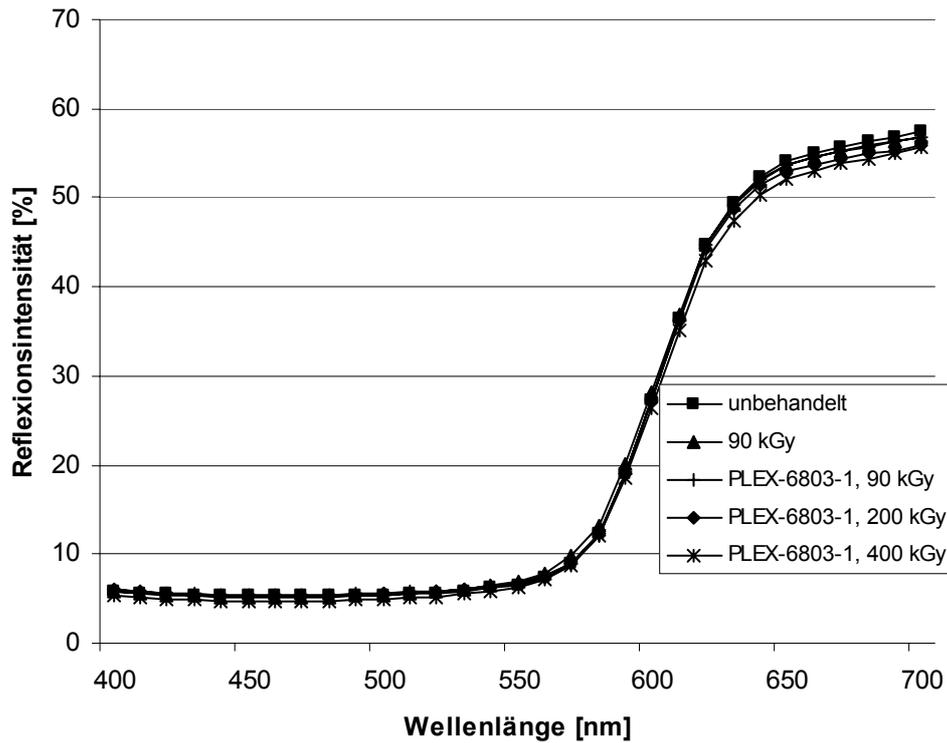


Abbildung 4.16 Reflexionsspektrum von Zinnober bei unterschiedlicher Behandlung

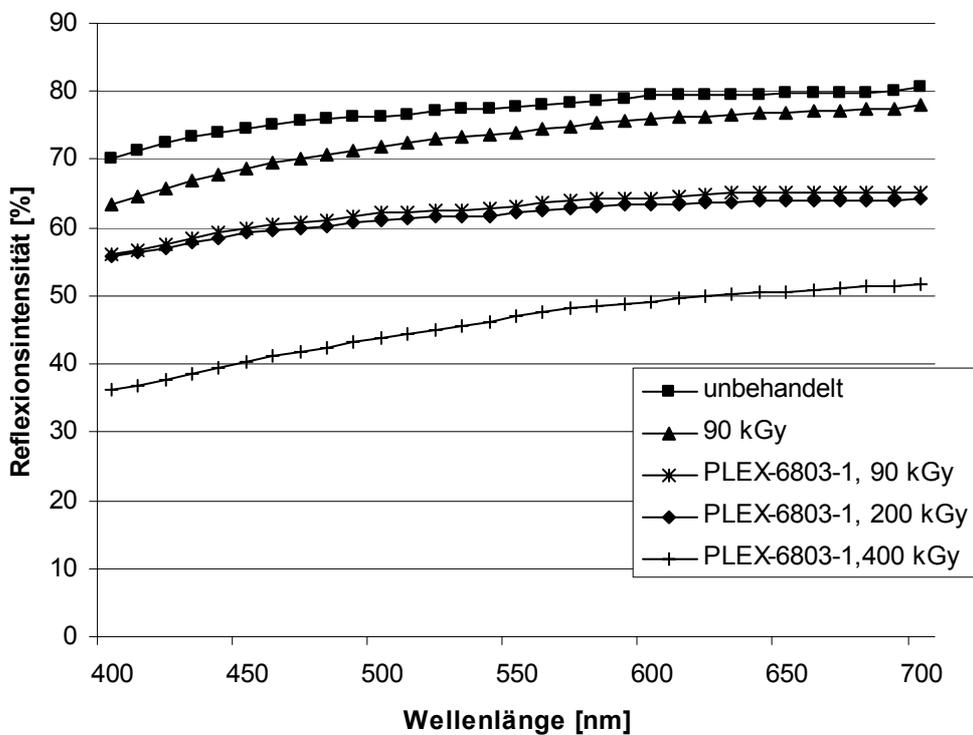


Abbildung 4.17 Reflexionsspektrum von Bleiweiß bei unterschiedlicher Behandlung

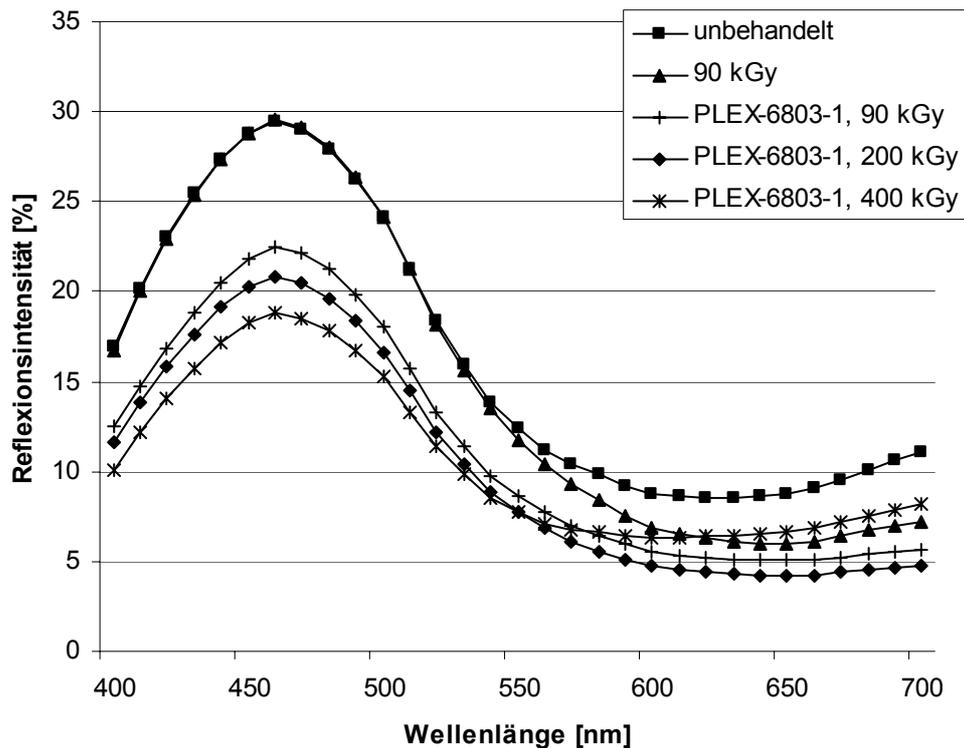


Abbildung 4.18 Reflexionsspektrum von Azurit bei unterschiedlicher Behandlung

Die Reflexionsspektren der Proben, welche ohne Festiger bestrahlt wurden, gleichen nahezu dem der Referenzproben. Lediglich bei Bleiweiß kann eine leichte Verdunklung festgestellt werden, welche aber nicht auf die Zersetzungsreaktionen, welche oben erläutert wurden, zurückgeführt werden kann. Weder eine Gelb- noch eine Rotfärbung kann festgestellt werden.

Ansonsten fällt auf, dass mit zunehmend stärkerer Bestrahlung auch die Verdunklung aller Proben zunimmt. Diese Veränderung muß daher unabhängig vom Pigment sein. Sie ist auf die Folgen der Bestrahlung des Monomers zurückzuführen.

4.6 Bewertung der Festigung mittels Bestrahlung von Monomeren

4.6.1 AFM-Untersuchungen

Ergebnisse

Im Folgenden werden AFM-Aufnahmen gezeigt, bei denen im linken Bild die Topologie der Oberfläche eines Probenausschnitts dargestellt wird. Im rechten Bild findet man eine graphische Darstellung der relativen Härte der Oberfläche des exakt gleichen Probenausschnittes. Bei der Darstellung der Topologie entspricht eine dunklere Farbe einer tieferen Position, wohingegen die Farbe in der Darstellung der relativen Härte eine etwas aussagt über die relative Härte – um so dunkler umso härter.

In der unten stehenden Abbildung 4.19 handelt es sich um eine auf Terrakotta befindliche Lackscholle, welche mit 80-prozentiger PLEX-Lösung gefestigt wurde. Man kann deutlich eine Art „Fetzenbildung“ in der rechten Darstellung erkennen. Während man in verschiedenen Gebieten eine doch ziemlich einheitliche Höhenverteilung hat (gleiche Farbgebung im linken Bild), zeigt sich im Härteprofil (rechtes Bild) doch ein sehr inhomogenes Verhalten. Dies deutet auf eine inhomogene Filmbildung hin, eventuell sogar Phasenseparierung. Es ist auch möglich, dass sich überschüssiger Verfestiger auf der Oberfläche abgeschieden und dort verfestigt hat.

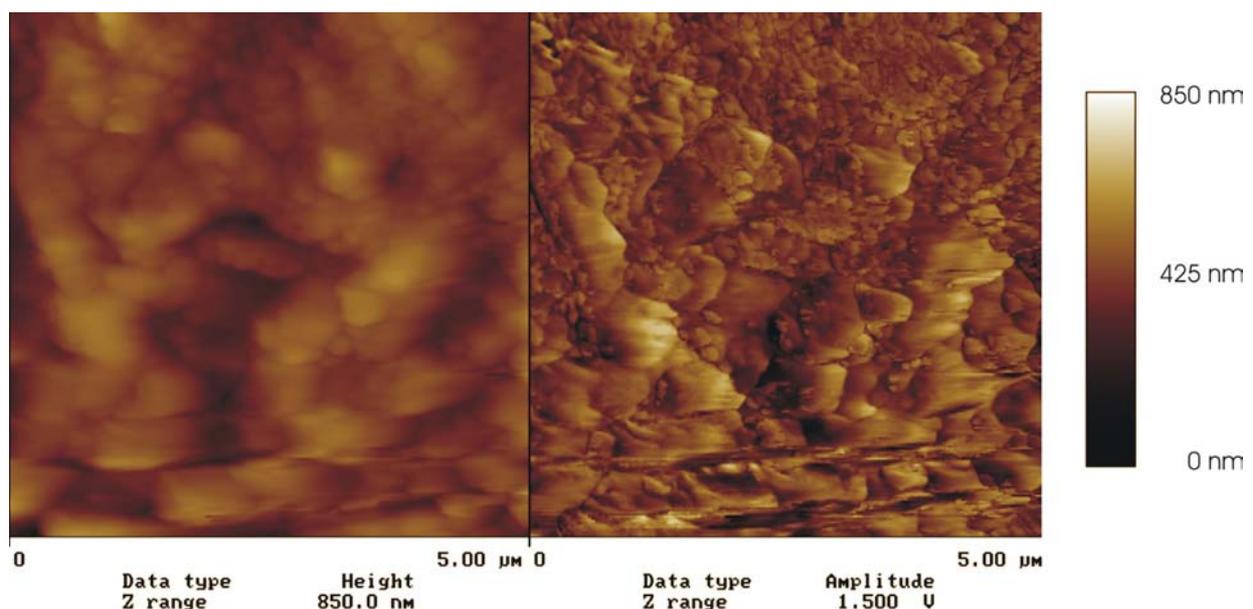
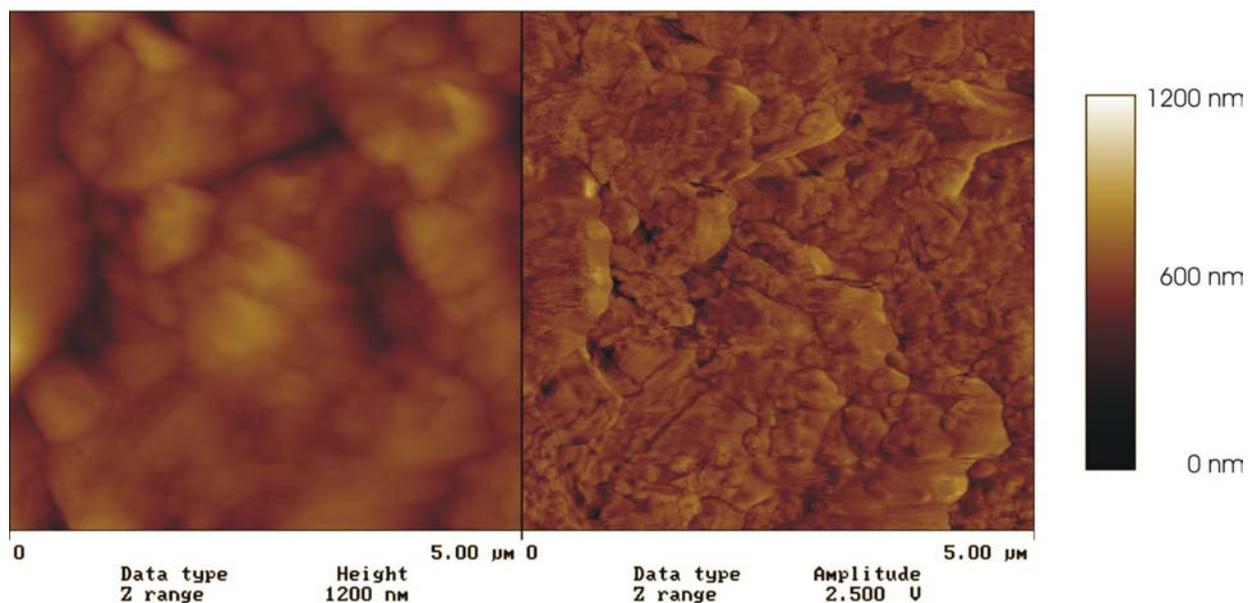


Abbildung 4.19 AFM-Aufnahmen von mit PLEX (80 Vol% in Wasser) gefestigten Lackschollen

Auch in Abbildung 4.20 handelt es sich um eine auf Terrakotta aufgebraachte Lackscholle, wobei sie diesmal allerdings mit 50-prozentiger PLEX-Lösung gefestigt wurde. Die „Fetzenbildung“ im Höhenprofil ist hier deutlich geringer als bei der Festigung mit einer 80-prozentigen Lösung. Dies deutet auf eine relativ homogene Filmbildung hin, es hat sich ein deutlich einheitlicherer Film gebildet als im Versuch mit 80-prozentiger PLEX-Lösung.

**Abbildung 4.20** AFM-Aufnahmen von mit PLEX (80% in Wasser) gefestigten Lackschollen

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, daß bei einer 50-prozentigen Lösung ein wesentlich gleichmäßigerer Film gebildet wird. Auch wenn im Test allerdings eine gute Festigung erreicht werden konnte, war es nicht möglich ein Originalfragment mit dieser Formulierung zu festigen.

4.6.2 ESPI-Untersuchungen an gefestigten Originallackschollen auf Terrakotta bei unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit^[99]

Durchführung

Im Folgenden wurde das Verformungsverhalten von originalen Lackschollen, welche mit unterschiedlichen Festigern auf Terrakotta fixiert wurden, untersucht. Es soll zum einen die Möglichkeit der Fixierung von Lackschollen mit den Festigern sowie die Eignung der Festiger bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit untersucht werde.

Probe	Quervernetzer	HEMA
1	5% EG-DMA	95%
2	7.5% EG-DMA	92.5%
3	10% EG-DMA	90%
4	15% EG-DMA	85%
7	7.5% PEG-DMA	92.5%
8	10% PEG-DMA	90%
9	15% PEG-DMA	85%

Tabelle 4.11 Festiger, die für die Festigung verwendet wurden
Bestrahlungsbedingungen: 1 MeV, 4.2 mA, 60 kGy

Während der Messungen befanden sich die Proben in einer Klimakammer, in der die relative Luftfeuchtigkeit definiert eingestellt werden kann. Alle Proben wurden bei konstanter Lufttemperatur von etwa 21 °C zunächst einem nahezu identischen Feuchtezyklus ausgesetzt, wobei die relative Feuchte zwischen 30 %rh und 85 %rh variiert wurde. Es wurden somit die Feuchtebedingungen simuliert, wie sie auch vor Ort im Museum in Lintong / China auftreten.

Die durch Luftfeuchtigkeitsveränderungen hervorgerufenen Verformungen wurden mit dem Verfahren der Elektronischen Specklemuster Interferometrie (ESPI), auch Videoholografie genannt, verfolgt. Anhand dieser Untersuchungsergebnisse sollte eine mögliche Tauglichkeit der Festiger festgestellt werden.

Zur Messung von *out-of-plane* Verformungen an den auf Tonträgern aufgetragenen Festigern wurde ein ESPI-Aufbau verwendet. Aus früheren Messungen an originalen

Farbfassungen ist bekannt, dass sich sehr feine Craquelee-Muster ausbilden, so dass eine mikroskopische Abbildung notwendig ist. Es wird eine Fläche mit einer Kantenlänge von 1.1 mm auf den CCD-Sensor abgebildet.

Zur Beleuchtung wird ein He-Ne-Laser (633 nm) verwendet, so dass sich für die Auswertung der Phasensubtraktionskarten ein Streifenabstand von ca. 300 nm ergibt.

Die ESPI-Ergebnisbilder zeigen Streifenmuster, die einen sägezahnförmigen Intensitätsverlauf haben. Es werden hier Objektgebiete verbunden, welche gleiche Verformung erfahren haben. Der Verformungsunterschied zwischen zwei benachbarten Streifen hängt sowohl von der Wellenlänge des verwendeten Lasers, ebenso wie von der Geometrie der Beleuchtung und Beobachtung ab. Aus der Farbfolge der Sägezahnstreifen kann die Richtung der Verformung bestimmt werden.

Die Farbabfolge in den Sägezahnstreifen ist so gewählt, dass die Stärkenzunahme von schwarz über grau nach weiß ansteigt.

Die Bildaufnahmezeit beträgt 1 Bild alle 5 Minuten, was beim Vergleich mit den relativen Luftfeuchtigkeiten zu beachten ist.

In Anlehnung an die Voruntersuchungen, bei denen der reine Festiger auf Glasträger aufgebracht untersucht wurde, wurde ein ähnlicher Klimazyklus gewählt. Bei diesem Zyklus wird die Probe, welche vor der Messung bei Raumklima gelagert wurde, in der Klimakammer zuerst auf einer Feuchte von ca. 25 %rh vorkonditioniert. Nach ca. 2 Stunden wird die Feuchte schrittweise auf ca. 85 %rh erhöht, für 2 Stunden konstant gehalten, und anschließend wieder langsam auf 25 %rh gesenkt.

Für Wiederholbarkeit und Langzeitschäden zu überprüfen wurden diese Klimazyklen mehrfach durchlaufen.

Ergebnis

Bei allen Messungen wurden deutliche Verformungen beobachtet. Es ist hierbei ein Aufrollen der Ränder der Farbschollen während der Austrocknung zu detektieren. Bei der visuellen Betrachtung der Proben zeigt sich auch, dass die Ränder kaum Haftung

zum Untergrund haben. Die eigentliche Fixierung der Farbschollen findet demnach eher in der Mitte der Farbscholle statt, was durch die Beschaffenheit der getrockneten, wiederbefeuchteten Lackschollen zu erklären ist.

Im weiteren sind bei fast allen Messungen die Ausbildung rundliche Verformungsstrukturen zu beobachten. Dieses könnte mit einer punktuellen Fixierung der Schollen auf dem Tonträger erklärt werden. Es ist aber auch möglich, daß diese Verformungsstruktur auf eine sich anbahnende Rissbildung hindeutet, welche zu den oft beobachteten Subschollen führen würde. Eine Rissbildung konnte jedoch während der Messungen nicht beobachtet werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass diese sich bei Langzeitmessungen oder längerer Lagerung ergeben würde.

Festzuhalten bleibt, dass keiner der Festiger die großen Luftfeuchtigkeitsschwankungen ohne Schäden überstanden hat. Bei Polymeren auf HEMA-Basis ist dies aufgrund seiner großen Tendenz, Wasser einzulagern, nahezu unvermeidbar, so daß für gefestigte Fragmente Lagerung bei konstanter Luftfeuchtigkeit dringend notwendig ist.

4.6.3 Kryo-REM-Untersuchungen an mit HEMA / 5% EG-DMA gefestigter Lackschollen

Durchführung

Eine auf Terrakotta gefestigte Lackscholle (Festiger: 95 Gew% HEMA, 5 Gew% EG-DMA; Bestrahlung: 1 MeV, 4.2 mA, 60 kGy) wurde zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop präpariert, indem sie leitend auf einen Probenhalter montiert wurde und anschließend mit Kohlenstoff bedampft wurde, wodurch Aufladungen während der Untersuchung vermeiden werden.

Ergebnisse

Abb. 7.14 und Abb. 7.15 zeigen den Querbruch der Probe in zwei verschiedenen Vergrößerungen. In diesen Rückstreubildern erscheinen die organischen Materialien wegen der niedrigen Ordnungszahl der enthaltenen Elemente dunkel, während die Terrakotta-Matrix heller erscheint. Auch die auf der Oberfläche sitzende Lackschicht wird dementsprechend dunkler abgebildet. Unterhalb der Lackschicht erkennt man das im Spalt ausgehärtete Polymer, welches die Lackscholle auf der Terrakotta fixiert. Auch die gefüllten Poren der Terrakotta sind als dunkle Flecken erkennbar.

Die Aufnahmen belegen die erfolgreiche Festigung einer wiederbefeuchteten Lackscholle auf Terrakotta.

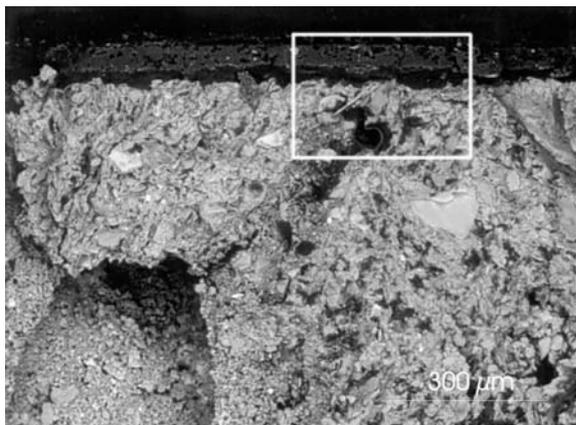


Abbildung 4.21: REM-RE-Aufnahme des Querbruchs eines gefestigten Probenplättchens mit aufliegender Lackscholle, Festiger: 95 Gew% HEMA, 5 Gew% EG-DMA; Bestrahlung: 1 MeV, 4.2 mA, 60 kGy

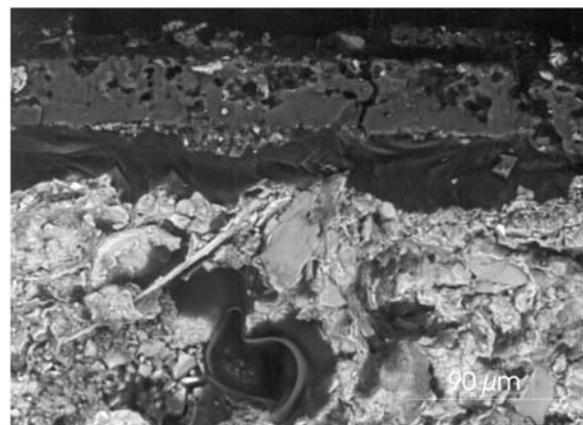


Abbildung 4.22 Ausschnitt des aus in Abbildung 4.21 markierten Bereichs. Der Spalt zwischen Lackschicht und Terrakotta-Oberfläche, ebenso wie die Poren sind weitestgehend mit dem Polymer gefüllt.

4.7 Festigung von Originalfragmenten

4.7.1 Festigung mit PEG-200 / Polyacrylat-Dispersion

Fragment F 012/03:

(rotbraunes Gewandteil mit aufgezeichnetem Muster aus Tusche)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

- 1) PEG-200 33% mit auf 3% Feststoffgehalt verdünnte Acrylat-Dispersion in Wasser, 2 Tage
- 2) PEG-200 66% in Wasser, 2 Tage
- 3) PEG-200 80%, 2 Tag

Ziel des Versuches: Austausch der bisher verwendeten PU-Dispersion gegen Acrylat-Dispersionen in Kombination mit PEG-200

Ergebnis: Beide Acrylat-Dispersionen zeigen gute Resultate. Die Farbschicht kann auf diese Weise gefestigt werden. Das Fragment erscheint nach der Festigung deutlich feucht und die Oberfläche bleibt schmutzempfindlich.

4.7.2 Festigung mittels Methacrylatmonomeren und anschließender Aushärtung durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen

Fragment F001a/02:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments bei 100%rh, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 75 Gew% HEMA, 10 Gew% BEMA (Butylethylenglycolmethacrylat), 15 Gew% PEG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 1 Tag

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 4.0 mA und 1 x 90 kGy; Lintong.

Ziel des Versuches: Austausch von HEMA gegen HBMA als Weichmacher.

Ergebnis: Das Fragment wurde direkt vor der Bestrahlung erneut gut mit Festiger eingesprüht und die Proben transportkiste des Beschleunigers mit einer gelochten Folie abgedeckt, um den negativen Einfluß durch den Luftstrom vor dem Strahlenauslaß zu umgehen. Die Festigung war ohne Erfolg. Das Fragment erhitze sich durch die Folie, welche einen zusätzlichen Wärmestau verursachte, noch stärker. Die Dosis war hier mit 90 kGy offensichtlich zu hoch gewählt; zwar erreichte man eine temporäre gute flächige Festigung, die Ränder des Lacks wölbten sich aber bereits direkt nach der Bestrahlung nach oben. bei der Bestrahlung eine zu hohe Dosis von 90 kGy gewählt wurde. Eine generelle Eignung des Festigers konnte an Testmaterial gezeigt werden, die erfolgreiche Festigung eines Originals blieb jedoch aus.

Fragment F001b/02:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments bei 100%rh, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 75 Gew% HEMA, 10 Gew% DEMA (Diethylenglycolmethacrylat), 15 Gew% PEG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 1 Tag

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 4.0 mA und 1 x 90 kGy; Lintong.

Ziel des Versuches: Teilaustausch von HEMA in PLEX 6803-1 gegen HBMA als Weichmacher.

Ergebnis: Das Fragment wurde vor der Bestrahlung nochmal mit 80-prozentiger Festiger-Lösung eingesprüht. Das Ergebnis sah nach der Bestrahlung gut aus. Auf den Flächen war zunächst eine gute Haftung der Farbfassung festzustellen, die Ränder wölbten sich jedoch nach oben. Hierfür ist zum einen eventuell der starke Luftstrom verantwortlich, dem das zu bestrahlende Fragment vor dem Strahlenauslaß ausgesetzt ist. Zum anderen hat sich das Fragment während der Bestrahlung stärker erhitzt, so daß der Lack auf die Temperaturerhöhung reagieren kann. Auch war die Behandlung von nur einem Tag je Tränkungsschritt eventuell zu kurz. Für die Festigung wurde zudem bei der Bestrahlung eine zu hohe Dosis von 90 kGy gewählt. Eine generelle Eignung des Festigers konnte an Testmaterial gezeigt werden, die erfolgreiche Festigung eines Originals blieb jedoch aus.

Fragment F002/02:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments bei 100%rh, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 75 Gew% HEMA, 10 Gew% ETMA (Ethyltriethylenglycolmethacrylat), 15 Gew% PEG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 1 Tag
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 1 Tag

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 4.0 mA und 1 x 90 kGy, Lintong.

Ziel des Versuches: Austausch von HEMA gegen HBMA als Weichmacher.

Ergebnis: Das Fragment wurde direkt vor der Bestrahlung mit dem entsprechenden Festiger in Wasser leicht eingesprüht. Um den Wärmestau, welcher in der Proben transportkiste während der Bestrahlung zustande kommt, zu verringern, wurden in die Transportkiste der Bestrahlungsanlage Löcher gebohrt. Doch auch diese Löcher konnten bei zusätzlicher Abdeckung keinen ausreichenden Luftaustausch an der Probe während der Bestrahlung erreichen. Auf der Folie waren nach der Bestrahlung Kondensstropfen zu sehen, die auf eine starke Erhitzung der Festiger-Lösung während der Bestrahlung zurückschließen lassen.

Die Festigung des Fragments war ohne Erfolg. Das Fragment erhitze sich durch die Bestrahlung stark. Eine generelle Eignung des Festigers konnte an Testmaterial gezeigt werden, die erfolgreiche Festigung eines Originals blieb jedoch aus.

Fragmente F002a/03, F002b/03, F006/03, F008/03:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung der Fragmente bei 100%rh, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 85 Gew% HEMA, 15 Gew% PEG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 3 Tage

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy, IPF Dresden.

Ziel des Versuches: Vermeidung von nachträglicher Fleckenbildung auf der Oberfläche der Fragmente durch Eluieren von überschüssigem, flüssigen Festiger nach der Bestrahlung

Ergebnis: Die Fragmente wurden direkt vor der Bestrahlung mit dem entsprechenden Festiger in Wasser leicht eingesprüht. In der Dresdner Anlage benötigt es keinerlei Abdeckung der Fragmente, da sie erst bei konstantem Strahlenstrom in die Anlage gebracht werden und dadurch keine lange Wartezeit vor dem gut belüfteten Strahlenauslaß haben.

Die Festigung des Fragmente war erfolgreich, die Farbfassung war nach der Bestrahlung gut auf der Oberfläche fixiert. Man ließ die Fragmente einige Tage oberflächlich abtrocknen und eluierte anschließend mit Hilfe von abwechselnden Wasser- und Trockenkompressen überschüssigen Festiger über die Unterseite. Die Fragmente zeigten über mehrere Monate hinweg keine Fleckenbildung.

Fragment F007/03:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung der Fragmente bei 100%rh, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 92.5 Gew% HEMA, 7.5 Gew% EG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 3 Tage

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy, IPF Dresden.

Ziel des Versuches: Vermeidung von nachträglicher Fleckenbildung auf der Oberfläche der Fragmente durch Eluieren von überschüssigem, flüssigen Festiger nach der Bestrahlung

Ergebnis: Das Fragment wurden direkt vor der Bestrahlung mit dem entsprechenden Festiger in Wasser leicht eingesprüht. Die Festigung des Fragments war auch mit der neuen Festigerzusammensetzung erfolgreich, die Farbfassung war nach der Bestrahlung gut auf der Oberfläche fixiert. Man ließ die Fragmente einige Tage oberflächlich abtrocknen und eluierte anschließend mit Hilfe von abwechselnden Wasser- und Trockenkompressen überschüssigen Festiger über die Unterseite. Das Fragment zeigten über mehrere Monate hinweg keine Fleckenbildung.

Fragment F009/03:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments bei 100%rh, Vorfestigung mit PEG-200 und Acronal 6254x, weitere Tränkung in mehreren Schritten mit Acrylaten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 85 Gew% HEMA, 15 Gew% EG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 3 Tage

Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 2.0 mA und 60 kGy, IPF Dresden.

Ziel des Versuches: Vermeidung von nachträglicher Fleckenbildung auf der Oberfläche der Fragmente durch Verwendung von leichter-flüchtigem Quervernetzer

Ergebnis: Das Fragmente wurde direkt vor der Bestrahlung mit dem entsprechenden Festiger in Wasser leicht eingesprüht. Es wurde ohne Abdeckung dreimal hintereinander mit einer geringeren Dosis bestrahlt, um eine starke Erhitzung des Fragments zu vermeiden. Die Festigung schien direkt nach der Bestrahlung gut, allerdings zeigten sich starke Schäden an der Farbfassung sobald überschüssiger Festiger oberflächlich abtrocknete. Trotz erfolgreicher Vorversuche konnte das Ergebnis nicht am Original wieder erreicht werden.

Fragment F014/03:

(rotbraunes Gewandteil)

Vorbehandlung: mechanische Reinigung des Fragments bei 100%rh, Vorfestigung mit PEG-200 und Acronal 6254x, weitere Tränkung in mehreren Schritten mit Acrylaten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse:

Festiger: 85 Gew% HEMA, 15 Gew% EG-DMA 550:

- 1) Festiger 33 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 2) Festiger 66 Vol% in Wasser, 3 Tage
- 3) Festiger 80 Vol% in Wasser, 3 Tage

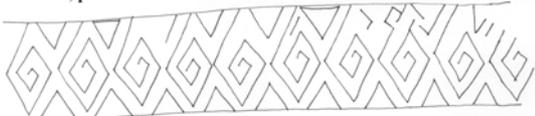
Elektronenstrahl-Behandlung: 1 MeV, 2.0 mA und 3 x 20 kGy, IPF Dresden.

Ziel des Versuches: Vermeidung von nachträglicher Fleckenbildung auf der Oberfläche der Fragmente durch Verwendung von leichter-flüchtigem Quervernetzer

Ergebnis: Das Fragmente wurde direkt vor der Bestrahlung mit dem entsprechenden Festiger in Wasser leicht eingesprüht. Es wurde ohne Abdeckung dreimal hintereinander mit einer geringeren Dosis bestrahlt, um eine starke Erhitzung des Fragments zu vermeiden. Die Festigung schien direkt nach der Bestrahlung gut, allerdings zeigten sich starke Schäden an der Farbfassung sobald überschüssiger Festiger oberflächlich abtrocknete. Trotz erfolgreicher Vorversuche konnte das Ergebnis nicht am Original wieder erreicht werden.



F-012/03, pattern of belt



Schematic depiction of system and sequence of the pattern



Drawing from the fragment

F012/03



F002a/03



F002b/03



F006/03



F007/03



F008/03



F009/03



F014/03



F000/0

4.8 Synthese der Vorstufen

4.8.1 Synthese von 1-Hexylheptylamin (24)

Heptanarbonitril

Unter Rühren wird eine Lösung von 16.0 g (0.3 mol) Natriumcyanid und 49.5 g (0.3 mol) 1-Hexylbromid in DMSO (250 mL) 4 h bei 120 °C gerührt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch wird Wasser (500 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend dreimal mit Chloroform (je 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonz. HCl (200 mL) und Wasser (200 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt im Feinvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 31.3 g (94 %) farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 50 -51 °C (10 mbar).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} s, 2932 s, 2862 s, 2247 m, 1465 m, 1426 m.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, $J=5.7$ Hz, 3H, CH_3), 1.31 (m, 4H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 2.34 (t, $J=7.1$ Hz, 2H, CH_2CN).

MS (70 eV): m/z (%) = 111.1 [M] $^+$ (100).

Tridecan-7-on

In trockenem Diethylether (20 mL) werden 8.0 g (0.3 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 56.1 g (0.3 mol) 1-Hexylbromid in Diethylether (50 mL) zugetropft. Anschließend wird 1.5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Zum entstandenen Grignard-Reagenz wird langsam eine Lösung von 36.8 g (0.3 mol) 1-Hexylnitril in Diethylether (50 mL) zugetropft und erneut 3.5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (200 mL) gegossen, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Man extrahiert dreimal mit je 200 mL Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung (100 mL), Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) und trocknet über

Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Destillation im Vakuum bei 10 mbar gereinigt, wobei man das Produkt als farblose Flüssigkeit erhält, die unter Normalbedingungen erstarrt.

- Ausbeute:** 31.6 g (47 %) farbloser Feststoff.
Sdp.: 104 – 106 °C (10 mbar).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3395 cm⁻¹ m, 2958 s, 2931 s, 2859 s, 1708 s, 1467 m, 1372 w, 724 m.
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, CH₃), 1.28 (m, 12H, CH₂), 1.57 (q, 4H, CH₂), 2.38 (t, 4H, CH₂C=O).
MS (70 eV): m/z (%) = 198 [M]⁺ (100).

Di-*n*-hexylketoxim

Zu einer Suspension von 10.0 g (50.0 mmol) Tridecan-7-on und 5.2 g (75.0 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol (50 mL) und Wasser (25 mL) werden 9.5 g (60.0 mmol) Natriumcarbonat gegeben und anschließend 24 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird langsam auf Wasser (200 mL) gegossen und viermal mit *tert*-Butyl-methylether (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation im Feinvakuum ergibt das Produkt als farblose Flüssigkeit.

- Ausbeute:** 8.7 g (82 %) farbloses Öl.
Sdp.: 125 – 127 °C (bei 3.0*10⁻¹ mbar).
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3251 cm⁻¹ m, 2960 s, 2930 s, 2861 s, 1470 m, 1372 s, 1009 w, 963 br. m.
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, CH₃), 1.30 (m, 12 H, CH₂), 1.48 (m, 4H, α -CH₂), 2.17 (m, 2H, β -CH₂), 2.33 (m, 2H, β -CH₂), 9.62 (s, 1H, N-OH).
MS (70 eV): m/z (%) = 213 [M]⁺ (100).

1-Hexylheptylamin (24)

In 45.9 g (0.2 mol) einer 70-prozentigen Lösung von Natrium-aluminium-bis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in Toluol wird bei 140 °C langsam 8.5 g (39.8 mmol) Di-*n*-hexylketoxim in wenig Toluol gelöst zugetropft. Bei der Reaktion entweicht unter mäßigem Schäumen Wasserstoff. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 4h bei 140 °C unter Rückfluß gerührt und schließlich das abgekühlte Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen. Der *pH*-Wert wird mit Hilfe von Natronlauge auf stark basisch eingestellt und die Lösung dreimal mit *tert*-Butyl-methylether (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation im Feinvakuum ergibt das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 6.0 g (76 %) farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 76 °C (bei $3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar).

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$ s, 2928 s, 2855 s, 1468 m.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (m, 6H, CH_3), 1.07 (s, 2H, NH_2), 1.36 (m, 20H, CH_2), 2.53 (m, 1H, CH-NH_2).

MS (70 eV): m/z (%) = 199 [M] $^+$ (100).

4.8.2 Darstellung von Distickstofftetraoxid als Lösung in CH_2Cl_2

Mit einem Bunsenbrenner wird Blei(II)nitrat erhitzt und die dabei entstehenden nitrosen Gase mit Hilfe einer Waschflasche in Dichlormethan eingeleitet.

Die Konzentration der hierbei entstehenden N_2O_4 -Lösung kann auf folgende Weise bestimmt werden: 10 mL der Lösung werden mit 10 mL 30-prozentiger Wasserstoffperoxid-Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Die dabei entstehende Salpetersäure wird mit der wässrigen Phase abgetrennt, die organische Phase noch dreimal mit destilliertem Wasser (je 10 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten wässrigen Phasen mit 0.1 M Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert.

Die Konzentration einer gesättigten Lösung beträgt meist etwa 0.2 mol L^{-1} .

4.8.3 Oligoethylenglycol-dichlorid

Zu einer eisgekühlten Lösung von Oligoethylenglycol (0.4 mol) in trockenem Pyridin (70 mL) werden 59.6 mL (0.8 mol) Thionylchlorid unter Wasserausschluß und bei Rühren mittels eines KPG-Rührers so langsam zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 50 °C steigt. Hierbei färbt sich die Lösung gelb und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht mit einem Magnetrührer weitergerührt, wobei sich der Niederschlag auflöst. Die Reaktionsmischung wird dreimal (je 50 mL) mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, nacheinander mit Wasser (50 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Feinvakuum destilliert, wobei man das Produkt als niederviskose, farblose Flüssigkeit erhält.

Tetraethylenglycol-dichlorid

Ausbeute: 51.6 g (57 %) farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 117 °C (0.6 mbar).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 (m, CH₃, 16H).

MS (70 eV): m/z (%) = 233 (2), 231 (6) [M]⁺, 139 (12), 137 (38), 109 (30), 108 (15), 107 (100), 106 (32), 73 (10), 65 (29), 63 (97), 45 (36).

Hexaethylenglycol-dichlorid

Ausbeute: 2.66 g (94 %) farblose Flüssigkeit.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 cm⁻¹ m, 3052 m, 3025 m, 3000 m, 2294 w, 1986 w, 1921 w, 1632 w, 1597 m, 1581 s, 1482 m, 1438 s, 1383 w, 1216 m, 1146 m, 1068 m, 1030 m, 990 m, 748 s, 704 s, 603 m, 405 m.

MS (70 eV): m/z (%) = 319 (6) [M]⁺, 317 (20), 284 (10), 282 (27), 249 (39), 247 (100), 121 (40), 107 (52).

4.8.4 Tetraethylenglycoldiiodid^[100]

Eine Lösung von Oligoethylenglycol-dichlorid (0.2 mol) in Aceton (100 mL) wird unter Rühren mit 67.0 g (0.5 mol) fein gepulvertem Natriumiodid versetzt und 70 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend filtriert und das Filtrat mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Ethylacetat (50 mL) verdünnt, mit Natriumthiosulfat-Lösung (20 mL), Wasser (20 mL) und Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 51.1 g (81 %) farblose Flüssigkeit.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.27 (t, ³J=6.8 Hz, 2 CH₂, 4H), 3.68 (s, 4 CH₂, 8H), 3.77 (t, ³J=6.9 Hz, 2 CH₂, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 2.95 (2 CH₂l), 70.2 (2 CH₂O), 70.7 (2 CH₂O), 72.0 (2 CH₂O).

MS (70 eV): m/z (%) = 415 (3) [M]⁺, 289 (1), 287 (4), 243 (5), 199 (22), 198 (7), 155 (2), 154 (100), 127 (4), 126 (3), 89 (4), 73 (6), 45 (8).

4.8.5 Oligoethylenglycol-ditosylate^[85]

Zu einer Lösung von 1.0 g (25.0 mmol) Natriumhydroxid in 5 mL Wasser wird Oligoethylenglycol (17.5 mmol) gegeben und unter Rühren in einem Eisbad gekühlt. Hierzu wird eine Lösung von 3.0 g (16.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 5 mL THF innerhalb von 30 min so zugetropft, dass sich die Lösung nicht über 5 °C erwärmt. Die farblose Suspension wird weitere 2 Stunden bei unter 5 °C gerührt und anschließend in 50 mL Eiswasser gegossen, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die wässrige Suspension wurde zweimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, zurück blieb die gewünschte Substanz.

Hexaethylenglycol-ditosylat

Ausbeute: 7.2 g (82 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 68 °C.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2927 \text{ cm}^{-1} \text{ w}, 2853 \text{ w}, 1629 \text{ m}, 1458 \text{ m}, 1073 \text{ w}.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.44 \text{ (s, 2 CH}_3, 6\text{H)}, 3.53 - 3.72 \text{ (m, 10 OCH}_2, 20\text{H)}, 4.14 \text{ (d, } ^3J=8.4 \text{ Hz, 2 CH}_2, 4\text{H)}, 7.33 \text{ (d, } ^3J=7.8 \text{ Hz, CH}_{\text{ar}}, 4\text{H)}, 7.79 \text{ (d, } ^3J=8.1 \text{ Hz, CH}_{\text{ar}}, 4\text{H)}.$

DEI-MS (70 eV): $m/z \text{ (\%)} = 590 \text{ (4) } [M]^+, 361 \text{ (2)}, 287 \text{ (4)}, 243 \text{ (10)}, 199 \text{ (100)}, 155 \text{ (36)}, 91 \text{ (38)}.$

Diethylenglycol-ditosylat

Ausbeute: 6.3 g (86%) farbloses Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1} \text{ w}, 2928 \text{ w}, 2900 \text{ w}, 2872 \text{ w}, 2829 \text{ w}, 1597 \text{ m}, 1398 \text{ w}, 1359 \text{ w}, 1242 \text{ w}, 1169 \text{ s}, 1191 \text{ s}, 1077 \text{ m}, 1101 \text{ m}, 1021 \text{ s}, 924 \text{ s}, 946 \text{ s}, 816 \text{ s}, 785 \text{ s}, 665 \text{ s}, 579 \text{ m}, 553 \text{ s}.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.45 \text{ (s, CH}_3, 3\text{H)}, 3.59 - 3.62 \text{ (m, 2 CH}_2, 4\text{H)}, 4.08 - 4.11 \text{ (m, 2 CH}_2, 4\text{H)}, 7.33 - 7.36 \text{ (m, 2CH, 2H)}, 7.76 - 7.79 \text{ (m, 2 CH, 2H)}.$

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.6 \text{ (CH}_3), 68.6 \text{ (CH}_2), 69.0 \text{ (CH}_2), 127.9 \text{ (CH)}, 129.9 \text{ (CH)}, 132.9 \text{ (C)}, 145.0 \text{ (C)}.$

DEI-MS (70 eV): $m/z \text{ (\%)} = 414 \text{ (8) } [M]^+, 229(12), 199 \text{ (84)}, 155 \text{ (100)}, 91 \text{ (72)}.$

Triethylenglycol-ditosylat

Ausbeute: 7.2 g (86 %) farbloses Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$ m, 2928 m, 2897 m, 2871 m, 1596 m, 1457 m, 1439 m, 1353 s, 1210 m, 1176 s, 1113 s, 1016 s, 982 s, 921 s, 851 m, 816 s, 805 s, 779 s.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.43$ (s, 2 CH_3 , 6H), 3.51 – 3.53 (dt, 2 OCH_2 , 4H), 3.64 – 3.67 (dt, 2 OCH_2 , 4 H), 4.12 – 4.15 (dt, 2 OCH_2 , 4H), 7.33 – 7.35 (d, $^3J=8.2$ Hz, CH_{ar} , 4H), 7.77 – 7.80 (d, $^3J=8.2$ Hz, CH_{ar} , 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 22.0$ (2 CH_3), 69.1, 69.6, 71.0 (3 CH_2), 128.3, 130.2 (2 CH_{ar}), 133.4, 145.2 (2 C).

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 458 (8) $[M]^+$, 401 (2), 329 (2), 199 (75), 155 (64), 91 (100).

Tetraethylenglycol-ditosylat

Ausbeute: 35.3 g (82 %) farbloses, zähes Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2873 \text{ cm}^{-1}$ m, 1598 m, 1452 m, 1355 s, 1176 s, 1097 s, 1017 s, 922 s, 817 s, 776 s, 664 s.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 2 CH_3 , 6H), 3.49 – 3.63 (m, 6 OCH_2 , 12 H), 4.07 (t, $^3J=4.7$ Hz, 2 OCH_2 , 4H), 7.27 (d, $^3J=7.8$ Hz, CH_{ar} , 4H), 7.72 (d, $^3J=8.0$ Hz, CH_{ar} , 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 22.0$ (2 CH_3), 69.1, 69.7, 70.9, 71.1 (4 CH_2), 128.3, 130.2 (2 CH_{ar}), 133.4, 145.2 (2 C).

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 414 (2) $[M]^+$, 199 (100), 155 (48), 91 (68).

4.8.6 Derivate von Phenyl-Monoazakronenethern

***N*-Phenyl-monoaza-kronenether^[101]**

Unter Schutzgas werden 145.0 mg (3.6 mmol) einer 60-prozentige Suspension von Natriumhydrid in Öl in THF (50 mL) vorgelegt. Zu dieser Suspension werden Lösungen von 194.5 mg (1.0 mmol) *N*-Phenyl-diethanolamin in THF (50 ml) und Oligoethylenglycol-ditosylat (1.0 mmol) in THF (50 mL) innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch weitere zwei Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der trockene Rückstand wird mit einer Lösung von 122.8 mg (1.0 mmol) Natriumperchlorat in Methanol (10 mL) gegeben und anschließend 5 Minuten unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat umkristallisiert. Der erhaltene Natrium-Komplex des Kronenethers wird in einem Lösungsmittelgemisch von CH₂Cl₂:H₂O (1:1) dekomplexiert, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

***N*-Phenyl-monoaza-12-krone-4 (6c)**

Beim Versuch der Darstellung konnte mittels EI-MS und 1H NMR als Produkt eine Mischung aus Trimeren, Dimeren und Monomeren der gewünschten Verbindung identifiziert werden.

Ausbeute: 143.5 mg gelbliches Öl.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2923 cm⁻¹ s, 2855 s, 1716 m, 1680 m, 1598 s, 1505 s, 1453 s, 1352 m, 1253 m, 1193 m, 1114 s, 1036 m, 938 w, 747 m, 694 m, 511 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.51-3.84 (m, CH₂, 16H), 6.67-6.72 (d, CH_{ar}, 3H), 7.18-7.25 (dd, CH_{ar}, 2H).

MS (70 eV): m/z (%) = 753 [$3M$]⁺, 502 [$2M$]⁺, 264 [$M+Na$]⁺.

***N*-Phenyl-monoaza-15-krone-5 (6a)^[86]**

Ausbeute: 152.3 mg (51 %) farbloser Feststoff.

Smp.: 43-44 °C.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2867 \text{ cm}^{-1}$ s, 1598 s, 1572 w, 1505 s, 1470 w, 1450 w, 1385 m, 1355 s, 1346 s, 1294 m, 1192 m, 1126 s, 1036 m, 989 m, 940 w, 747 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.59 - 3.77$ (m, 10 CH_2 , 20H), 6.65 – 6.67 (d, 3 CH, 3H), 7.17 – 7.25 (m, 2 CH, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.5$ (CH_2), 67.2 (CH_2), 68.6 (CH_2), 70.2(CH_2), 71.3 (CH_2), 111.4 (CH_{ar}), 115.7 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 147.6 (C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 295 [M] $^+$ (100), 264 (20), 239 (15), 208 (16), 176 (29), 162 (44), 119 (50), 106 (70).

***N*-Phenyl-monoaza-18-krone-6 (6b)**

Ausbeute: 159.3 mg (47 %) farbloser Feststoff.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.58 - 3.77$ (m, 10 CH_2 , 20H), 6.65 – 6.67 (d, 3 CH_{ar} , 3H), 7.15 – 7.25 (m, 2 CH_{ar} , 2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 51.3$ (CH_2), 68.8 (CH_2), 70.7 (CH_2), 70.8 (CH_2), 70.9 (CH_2), 70.9 (CH_2)~, 111.6 (CH_{ar}), 115.9 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 147.9 (C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 339 (100) [M] $^+$, 308 (24), 282 (14), 264 (7), 252 (14), 220 (10), 190 (10), 176 (22), 162 (58), 163 (39), 150 (57), 120 (58), 105 (90).

4.8.7 *N*-(*p*-Nitrophenyl)-monoaza-kronenether

Nitrierung von *N*-Phenyl-monoaza-18-krone-6 (**6b**) mit N₂O₄ in Dichlormethan zu *N*-(1,3-Dinitrophenyl)-monoaza-18-krone-6 (**7b**)

0.50 g (1.3 mmol) *N*-Phenyl-monoaza-18-krone-6 (**6b**) werden in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 1 mL Methansulfonsäure versetzt. Kurz nach der Zugabe von 25 mL (5 mmol) der Distickstofftetraoxid-Lösung entsteht nach 20 min ein roter Niederschlag, der sich erst nach der Zugabe von 50 ml wieder auflöst. Es wird weitere 30 min gerührt, die braune organische Phase abgetrennt, dreimal mit destilliertem Wasser (je 20 mL gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet).

Chromatographische Reinigung über Aluminiumoxid mit dem Lösemittelgemisch Dichlormethan / Ethanol (5:1) ergibt das Produkt als leicht gelblichen Feststoff.

Massen- und ¹H NMR-Spektren belegen eine zweifache Nitrierung des Phenylrings.

Ausbeute: 0.5 g (68 %) gelblicher Feststoff.

R_f-Wert: 0.43 (Aluminiumoxid, CHCl₃ / EtOH 5:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.59-3.76 (m, CH₂, 24H), 7.45 (d, ⁴J=9.7 Hz, CH_{ar}, 2H), 8.19 (dd, ³J=2.9 Hz, CH_{ar}, 2H), 8.61 (d, ³J=2.9 Hz, CH_{ar}, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (CH₂), 21.0 (CH₂), 30.9 (CH₂), 52.6 (CH₂), 60.4 (CH₂), 68.7 (CH₂), 137.3 (CH_{ar}), 137.9 (CH_{ar}), 149.3 (CH_{ar}).

¹H, ¹H COSY NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = (3.59, 3.76), (7.45, 8.19), (8.19, 8.61).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 428 (84) [M]⁺, 383 (82), 339 (12), 310 (7), 234 (6), 220 (8), 206 (20), 191 (12), 178 (19), 161 (31), 132 (31), 119 (46), 73 (82), 45 (100).

Nitrierung von *N*-Phenyl-monoaza-kronenether mit $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$ zu *N*-(*p*-Nitrophenyl)-monoaza-kronenethern

0.6 mmol des *N*-Phenyl-monoaza-kronenethers werden in 3.1 mL (6.3 mmol) 2M HCl suspendiert und mit 0.5 g Eis versetzt. Hierzu wird eine Lösung von 50.0 mg (0.7 mmol) Natriumnitrit in 0.5 mL Wasser langsam getropft und 3 Stunden gerührt. Die Lösung verfärbt sich hierbei unter Gasentwicklung über Grün nach Gelb. Die entstandene Suspension wird erneut mit 0.3 mL HCl und 0.6 g Eis versetzt. Zur Reaktionsmischung werden 0.5 g Zinkpulver gegeben, wobei eine komplette Entfärbung der Suspension eintritt. Diese wird neutralisiert, filtriert und mit 20 mL CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gewünschte Produkt bleibt als Feststoff zurück.

N-(*p*-Amino-phenyl)-monoaza-15-krone-5 (9a)

Ausbeute: 83.6 mg (41 %) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.67$ (m, CH_2 , 20H), 5.30 (s, NH_2 , 2H), 6.65 (d, $^3J = 8.5$ Hz, CH_{ar} , 2H) 7.19 (d, $^3J = 8.4$ Hz, CH_{ar} , 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.5$ (CH_2), 67.2 (CH_2), 68.6 (CH_2), 70.2(CH_2), 71.3 (CH_2), 111.4 (CH_{ar}), 115.7 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 148.3 (C).

N-(*p*-Aminophenyl)-monoaza-18-krone-6 (9b)

Ausbeute: 92.0 mg (43 %) farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.65$ (m, CH_2 , 24H), 5.31 (s, NH_2 , 2H), 6.66 (d, $^3J = 8.5$ Hz, CH_{ar} , 2H) 7.20 (d, $^3J = 8.4$ Hz, CH_{ar} , 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.5$ (CH_2), 67.2 (CH_2), 68.6 (CH_2), 69.1 (CH_2), 70.2(CH_2), 71.3 (CH_2), 111.4 (CH_{ar}), 115.7 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 148.3 (C).

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 354 (100) $[\text{M}]^+$, 339 (16), 326 (6), 266 (4), 236 (6), 208 (7), 192 (8), 178 (20), 164 (18), 150 (16), 133 (16), 120 (46); 106 (23), 91(8).

HR-MS: ber.: 354.2155, gef.: 354.2164.

4.8.8 Synthese der Derivate von Dibenzo-18-krone-6

Di(nitrobenzo)-18-krone-6

500.0 mg (1.4 mmol) Dibenzo-18-krone-6 werden in 10 mL Chloroform gelöst und unter Rühren innerhalb 10 min mit 7.5 mL Eisessig versetzt. Nach weiteren 5 min wird eine Lösung von 0.4 mL Salpetersäure in 1.2 mL Eisessig langsam zugetropft. Hierbei verfärbt sich die zunächst farblose Reaktionslösung gelb-grün. Man läßt eine weitere Stunde rühren und erhitzt anschließend 3 Stunden auf 70°C und läßt unter Rückfluß rühren. Hierbei fällt ein leicht gelber Niederschlag aus. Anschließend wird die abgekühlte Reaktionslösung filtriert, der Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

cis und trans-Produkt werden durch fraktionierte Kristallisation aus 2-Methoxyethanol umkristallisiert und erhält beide Produkte als leicht gelbliche Feststoffe.

cis-Di(nitrobenzo)-18-krone-6 (38)

Ausbeute: 536.0 mg (1.19 mmol, 86 %) gelblicher Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092 w, 2931 m, 2883 m, 1590 m, 1514 s, 1453 m, 1342 s, 1276 s, 1235 m, 1139 s, 1097 m, 1057 m, 995 m, 968 m, 897 w, 868 w, 807 m, 744 m, 722 w, 649 w.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d⁶): δ = 3.92 (m, 4 CH₂, 8H), 4.25 (m, 4 CH₂, 8H), 7.10 (d, ³J = 8.8 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.72 (d, ⁴J = 2.6 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.83 (dd, ⁴J = 2.6 Hz, ³J = 8.8 Hz, CH_{ar}, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d⁶): δ = 68.5 (2 CH₂), 68.6 (2 CH₂), 108.1 (2 CH_{ar}), 112.0 (2 CH_{ar}), 117.1 (2 CH_{ar}), 140.7 (2 CH_{ar}), 147.8 (2 CH_{ar}), 153.9 (2 CH_{ar}).

DEI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 450 (48) [M]⁺, 420 (29), 390 (9), 182 (53), 181 (88), 166 (100), 165 (22), 151 (35), 150 (29), 136 (19), 135 (22), 125 (12), 124 (16), 120 (28), 107 (15), 95 (11) 79 (15), 73 (14), 51 (11).

***trans*-Di(nitrobenzo)-18-krone-6 (39)**

Ausbeute: 536.0 mg (1.19 mmol, 86 %) gelblicher Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092 w, 2931 m, 2883 m, 1590 m, 1514 s, 1453 m, 1342 s, 1276 s, 1235 m, 1139 s, 1097 m, 1057 m, 995 m, 968 m, 897 w, 868 w, 807 m, 744 m, 722 w, 649 w.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.92 (m, 4 CH₂, 8H), 4.25 (m, 4 CH₂, 8H), 7.10 (d, ³J = 8.8 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.72 (d, ⁴J = 2.6 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.83 (dd, ⁴J = 2.6 Hz, ³J = 8.8 Hz, CH_{ar}, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 68.5 (2 CH₂), 68.6 (2 CH₂), 108.1 (2 CH_{ar}), 112.0 (2 CH_{ar}), 117.1 (2 CH_{ar}), 140.7 (2 CH_{ar}), 147.8 (2 CH_{ar}), 153.9 (2 CH_{ar}).

DEI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 450 (48) [M]⁺, 420 (29), 390 (9), 182 (53), 181 (88), 166 (100), 165 (22), 151 (35), 150 (29), 136 (19), 135 (22), 125 (12), 124 (16), 120 (28), 107 (15), 95 (11) 79 (15), 73 (14), 51 (11).

***trans*-Di(aminobenzo)-18-krone-6 (34)**

200.0 mg (0.4 mmol) Di(nitrobenzo)-18-krone-6 werden mit 5.0 mL HCl und 1.5 g Eis versetzt. Zur Reaktionsmischung wird Zinkpulver gegeben, wobei eine komplette Entfärbung der Suspension eintritt. Diese wird neutralisiert, filtriert und mit 20 mL CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gewünschte Produkt bleibt als Feststoff zurück.

Ausbeute: 163.2 mg (95 %) gelblicher Feststoff.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2874 m, 1622 m, 1592 m, 1514 s, 1451 m, 1361 w, 1337 w, 1279 m, 1229 s, 1185 m, 1132 s, 1060 m, 988 m, 954 m, 832 m, 783 w, 704 w, 618 m.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.80 (s, 4 CH₂, 8H), 3.96 (s, 4 CH₂, 8H), 4.68 (m, 2 NH₂, 4H), 6.05 (dd, ⁴J = 1.2 Hz, ³J = 8.4 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 6.25 (s, CH_{ar}, 2H), 6.62 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 CH_{ar}, 2H).

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 68.1 (CH_2), 69.6 (CH_2), 101.1 (C_{ar}), 105.8 (C_{ar}), 116.1 (C_{ar}), 139.5 (C_{ar}), 143.9 (C_{ar}), 149.6 (C_{ar}).

MS (70 eV): m/z (%) = 390 (100) [M] $^+$, 195 (7), 152 (11), 151 (67), 150 (11), 136 (22), 125 (13), 124(33), 95 (28).

4.9 Synthese von Perylenfarbstoffen

4.9.1 Synthese symmetrisch substituierter Perylenbisimide

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

2.0 g (5.1 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) werden mit 5.1 g (12.0 mmol) 1-Hexylheptylamin (**23**) in 10 g geschmolzenem Imidazol 1 Stunde bei 130 °C gerührt. Das warme Reaktionsgemisch wird mit Ethanol (200 mL) in 2M HCl (200 mL) gespült und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene rote Niederschlag wird abfiltriert, im Trockenschrank getrocknet und durch Extraktion mit Chloroform weiter aufgereinigt.

Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel ergibt das Produkt als roten Feststoff.

Ausbeute: 3.1 g (81 %) roter Feststoff.

R_f-Wert: 0.69 (Kieselgel / CHCl₃).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ s, 2926 s, 2856 m, 1698 s, 1657 s, 1595 s, 1578 w, 1507 w, 1458 w, 1458 w, 1434 w, 1405 m, 1339 s, 1252 m, 1210 w, 1174 w, 1124 w, 1107 w, 961 w, 850 w, 810 m, 747 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (t, ³J=6.9 Hz, 4 CH₃, 12H), 1.15-1.28 (m, 16 CH₂, 32H), 1.75-1.83 (m, 4 NCH(CHH)₂, 4H), 2.14-2.21 (m, 4 NCH(CHH)₂, 4H), 5.08-5.14 (m, 2 NCH(CH₂)₂, 2H), 8.52-8.61 (m, 8 CH_{ar}, 8H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.2 (4 CH₃), 20.8 (4 CH₂), 25.1 (4 CH₂), 27.4 (4 CH₂), 29.9 (4 CH₂), 30.5 (4 CH₂), 53.0 (4 NCH(CH)₂), 121.2 (4CH_{ar}), 121.4 (4CH_{ar}), 127.8 (4C_{Perylen}), 124.6 (4C_{Perylen}), 129.3 (4C_{Perylen}) 130.1 (4C_{Perylen}), 132.7 (4C=O).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max.}}$ (*I*_{rel.}) = 458 (0.16), 488.5 (0.60), 524.5 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max.}}$ = 534, 576.

MS (70 eV): *m/z* (%) = 754 (56) [M]⁺, 737 (7), 572 (43), 488 (2), 403 (7), 390 (100), 373 (14), 345 (9), 69 (5), 55 (9).

Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (28)

0.5 g (0.6 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(hexylheptylimid) (**3**) werden in geschmolzenem 8.3 g (85.1 mmol) Maleinsäureanhydrid mit 0.3 g (1.3 mmol) *p*-Chloranil bei 120 °C 7 Tage umgesetzt. Der noch warme Ansatz wird mit 20 mL Ethanol versetzt und auf 80 mL 2 M Salzsäure gegossen. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel. Hierbei wird zunächst mit Chloroform nicht umgesetztes Edukt und *p*-Chloranil eluiert, das Produkt wird mit Chloroform / Eisessig (20:1) erhalten.

Nach Entfernen des Lösemittels erhält man das Produkt als orangen Feststoff.

Ausbeute: 0.4 g (64 %) oranger Feststoff.

R_f-Wert: 0.55 (Kieselgel, CHCl₃ / Eisessig 20:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ s, 2928 s, 2857 s, 1775 s, 1706 s, 1665 m, 1596 m, 1523 w, 1458 m, 1415 m, 1366 s, 1321 s, 1296 m, 1282 m, 1248 w, 1212 m, 1166 m, 1025 w, 938 w, 850 w, 813 m, 794 w, 764 m, 660 m, 586 w, 430 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 CH₃, 12H), 1.23-1.35 (m, 16 CHH, 32H), 1.91-1.98 (m, 2 NCH(CHH)₂, 4H), 2.24-2.32 (m, 2 NCH(CHH)₂, 4H), 5.20-5.29 (m, 2 NCH(CH₂)₂, 2H), 9.24 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 9.48 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 9.54 (s, 2 CH_{ar}, 2H).

UV/Vis (CHCl₃): 413, 438, 468 nm.

Fluoreszenz (CHCl₃): 478, 507 nm.

DEI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 848 (33) [M]⁺, 831 (3), 763 (4), 667 (100), 649 (2), 583 (3), 485 (78), 413 (19), 395 (10), 248 (6), 149 (9), 83 (13), 55 (12).

Darstellung von Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-(*p*-bromphenylimid)-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (29)

60.0 mg (0.1 mmol) Benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-11,12-anhydrid-2,3:8,9-bis(hexylheptylimid) (**28**) werden unter Schutzgas in 10 mL Chloroform gelöst, mit 18.2 mg (0.1 mmol) *p*-Bromanilin (**11**), 72.4 mg (0.4 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und einem Tropfen Trichloressigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Chloroform verdünnt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (10:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als orange-gelbes Pulver.

Ausbeute: 30.7 mg (43 %) oranger Feststoff.

R_f-Wert: 0.65 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 10:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (s, 4 CH₃, 12H), 1.17-1.50 (m, 16 CHH, 32H), 1.91-1.98 (m, 2 NCH(CHH)₂, 4H), 2.24-2.32 (m, 2 NCH(CHH)₂, 4H), 5.19-5.24 (m, 2 NCH(CH₂)₂, 2H), 7.71 (dd, ³J = 7.3 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 7.80 (dd, ³J = 8.3 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 9.28 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 9.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 CH_{ar}, 2H), 9.94 (s, 2 CH_{Perylen}, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 13.0 (4 CH₃), 21.6 (4 CH₂), 26.1 (4 CH₂), 28.3 (4 CH₂), 30.8 (4 CH₂), 31.4 (4 CH₂), 54.4 (2 NCH(CH₂)₂), 121.3 (CH), 121.3 (CH), 122.4 (C), 122.9 (CH), 125.2 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 127.3 (C), 129.2 (CH), 131.2 (CH), 131.5 (C), 165.3 (NC=O).

DEI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 1003 (56) [M]⁺, 1001 (48), 923 (44), 822 (94), 820 (82), 742 (20), 639 (100), 560 (20), 514 (8), 413 (5), 111 (5), 97 (9), 83 (12), 55 (18).

4.9.2 Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenbisimide

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

2.0 g (2.6 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-hexylheptylimid) (**3**) werden in 50 mL *tert*-Butanol unter Rückfluß gerührt. Zu der klaren Lösung werden 0.5 g (8.9 mmol) fein verriebenes 85-prozentiges Kaliumhydroxid gegeben. Die Reaktion wird chromatographisch verfolgt und nach etwa 12 min durch schnelle Zugabe einer Mischung von 15.0 mL Eisessig und 20 mL 2 M Salzsäure abgebrochen. Der dabei entstehende tiefrote Niederschlag wird abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Mit Chloroform wird zunächst nicht umgesetztes Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-Hexyl-heptylimid) (**3**) eluiert. Das gewünschte Produkt läuft mit Chloroform kaum, kann aber anschließend mit Chloroform / Eisessig (10:1) eluiert werden und wird als tiefrotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.3 g (84 %) tiefrotes Pulver.

R_f-Wert: 0.74 (Kieselgel / CHCl₃ / Eisessig).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2954 cm⁻¹ m, 2927 s, 2855 m, 1771 s, 1733 s, 1701 s, 1658 s, 1618 w, 1594 s, 1506 w, 1457 w, 1406 s, 1356 m, 1318 s, 1267 w, 1248 m, 1200 w, 1178 w, 1154 w, 1141 w, 1018 m, 862 w, 810 s, 738 s.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J=7.2 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.17-1.44 (m, 8 CH₂, 16H), 1.81-1.94 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.18-2.32 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 5.13-5.25 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 8.56-8.73 (m, CH_{Perlylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.2 (2 CH₃), 22.8 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 32.5 (2 CH₂), 55.0 (2 NCH(CH)₂), 119.4 (CH), 121.2 (CH), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 124.5 (C), 124.9 (C), 126.9 (C), 127.2 (C), 129.9 (C), 131.4 (C), 132.2 (C), 133.8 (C), 136.7 (2 OC=O), 160.2 (2 NC=O).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max.}$ (*I*_{rel.}) = 432 (0.08), 456 (0.24), 486 (0.61), 522 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max.}$ = 532, 573.

MS (70 eV): m/z (%) = 573 (25) $[M]^+$, 556 (4), 488 (2), 404 (5), 391 (100), 375 (7), 347 (10), 319 (8), 274 (3), 248 (2).

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

1.1g (2.0 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) werden mit 10 g Imidazol versetzt und bei 130 °C gerührt. Zu der Lösung werden 0.4 mL (9.8 mmol) einer 80-prozentigen Hydraziniumhydrat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei 130 °C gerührt. Anschließend wurden zu der warmen Lösung 50 mL Ethanol gegeben und die Mischung auf 120 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach weiteren 2 Stunden wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (10:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 1.0 g (86 %) Beschreibung.

R_f-Wert: 0.62 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 10:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2936 cm⁻¹ s, 2871 m, 2679 m, 1697s, 1487 w, 1459 m, 1387 m, 1243 s, 1180 s, 1038 w, 980 w, 909 w, 824 w, 707 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (t, ³J=7.4 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.17-1.27 (m, 8 CH₂, 16H), 1.77-1.88 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.12-2.25 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 5.05-5.16 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 5.51 (s, NH₂, 2H), 8.33-8.55 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.4 (2 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 27.4 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 55.3 (NCH(CH)₂), 122.5 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (C), 128.2 (C), 129.7 (C), 131.8 (C), 134.1 (C), 135.3 (C), 160.2 (2 NC=O), 160.2 (2 NH₂NC=O).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} . = 532, 572.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 486 nm, c = 6.7 10⁻⁶ mol L⁻¹): Φ = 6 %
bez. S-13.

MS (70 eV): m/z (%) = 587 (9) [M]⁺, 572 (27), 555 (5), 487 (2), 405 (30), 390 (100), 376 (7), 345 (4).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-*N'*-(dimethyl)-hydrazid (16)

Unter Schutzgas werden 0.2 g (0.3 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) mit 1 g Imidazol versetzt und bei 130 °C gerührt. Zu der Lösung werden 0.1 mL (0.7 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin (**19**) zugegeben und die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei 130 °C gerührt. Anschließend wurden zu der warmen Lösung 40 mL Ethanol gegeben und die Mischung auf 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach weiteren 2 Stunden 2 Stunden wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (10:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 0.10 g (0.17 mmol, 50.2 %) tiefrotes Pulver.

R_f-Wert: 0.70 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 10:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³J=6.7 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.22-1.38 (m, 8 CH₂, 16H), 1.82-1.94 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.19-2.31 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 3.16 (s, NN(CH₃)₂, 6H), 5.13-5.23 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 8.48-8.64 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 CH₃), 22.4 (N(CH₃)(CH)₃), 22.6 (N(CH₃)(CH)₃), 27.0 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 43.9 (2 CH₂), 54.9 (NCH(CH)₂), 122.9 (CH), 123.1 (CH), 124.0 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (C), 129.1 (C), 129.4 (C), 131.5 (C), 134.2 (C), 134.7 (C), 163.1 (2 NH₂NC=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 615 (6) [M]⁺, 572 (27), 555 (5), 487 (2), 404 (22), 390 (100), 373 (8), 345 (6), 302 (4), 42 (12).

HR-MS: ber.: 615.3097 gef.: 615.3066.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-nitrophenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (31)

1.1 g (2.0 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) werden mit 550.0 mg (4.0 mmol) *p*-Nitroanilin, einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat und 10 g Imidazol versetzt und bei 130 °C gerührt. Anschließend werden zu der warmen Lösung 50 mL Ethanol gegeben und die Mischung auf 120 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach weiteren 2 Stunden wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform / Ethanol (20:1) als Laufmittel. Der Eluent wird im Vakuum abgezogen, der rote Feststoff erneut in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 1.0 g (72.8 %) roter Feststoff.

R_f-Wert: 0.85 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 20:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2936 cm⁻¹ s, 2871 m, 2679 m, 1697s, 1520 s, 1487 w, 1459 m, 1387 m, 1340 s, 1243 s, 1180 s, 1038 w, 980 w, 909 w, 824 w, 707 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (t, ³J=7.4 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.17-1.27 (m, 8 CH₂, 16H), 1.75-1.89 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.10-2.25 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 5.05-5.15 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 5.51 (s, NH₂, 2H), 7.80 (dd, CH_{ar}, 2H), 7.88 (dd, CH_{ar}, 2H), 8.63-8.79 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.4 (2 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 27.6 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 55.3 (2 NCH(CH)₂), 122.5 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH) 126.3 (CH), 126.6 (C), 128.2 (C), 129.7 (C), 131.8 (C), 134.1 (C), 135.3 (C), 160.2 (2 NC=O), 160.2 (2 NH₂NC=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 693 (20) [M]⁺, 677 (3), 511 (100), 466 (8), 421 (5), 373 (4), 68 (8).

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-bromphenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (12)

100.0 mg (0.2 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) werden unter Schutzgas mit 89.9 mg (0.5 mmol) *p*-Bromanilin (**11**), einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat und 5 g Imidazol versetzt und 4 Stunden bei 130 °C gerührt. Anschließend wurden zu der warmen Lösung 25 mL Ethanol gegeben und die Mischung auf 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach einer weiteren Stunde wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (10:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 52.5 mg (42 %) dunkelroter Feststoff.

R_f-Wert: 0.67 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 10:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2927 cm⁻¹ s, 2855 m, 1699 s, 1661 s, 1594 s, 1578 m, 1489 m, 1433 w, 1404 m, 1343 s, 1254 m, 1176 m, 1124 w, 1072 w, 1014 w, 966 w, 839 w, 810 m, 792 w, 746 m, 512 w, 429 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.22-1.35 (m, 8 CH₂, 16H), 1.82-1.94 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.22-2.31 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 5.13-5.23 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 7.25 (d, ³J = 8.3 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.70 (d, ³J = 8.3 Hz, CH_{ar}, 2H), 8.59-8.72 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.4 (2 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 27.3 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 32.1 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 55.3 (1 NCH(CH₂)₂), 123.4 (CH), 123.8 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 129.9 (CH), 130.2 (CH), 130.8 (C), 132.3 (C), 133.1 (C), 134.4 (C), 134.5 (C), 135.7 (C), 163.7 (NC=O).

DEI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 729 (20) [M]⁺, 727 (19), 546 (100), 544 (85), 466 (8), 421 (4), 373 (18), 274 (2), 232 (5).

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-monoaza-15-krone-5-phenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (10a)

120.0 mg (0.2 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) werden mit 65.2 mg (0.2 mmol) *N*-(*p*-Aminophenyl)-monoaza-15-krone-5 (**9a**), einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat und 5 g Imidazol versetzt und 4 Stunden bei 130 °C gerührt. Anschließend werden zu der warmen Lösung 25 ml Ethanol gegeben und die Mischung auf 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach einer weiteren Stunde wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (20:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 60.6 mg (0.07 mmol, 32.7 %) dunkelroter Feststoff.

R_f-Wert: 0.74 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 20:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm⁻¹ s, 2854 s, 1697 m, 1656 m, 1594 m, 1519 w, 1463 m, 1404 m, 1343 m, 1253 m, 1176 m, 1124 m, 810 w, 746 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.87 (m, 2 CH₃, 6H), 1.13-1.44 (m, 8 CH₂, 16H), 1.81-1.92 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.19-2.30 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 3.63-3.83 (m, CH₂, 20H), 5.14-5.24 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 6.80 (d, ³J = 8.0 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.16 (d, ³J = 9.5 Hz, CH_{ar}, 2H), 8.62-8.77 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.0 (2 CH₃), 23.8 (2 CH₂), 27.2 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 52.8 (NCH(CH)₂), 68.5 (2 CH₂), 70.2 (2 CH₂), 70.6 (2 CH₂), 71.4 (2 CH₂), 111.8 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 126.5 (CH), 129.0 (C), (C), 131.8 (C), 134.5 (C), 134.9 (C), 147.8 (2 NC=O), 164.0 (2 NC=O).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max.}$ (ϵ) = 459 (15700), 490 (46000), 527 (76700).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max.}$ = 535 (1.0), 577 (0.3).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 489 nm, c = 5.8 · 10⁻⁶ mol L⁻¹): Φ = 7 %
bez. S-13.

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 866 (72) $[M]^+$, 806 (4), 573 (20), 488 (4), 391 (100), 319 (10), 274 (4).

Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-monoaza-18-krone-6-phenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (10b) durch Einkondensieren des Phenylamins in das Perylenmonoanhydrid

120.0 mg (0.2 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**4**) werden mit 75 mg (0.2 mmol) *N*-(*p*-aminophenyl)-monoaza-18-krone-6 (**9b**), einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat und 5 g Imidazol versetzt und 4 Stunden bei 130 °C gerührt. Anschließend werden zu der warmen Lösung 25 mL Ethanol gegeben und die Mischung auf 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Nach einer weiteren Stunde wird der entstandene weinrote Niederschlag abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (20:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 50.1 mg (26 %) dunkelroter Feststoff.

R_f-Wert: 0.78 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 20:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.86 (m, 2 CH₃, 6H), 1.23-1.38 (m, 8 CH₂, 16H), 1.71.82-1.93 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.20-2.32 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 3.20-3.80 (m, CH₂, 24H), 5.14-5.24 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 6.82 (d, ³J = 9.6 Hz, CH_{ar}, 2H), 7.16 (d, ³J = 9.6 Hz, CH_{ar}, 2H), 8.60-8.76 (m, CH_{Perylen}, 8H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.0 (2 CH₃), 23.8 (2 CH₂), 27.2 (2 CH₂), 29.2 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 32.4 (2 CH₂), 51.6 (NCH(CH)₂), 68.6 (2 CH₂), 70.1 (2 CH₂), 70.5 (2 CH₂), 70.8 (2 CH₂), 70.9 (2 CH₂), 71.0 (2 CH₂), 111.9 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (C), 129.6 (C), 129.8 (C), 131.5

(C), 131.8 (C) , 134.5 (C), 134.9 (C), 148.0 (2 NC=O), 164.0 (2 NC=O).

UV/Vis (Lösemittel): $\lambda_{\max.} (\epsilon) = 459 (13100), 489 (34800), 527 (57800)$.

Fluoreszenz (Lösemittel): $\lambda_{\max.} = 533 (1.0), 576 (0.3)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc.}} = 489 \text{ nm}, c = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$): $\Phi = 6 \%$
bez. S-13.

DEI-MS (70 eV): $m/z (\%) = 910 (3) [M]^+, 763 (2), 704 (4), 690 (6), 676 (12), 572 (16), 494 (12), 404 (14), 390 (100), 373 (20), 337 (14), 308 (10)$.

Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-monoaza-18-krone-6-phenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (10b) durch Kopplung des Kronenethers an das Perylenbromid

30.0 mg (0.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(*p*-bromphenylimid)-9,10-(hexylheptylimid) (**12**) werden unter Schutzgas mit 11.9 mg (0.5 mmol) Monoaza-18-krone-6 (**13b**), 3.3 mg (0.1 mmol) Lithium-*tert*-butylat, 4.7 mg (4.0 μmol) Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphosphin) und 25 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei 70 °C unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen werden 50 mL Chloroform zugegeben und nacheinander mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wässriger Natriumchlorid-Lösung und Wasser (je 20 mL) gewaschen.

Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel. Das gewünschte Produkt kann mit Chloroform / Ethanol (20:1) rein erhalten werden.

Man erhält das Produkt als tiefrotes Pulver.

Ausbeute: 18.9 mg (52 %) dunkelroter Feststoff.

R_f-Wert: 0.78 (Kieselgel, CHCl₃ / EtOH 20:1).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.81\text{-}0.86$ (m, 2 CH₃, 6H), 1.23-1.38 (m, 8 CH₂, 16H), 1.71.82-1.93 (m, NCH(CHH)₂, 2H), 2.20-2.32 (m, NCH(CHH)₂,

2H), 3.20-3.80 (m, CH_2 , 24H), 5.14-5.24 (m, $NCH(CH_2)_2$, 1H), 6.82 (d, $^3J = 9.6$ Hz, CH_{ar} , 2H), 7.16 (d, $^3J = 9.6$ Hz, CH_{ar} , 2H), 8.60-8.76 (m, $CH_{Perylen}$, 8H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): $\delta = 14.0$ (2 CH_3), 23.8 (2 CH_2), 27.2 (2 CH_2), 29.2 (2 CH_2), 31.8 (2 CH_2), 32.4 (2 CH_2), 51.6 ($NCH(CH_2)_2$), 68.6 (2 CH_2), 70.1 (2 CH_2), 70.5 (2 CH_2), 70.8 (2 CH_2), 70.9 (2 CH_2), 71.0 (2 CH_2), 111.9 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (C), 129.6 (C), 129.8 (C), 131.5 (C), 131.8 (C), 134.5 (C), 134.9 (C), 148.0 (2 $NC=O$), 164.0 (2 $NC=O$).

UV/Vis (Lösemittel): $\lambda_{max.} (\epsilon) = 459$ (13100), 489 (34800), 527 (57800).

Fluoreszenz (Lösemittel): $\lambda_{max.} = 533$ (1.0), 576 (0.3).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc.} = 489$ nm, $c = 6.7 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}): $\Phi = 6$ %
bez. S-13.

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 910 (3) $[M]^+$, 763 (2), 704 (4), 690 (6), 676 (12), 572 (16), 494 (12), 404 (14), 390 (100), 373 (20), 337 (14), 308 (10).

4.9.3 Umsetzung von unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit elektronenarmen Substituenten

4.9.3.1 Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)imid-9,10-anhydrid (**4**) mit 2-Aminomalonsäuredimethylester-Hydrochlorid (**32a**)

287.7 mg (0.5 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptyl)imid (**4**) werden mit 138.0 mg (0.8 mmol) 2-Aminomalonsäuredimethylester-Hydrochlorid (**32a**), 30 mg Zinkacetat-Dihydrat und 6.0 g Imidazol versetzt und 3 Stunden bei 140 °C gerührt. Die noch warme Lösung wird mit 50 mL Ethanol versetzt und in 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Dieses Gemisch wird weitere 30 min gerührt, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Dieser wird anschließend abgesaugt, getrocknet, erneut in Chloroform aufgenommen und mit Methanol wieder ausgefällt.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid. Mit dem Laufmittelgemisch Chloroform / Aceton (10:1) werden nacheinander Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-methylacetat)-imid (**33a**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-imid (**34**) rein erhalten. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Trocknen im Trockenschrank liegen beide als rote Feststoffe vor. Das gewünschte Produkt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-(malonsäuredimethylester)imid) (**35a**) konnte nicht gewonnen werden.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-methylacetat)-imid (**33**)

Ausbeute: 37.4 mg (11 %) roter Feststoff.

R_f-Wert: 0.81 (Aluminiumoxid, Chloroform / Aceton).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2956 cm⁻¹ w, 2972 m, 2857 m, 1745 m, 1699 s, 1660 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1457 w, 1437 m, 1403 m, 1346 s, 1301 w, 1252 m, 1220 w, 1172 n, 1131 w, 1107 w, 1017 w, 992 w, 854 m, 810 m, 750 m.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 3J = 6.9 Hz, CH_3 , 6H), 1.17 – 1.31 (m, 8 CH_2 , 16H), 1.83 (m, 1 $\text{NCH}(\text{CHH})_2$, 2H), 2.19 (m, 1 $\text{NCH}(\text{CHH})_2$, 2H), 3.77 (s, CH_3 , 3H), 4.90 (s, CH_2 , 2H), 5.12 (tt, 3J = 6.0 Hz, 4J = 9.0 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$, 1H), 8.33-8.55 (m, CH_{ar} , 8H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.0 (2 CH_3), 21.6 (2 CH_2), 26.0 (2 CH_2), 28.2 (2 CH_2), 30.8 (2 CH_2), 31.4 (2 CH_2), 40.3 (1 NCH_2), 51.6 (1 OCH_3), 53.9 ($\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 121.5-133.9 (CH_{ar}), 161.8 ($\text{NC}=\text{O}$), 162.4 ($\text{NC}=\text{O}$), 163.4 ($\text{NC}=\text{O}$), 167.5 ($\text{NC}=\text{O}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}}$ = 534, 578.

MS (70 eV): m/z (%) = 644 (33) [M] $^+$, 462 (100), 403 (34), 373 (8), 359 (4), 347 (8).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-imid (34)

Ausbeute: 70.6 mg (24.0 %) roter Feststoff.

R_f -Wert: 0.31 (Aluminiumoxid, Chloroform / Aceton).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} w, 2926 m, 2856 m, 1697 s, 1659 s, 1594 s, 1578 m, 1510 m, 1434 m, 1403 m, 1342 s, 1271 m, 1246 w, 1176 m, 1126 w, 1108 w, 852 m, 810 s, 741 m, 654 m.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 6.4 Hz, CH_3 , 6H), 1.20-1.39 (m, 8 CH_2 , 16H), 1.81-1.95 (m, 1 $\text{NCH}(\text{CHH})_2$, 2H), 2.23-2.34 (m, 1 $\text{NCH}(\text{CHH})_2$, 2H), 5.13-5.25 (m, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$, 1H), 8.54-8.65 (m, CH_{ar} , 8H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.8 (2 CH_3), 22.4 (2 CH_2), 26.7 (2 CH_2), 30.0 (2 CH_2), 31.5 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 54.6 ($\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 122.7 (CH_{ar}), 123.4 (CH_{ar}), 126.4 (CH_{ar}), 126.8 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 130.7 (CH_{ar}), 131.2 (CH_{ar}), 134.1 (CH_{ar}), 135.4 (CH_{ar}), 163.3 ($\text{NC}=\text{O}$), 164.0 ($\text{NC}=\text{O}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}}$ = 533, 577.

DEI-MS (70 eV): m/z (%) = 572 (21) [M] $^+$, 390 (100), 373 (4), 345 (4).

4.9.3.2 Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(hexylheptylimid) (**4**) mit 2-Aminomalonsäurediethylester-Hydrochlorid (**32b**)

150.2 mg (0.3 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(hexylheptylimid) (**4**) werden mit 83.0 mg (0.4 mmol) 2-Aminomalonsäurediethylester-Hydrochlorid (**32b**), 30 mg Zinkacetat-Dihydrat und 6.0 g Imidazol versetzt und 3 Stunden bei 140 °C gerührt. Die noch warme Lösung wird mit 50 mL Ethanol versetzt und in 100 mL 2 M Salzsäure gegossen. Dieses Gemisch wird weitere 30 min gerührt, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Dieser wird anschließend abgesaugt, getrocknet, erneut in Chloroform aufgenommen und mit Methanol wieder ausgefällt.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid. Mit dem Laufmittelgemisch Chloroform / Aceton (10:1) werden nacheinander Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-ethylacetat)-imid (**33b**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-imid (**34**) rein erhalten. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Trocknen im Trockenschrank liegen beide als rote Feststoffe vor. Das gewünschte Produkt Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-(malonsäurediethylester)imid) (**35b**) konnte nicht gewonnen werden.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(2-ethylacetat)-imid (**33b**)

Ausbeute: 95.3 mg (54 %) tiefroter Feststoff.

R_f-Wert: 0.83 (Aluminiumoxid, CHCl₃ / Aceton 10:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹ w, 2927 m, 2857 m, 1740 m, 1699 s, 1660 s, 1595 s, 1597 m, 1507 m, 1458 w, 1436 m, 1404 m, 1346 s, 1378 m, 1346 s, 1302 w, 1252 m, 1212 m, 1172 m, 1128 w, 1107 w, 1028 w, 1014 w, 993 w, 854 m, 810 s, 796 w, 750 s, 726 w, 627 w, 568 w, 490 w.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.17 – 1.32 (m, 19H), 1.81-1.92 (m, 1 NCH(CHH)₂, 2H), 2.14-2.28 (m, 1

NCH(CHH)₂, 2H), 4.24 (q, ³J = 7.0 Hz, CH₂, 2H), 4.86 (s, NCH₂, 2H), 5.02-5.15 (m, NCH(CH₂)₂, 1H), 8.22-8.51 (m, CH_{ar}, 8H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.0 (2 CH₃), 13.2 (CH₃), 21.6 (2 CH₂), 26.0 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 30.8 (2 CH₂), 31.4 (2 CH₂), 40.4 (CH₂), 53.9 (NCH(CH₂)₂), 60.8 (CH₂), 121.4 (CH_{ar}), 122.4 (CH_{ar}), 125.8 (CH_{ar}), 126.5 (CH_{ar}), 129.7 (CH_{ar}), 130.7 (CH_{ar}), 131.2 (CH_{ar}), 134.0 (CH_{ar}), 135.4 (CH_{ar}), 161.7 (NC=O), 162.3 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 658 (31) [M]⁺, 476 (100), 403 (34), 373 (8), 359 (4), 347 (8), 345 (8).

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)imid-9,10-imid (**34**)

Ausbeute: 43.4 mg (29 %) roter Feststoff.

R_f-Wert: 0.31 (Aluminiumoxid, Chloroform / Aceton).

spektroskopische Daten siehe voriges Unterkapitel

4.9.3.3 Umsetzung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-imid (**34**) mit 2-Brommalonsäurediethylester (**36**)

120.0 mg (0.2 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)imid-9,10-imid (**34**) werden unter Schutzgas mit 60.0 mg (0.3 mmol) 2-Brommalonsäurediethylester (**36**), 44.5 mg (0.3 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat und 20 mL DMF versetzt und 3 Stunden bei 140 °C gerührt. Dieses Gemisch wird anschließend mit 20 mL Wasser versetzt und weiter 30 min gerührt, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Dieser wird anschließend abgesaugt, getrocknet, erneut in Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid. Mit dem Laufmittelgemisch Chloroform / Ethanol (10:1) werden nacheinander das gewünschte Produkt Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(1-malonsäurediethylester)imid (**35b**) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-imid (**34**) als Nebenprodukt rein erhalten werde. Nach

Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Trocknen im Trockenschrank liegen beide als rote Feststoffe vor.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-(1-malonsäurediethylester)-imid (35b)

Ausbeute: 75.4 mg (0.1 mmol, 49.7 %) roter Feststoff.

R_f-Wert: 0.82 (Aluminiumoxid, Chloroform / Aceton 10:1).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹ w, 2929m, 2858 m, 1705 s, 1700 s, 1660 s, 1595 s, 1578 w, 1404 m, 1370 m, 1343 s, 1258 s, 1175 m, 1097 m, 1044 s, 860 m, 810 m, 752 m, 725 w, 628 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.13-1.22 (m, 4 CH₂, 16H), 1.25-1.29 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 CH₃, 6H), 1.73-1.85 (m, NCH₂, 2H), 2.10-2.22 (m, NCHCH₂, 2H), 4.25 (q, ³J = 6.8 Hz, CH₂, 2H), 4.75-4.89 (m, NCHCO₂Et, 1H), 5.12 (s, NCH(C₆H₁₃)₂, 1H), 8.39-8.60 (m, CH_{ar}, 8H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.8 (2 CH₃), 13.0 (2 CH₃), 21.6 (2 CH₂), 25.9 (2 CH₂), 28.2 (2 CH₂), 30.8 (2 CH₂), 31.4 (2 CH₂), 53.8 (NCH(CH₂)₂), 55.1 (NCH(C₆H₁₃)₂), 61.5 (2 NCH₂CO), 121.4 (CH_{ar}), 123.5 (CH_{ar}), 126.6 (CH_{ar}), 126.7 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 130.2 (CH_{ar}), 131.0 (CH_{ar}), 134.1 (CH_{ar}), 135.3 (CH_{ar}), 161.3 (NC=O), 163.7 (NC=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 730 (59) [M]⁺, 658 (23), 572 (7), 548 (100), 476 (69), 403 (30), 390 (40), 373 (11), 347 (14), 345 (10).

4.9.4 Bromierung von Perylentetracarbonsäurenbisanhydrid-Derivaten

Kernbromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (1)

2.0 g (5.1 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (1) werden in 50 mL konzentrierte Schwefelsäure gelöst, mit einer Spatelspitze Iod versetzt und auf 90 °C erhitzt. Hierzu werden langsam 0.7 mL (12.8 mmol) Brom zugetropft und nach beendeter Zugabe weitere 5 Stunden bei 90 °C und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wird neutralisiert und mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt. Das ausgefallene Produkt anschließend abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen.

Die Bromierung konnte nicht selektiv einfach durchgeführt werden; es fand parallel Zwei-, Drei- und Vierfachbromierung statt. Die Produkte konnten aber aufgrund ihrer Unlöslichkeit mit chromatographischen Methoden nicht getrennt werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 710 (2) $[M(4Br)]^+$, 630 (6) $[M(3Br)]^+$, 550 (100) $[M(4Br)]^+$, 506 (46), 478 (16).392 (26).

Kernbromierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (4) in Chlorbenzol

0.2 g (0.3 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (4) werden in 50 mL Chlorbenzol unter Schutzgas vorgelegt. Hierzu werden 30.0 μ L (1.4 mmol) Brom in 10 mL Chlorbenzol gelöst getropft und 0.5 g (5 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat zugegeben. Um überschüssiges Brom zu vernichten, wird nach 4 Stunden mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Der rote Feststoff wird erneut in Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Die Spektren zeigen keine Bromierung am Kern, welche im 1H NMR durch eine Aufspaltung der Signale der Protonen am Perylengerüst deutlich werden würde.

Kernbromierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (4) in Chloroform

0.2 g (0.3 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(hexylheptylimid)-9,10-anhydrid (4) werden in 50 mL Chlorbenzol unter Schutzgas vorgelegt. Hierzu werden 30 μL (1.35 mmol) Brom in 10 ml Chlorbenzol gelöst zugetropft und eine Spatelspitze Eisenpulver zugegeben. Um überschüssiges Brom zu vernichten, wird nach 4 Stunden mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Der rote Feststoff wird erneut in Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Die Spektren zeigen keine Bromierung am Kern, welche im ^1H NMR durch eine Aufspaltung der Signale der Protonen am Perylengerüst deutlich werden würde.

5 Zusammenfassung

Die Farbfassung der Terrakottaarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi stellt durch ihre aus Qi-Lack bestehende Grundierung ein besonderes konservatorisches Problem dar. Untersuchungen im Kryo-REM konnten zeigen, dass Wasserverlust der Grundierung eine 10 - 15prozentige Schrumpfung mit sich bringt, welche zu einem irreversiblen Schaden an der Farbfassung führt. Sie verliert hierbei ihre Haftung auf der Terrakotta und fällt ab. In der vorliegenden Arbeit wurden aufbauend auf ersten Ergebnissen von ROGNER die hierzu entwickelten Festigungsmethoden weiter untersucht, ihre Probleme aufgezeigt und die Methoden optimiert.

Über die oben erwähnten Kryo-REM-Untersuchungen konnten nachgewiesen werden, dass die beiden nacheinander aufgetragenen Schichten der Qi-Lack-Grundierung durch einen kapillaren Spalt voneinander getrennt sind. Dieses erschwert eine schadensfreie Tränkung mit Festiger. Es konnte hier die bekannte feine Porenstruktur des Lacks deutlich gezeigt werden. Bei den genannten mikroskopischen Untersuchungen konnten auch Mikroorganismen nachgewiesen werden, welche den Lack teilweise besiedeln und ebenfalls das Eindringen von Festiger erschweren.

Die Festigung wurde auf verschiedenen Wegen getestet wobei sich aber zwei Methoden als am besten geeignet erwiesen:

Bei der so genannten PEG – Methode wurde eine bisher verwendete PU-Dispersion erfolgreich durch eine Acrylat-Dispersion ersetzt. Diese ermöglicht eine sehr gute Festigung und zeigt stark verbesserte Alterungseigenschaften. Diese Methode kommt bei Festigungen direkt in der Grube zum Einsatz (*in-situ* Methode).

Mit der so genannten Elektronenstrahlmethode können Fragmente behandelt werden, die zur Festigung aus der Grube entfernt werden können. Hierbei wird das Fragment mit einer wässrigen, mono- und di-funktionelle Methacrylate enthaltenden Mischung getränkt und die Monomere anschließend oberflächlich durch beschleunigte Elektronen vernetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Kombinationen von Monomeren getestet. Hierbei galt es die Formulierung derart zu

optimieren, um ein möglichst elastisches, nicht-klebriges Polymer zu erhalten. Mögliches Kriechen konnte durch den Einsatz geeigneter Quervernetzer unterbunden werden. Eine Mischung mit einem geringeren Anteil an Quervernetzer erfüllte die genannten Anforderungen, die Festigereigenschaften wurden unter anderem mittels AFM und ESPI überprüft. Die vorliegende Arbeit legt einen Austausch des bisher verwendeten Quervernetzers PEG550-DMA, welcher in der kommerziell erhältlichen Formulierung PLEX 6803-1 mit 15 Gew% vorliegt, durch 7.5 Gew% EG-DMA nahe.

Mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen konnte die Eindringtiefe der beschleunigten Elektronen anhand des resultierenden Polymers gezeigt werden. Es konnte hier auch gezeigt werden, dass nach der Elektronenstrahlhärtung in der Terrakotta Bereiche entstehen, in denen noch ungehärtetes Monomer vorliegt. Um unerwünschte Nachpolymerisation zu vermeiden, welche zu Fleckenbildung auf der Oberfläche der Fragmente führt, gelang es, überschüssiges Monomer aus der Terrakotta nachträglich mit Hilfe von Wasserkompressen zu eluieren.

Es konnte auch gezeigt werden, dass erfolgreich behandelte Fragmente bei konstanter Luftfeuchte gelagert werden müssen, da das festigende Polymer hygroskopisch ist, wodurch bei wechselnder relativer Luftfeuchtigkeit Bewegungen in der Farbfassung entstehen und zu Rissen führen.

Die bei der Terrakottaarmee vorliegende Farbfassung enthält unterschiedlichste mineralische Pigmente. In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Versuche unternommen, die Palette für Nachweismöglichkeiten anorganischer Pigmente bzw. ihrer Kationen zu erweitern. Hierzu wurden Aza-Kronenether-Derivate synthetisiert und auf unterschiedlichen Wegen an den Perylengrundkörper kovalent gebunden. Die Zielsubstanzen verbinden die Eigenschaften einer kationen-komplexierenden Einheit mit der einer fluoreszierenden Einheit.

Zur Darstellung der Azakronenether stellte sich der Weg über substituierte Diethanolamine und Oligoethylenglycolditosylate als der bevorzugte heraus. Bei dem Versuch, primäre Amine mit den entsprechenden Tosylaten umzusetzen konnten nur sehr geringe Ausbeuten erreicht werden.

Die Einkondensation der erhaltenen *N*-(*p*-Aminophenyl)-monoazakronenether in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-hexylheptylimid-9,10-anhydrid 4 war in hohen Ausbeuten möglich.

Der Versuch, Azakronenetherderivate an den Kern des Perylens in der Bayregion direkt anzubringen, scheiterte an der Reindarstellung von in der Bayregion monobromierten Perylenverbindungen.

Auch die literaturunbekannten Azakronenetherderivate des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3:4-hexylheptylimid-9:10-hydrazids waren nicht zugänglich.

Es konnten Perylen-Derivate auf Basis von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3:4-hexylheptylimid-9:10-anhydrid erhalten werden, welche über einen Phenylring mit Monoaza-15-krone-5 bzw. Monoaza-18-krone-6 kovalent verbunden waren. Beide fluoreszieren bereits, obwohl entgegen der PET-Theorie im unkomplexierten Zustand eine Löschung denkbar wäre. Im komplexierten Zustand steigt die Fluoreszenz in Anwesenheit von beispielsweise K^+ -Ionen, in Gegenwart von anderen Kationen bleibt die Fluoreszenz unverändert oder wird gar gelöscht.

6 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
[M] ⁺	Molekülionenpeak
A	Ampere
Abb.	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	Azoisobutyronitril
BDMA	Butyldimethacrylat
ber.	berechnet
BMA	Butylmethacrylat
BPO	Benzoylperoxid
c_m	Konzentration des Stoffes m
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
CHCl ₃	Chloroform
d	optische Weglänge
δ	chemische Verschiebung im NMR bezogen auf TMS
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	
DTA	Differenzielle Thermoanalyse
DVG	Divinylglycol, 1,5-Hexadien-3,4-diol
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
EDX	Energiedisperse Röntgenanalyse
EG-DMA	Ethylenglycol-dimethacrylat
EI-MS	Electronic Ionisation Mass Spektrometry
EMA	Ethylmethacrylat
EtOH	Ethanol
eq	Äquivalente
ESPI	Elektronische Speckmuster Interferometrie
eV	Elektronenvolt
f_m	Funktionalität des Stoffes m
G	Kompressionsmodulus
g	Gramm
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent

Gy	Gray
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HBMA	4-Hydroxybutylmethacrylat
HD	1,5-Hexadien
HDMA	Hexyldimethacrylat
HEMA	2-Hydroxymethylmethacrylat
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPMA	3-Hydroxypropylmethacrylat
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
I _F	Intensität des durch Fluoreszenz emittierten Lichts
I ₀	Intensität des eingestrahlten Lichts
ICT	Internal Charge Transfer
IR	Infrarot
IUPAC	
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
KBE	kolonienbildende Einheit
KPOD	Kaliumperoxodisulfat
KPG	kerngezogenes Präzisionsglasgerät
Kryo-REM	Rasterelektronenmikroskop, geeignet für Tiefemperaturuntersuchungen
L	Liter
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	im NMR: Multiplett im IR: medium
<i>m</i> -	meta-
M _n	mittleres Molekulargewicht
m/z	im Massenspektrum
MMA	Methylmethacrylat
NaI	Natriumiodid
NaOH	Natriumhydroxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
<i>o</i> -	ortho
<i>p</i> -	para

PEG	Polyethylenglycol
PEG-DMA 550	Polyethylenglycol-dimethacrylat, $M_n=550$
PLEX 6803-1	kommerzielle Bezeichnung
PLM	Polarised Light Microscopy
ppm	im NMR
PU	Polyurethan
R	allg. Gaskonstante
R_f -Wert	
rads	
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rh	relative Luftfeuchtigkeit
s	im NMR: Singulett im IR: strong
sec	Sekunde
sek	sekundär
T	Temperatur [K]
t_g	Glasübergangstemperatur
t	im NMR: Triplett
Tab.	Tabelle
TEG-DMA	Triethylenglycoldimethacrylat
tert	tertiär
tert-BuOH	tert-Butanol
THF	Tetrahydrofuran
TsO	Tosyl
TsOCl	Tosylchlorid
UV	Ultraviolett
Vol%	Volumenprozent
w	im IR: weak
ν	Vernetzungsdichte
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Φ_2	Volumenanteil
Φ_F	Fluoreszenzquantenausbeute

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Weiß, M. Strzysch, *Der Brockhaus*, F.A. Brockhaus, Leipzig, Mannheim, **1998**.
- [2] H. Zollinger, *Color Chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1991**.
- [3] C. Herm, C. Thieme, E. Emmerling, Y. Q. Wu, T. Zhou, Z. Zhang, *Analysis of painting materials of the polychrome terra cotta army of the first emperor Qin Shi Huang*, in *Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, 675-684, München, **1995**.
- [4] N. Niimura, T. Miyakoshi, *Identification of oriental lacquer films using pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry*, in *Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege: Ostasiatische und Europäische Lacktechniken*, Hrsg. M. Kühnenthal, **2000**.
- [5] U. Ring, H. Langhals, *Simulationsuntersuchung der Grundierung der Polychromie der Terrakottaarmee des Ersten Kaisers von China, Qin Shihuangdi*, Museum der Terrakottaarmee des Ersten Kaisers von China Qin Shihuangdi - A Reserach in the studies of the Terrakotta warriors in the Mausoleum of the Emperor Qin Shihuang, Verlag für Volkserziehung der Provinz Shaanxi, **1996**, Xi'an.
- [6] M. Kardos, *Fortschritte der Teerfarben*, Hrsg. P. Friedländer, (12), 4935, Springer Verlag, Berlin, **1917**.
- [7] M. Kardos, *DRP 276357*, **1913**.
- [8] H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733-748.
- [9] H. Langhals, Ger. Offen., DE 3016764, (1980-04-30), **1980**.
- [10] A. Rademacher, S. Märkele, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- [11] H. Langhals, S. Demming, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- [12] P. Blanke, *Dissertation*, LMU-München, **2002**.
- [13] K. Fuchs, *Dissertation*, LMU-München, **2004**.
- [14] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, **1991**, Cambridge.
- [15] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053-1059.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91-116.
- [17] D. J. Cram, **1988**, 100, 1041-1052.
- [18] T. M. Fyles, B. Q. Zeng, *Chem. Commun.* **1996**, 2295.
- [19] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515-1554.
- [20] G. Heinrich, *Dissertation*, FU Berlin, **2000**.
- [21] I. Rogner, *Dissertation*, LMU München, **2000**.
- [22] Y. Zhongyi, *The costume colour of Qin Terrakotta Warriors*, in *International Congress on the Polychromy of the Terrakotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang*. 1999: Xi'an, China.

- [23] W. H. Nienhauser, *The Grand Historian Scribe's Records - Volume I: The basic annals of Pre-Han China*, Indiana University Press, **1994**, Indianapolis.
- [24] R. Utz, in *Forschungsbericht für die Jahre 1999 und 2000 des Projektes "Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China" (BMBF, Förderkennzeichen 01 GWS 003)*, 133-157, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, **2001**.
- [25] C. Lin, Übersetzung von: *Shanxi Sheng, Kaogu Yanjiusuo / Shihuangling Qin Yong Geng Kaogu Fadjudui, 1988*), in *Forschungsbericht des Chinaprojektes des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, München, **1992**.
- [26] J. Smalley, V. Smalley, in *Loess Material and Loess Deposits: Formation, Distribution and Consequences - Developments in Sedimentology in Eolian Sediments and Processes*, (38), 51-68, **1982**.
- [27] R. Utz, *Dissertation*, LMU, **2004**.
- [28] J. Rawson, *The British Museum Book of Chinese Art*, **1993**, New York.
- [29] B. Watson, *Records of the Grand Historian: Han Dynasty I*, Columbia University Press, **1961**, Hong Kong.
- [30] C. Blänsdorf, *Jahresbericht des "Chinaprojektes"*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, **2004**, München.
- [31] *Unveröffentlichte Ergebnisse des "Chinaprojektes"*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, **2004**, München.
- [32] W. Noll, *Alte Keramiken und ihre Pigmente- Studien zu Material und Technologie*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägels und Obermiller, **1991**, Stuttgart.
- [33] *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, ed. R. L. Feller, Vol. 1, Cambridge Univ. Press, **1986**, Cambridge, UK.
- [34] S. Bouherour, H. Berke, H.-G. Wiedemann, *Chimia* **2001**, 55 11, 942-951.
- [35] G. Habenicht, *Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, überarb. 3. Aufl., Springer-Verlag, **1997**, Berlin.
- [36] L. Masschelein-Kleiner, *Ancient Binding Media, varnishes and adhesives, ICCROM - International Center for the Study of their Preservation and Restoration of Cultural Property*, **1995**, Rom.
- [37] J. Kumanotani, *Urushi - Proceedings of the Urushi Study Group*, ed. I. Bromelle, P. Smith, Jean Paul Getty Trust, **1988**, Tokyo.
- [38] Y. Du, *Urushi - Proceedings of the Urushi Study Group*, ed. N. S. Bromelle, P. Smith, Jean Paul Getty Trust, **1985**, Tokyo.
- [39] Author, **1997**, 70(12), 3129-3136.
- [40] Y. Nagao, *Progress in organic coatings* **1995**, 26(2-4), 163-195.
- [41] Author, *Polymer Journal* **1994**, 26(1), 67-78.
- [42] S. Wangchareontrakul, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 129-132.
- [43] T. Nakamura, *Biochimica et Biophysica Acta* **1958** 30, 538-542.
- [44] U. Ring, *Dissertation*, LMU, **1994**.

- [45] C. Thieme, *Jahresbericht des "Chinaprojektes BMFT BAU 5028 A" 1996*, Hrsg. B. L. f. Denkmalpflege, 67-75, **1996**.
- [46] H. Ibach, *arcus - Zeitschrift für Architektur und Naturwissenschaften* **1984** 4, 175.
- [47] M. Burton, *Discussions Faraday Soc.* **1952**, 12, 88-98.
- [48] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, **1962**, New York.
- [49] J. Pacansky, R. J. Waltman, *Journal of Radiation Curing* **1988**, 10, 12-25.
- [50] *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Online Version, 7. Edition, **2005**
- [51] R. Mehnert, I. Janovský, A. Pincus, *UV & EB Curing - Equipment and Application Systems*, Skript des Instituts für Oberflächenmodifizierung e.V., **1999**, Dresden.
- [52] J. Pfordt, H. U. v. Grabowski, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* **1995**, 200 3, 198-202.
- [53] J. Herrmann, S. Grigorowa, L. Grigorov, **1976**, 20 6, 619-627.
- [54] J. F. Diehl, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* **1975**, 158 2, 83-86.
- [55] R. Snethlage, *Leitfaden der Steinkonservierung*, Fraunhofer IRB Verlag, **1997**
- [56] A. Prevot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler, M. Magat, *Discussions Faraday Soc.* **1952** 12, 98-109.
- [57] A. Chapiro, *Radiat. Phys. Chem.* **1979**, 14 1-2, 101-116.
- [58] A. R. Khare, N. A. Peppas, *J. of Biomaterial Science* **1993**, 4 3, 275-289.
- [59] J. A. Bouwstra, *Thermochimica Acta* **1995** 248, 319-327.
- [60] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, (II), 248 - 267, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1988**.
- [61] T. P. Davis, M. B. Huglin, D. C. F. Yip, *Polymer Journal* **1988** 29, 701.
- [62] T. P. Davis, M. B. Huglin, *Macromolecules* **1989** 22, 2824.
- [63] T. P. Davis, M. B. Huglin, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 331.
- [64] L. Xia, C. v. Copenhagen, *Polym. Int.* **2001**, 50, 319 - 325.
- [65] T. V. Chirila, Y. C. Chen, B. J. Griffin, I. J. Constable, *Polym. Int.* **1993**, 32, 221 - 224.
- [66] A. W. Czarnik, in *ACS Symposium Fluorescent Chemosensors for Ions and Molecule Recognition*, Hrsg. A. W. Czarnik, (538), 1-9, American Chemical Society, Washington DC, **1992**.
- [67] A. Czarnik, *NATO Advanced Research Workshop: Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, **1996**, Toulouse.
- [68] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 116.
- [69] S. Higashida, H. Tsue, K. Sugiura, T. Kamada, Y. Sakata, Y. Tanaka, S. Taniguchi, T. Okoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1329.
- [70] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322-1324.
- [71] H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1981** 114, 3813-3830.

- [72] H. Langhals, *Anleitung zum Praktikum "Einführung in die Chemie der Polymere", Versuch 10, Department Chemie und Pharmazie, LMU München.*
- [73] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988** 44A, 1189-1193.
- [74] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967** 89, 2495.
- [75] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967** 89, 7017.
- [76] C. J. Pedersen, *Prix Nobel Data 1987* **1988**, 181.
- [77] C. J. Pedersen, **1968**.
- [78] M. J. Calverley, J. Dale, *Acta Chemica Scandinavia* **1982** B36, 241-247.
- [79] H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki, M. Matsuo, T. Shono, *J. Org. Chem.* **1986** 51, 4974-4975.
- [80] G. W. Gokel, B. J. Garcia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 317-3120.
- [81] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, D. J. Zamecka-Krakowiak, *Chem. Rev.* **1989** 89, 929-972.
- [82] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Synlett* **1993** 9, 611-620.
- [83] A. V. Bordunov, J. S. Bradshaw, V. N. Pastushok, R. M. Izatt, *Synlett* **1996** 10, 933-948.
- [84] *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ed. J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, Vol. 51: Aza-Crown Macrocycles, **1993**
- [85] M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990** 63, 1260-1262.
- [86] R. A. Schultz, B. D. White, D. M. Dishong, K. A. Arnold, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985** 107, 6659-6668.
- [87] H.-E. Fierz-Davis, L. Blangey, *Grundlegende Operationen in der Farbenchemie*, 5. Aufl., Springer-Verlag, **1943**, Wien.
- [88] B. Witulski, *Synlett* **1999** 8, 1223-1226.
- [89] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995** 107, 1456-1459.
- [90] A. R. Swamy, L. Streckowski, G. Patonay, *Pract. Spectrosc.* **2001** 25, 95-131.
- [91] G. M. Little, R. Raghavachari, N. Narayanan, H. L. Ostermann, Patent 1994.
- [92] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000** 2, 365-380.
- [93] H. Juling, *Jahresbericht des "Chinaprojektes" 2004 in press*, Bayerisches Landesamt, **2004**.
- [94] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, (I), 64-66, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1988**.
- [95] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Vol. IV, E. Vollmert Verlag, **1988**, Karlsruhe.
- [96] M. Serra, *Quaderno de la Ricerca Scientifica* **1972**, 81, 50-57.
- [97] V. Barcellona, G. Magaudda, P. Rossi-Doria, in *Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte*, 603-622, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, **1976**.
- [98] *Blei - Teil C*, in *Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie*, 699, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.

-
- [99] A. E. Jarad, G. Gülker, *Untersuchungen zum Vergleich verschiedener Festiger mittels ESPI*, in *Schlussbericht des Projektes "Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China"*, **2003**.
- [100] Authorengemeinschaft, *Organikum*, VEB Leipzig, 265-268, **1989**.
- [101] M. P. Vladimirova, S. D. Simova, E. R. Stnoeva, M. I. Mitewa, *Dyes and Pigments* **2001**, 50, 157-162.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Daniela Bathelt
geboren am	12. November 1974 in Neuendettelsau
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung:

1981 – 1985	Grundschule Nürnberg
1985 – 1992	Gymnasium der Wilhelm – Löhe – Schule, Nürnberg
1992 – 1993	St. Leonards School, St. Andrews (Schottland)
1993	Schottische Hochschulreife
1993 – 1995	Gymnasium der Wilhelm – Löhe – Schule, Nürnberg
1995	Allgemeine deutsche Hochschulreife

Hochschule

WS 1995/96 – WS 2000	Chemiestudium an der Friedrich – Alexander – Universität Erlangen – Nürnberg (Vordiplom 12/1997; Diplomprüfung 12/2000)
SS 1998	Forschungssemester im AK Prof. Dr. E. Uggerud an der Universitetet i Oslo (Norwegen)
WS 2000 – SS 2001	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. R. Saalfrank Thema: „Dynamische Molekülprozesse: der Bailer-Twist in vierkernigen Magnesiumchelatkomplexen“
09/2001 – 01/2005	Promotion im Department Chemie und Pharmazie der Ludwig – Maximilians – Universität unter Anleitung von Prof. Dr. H. Langhals

Berufserfahrung

09/2001 – 01/2005	Angestellte Dipl. Chemikerin im „Chinaprojekt“ des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München; Projektleiter: Prof. Dr. R. Snethlage
seit 02/2005	Laborleiterin bei Fa. Henkel, Düsseldorf, Abteilung Strategic Development Adhesivs