



Doctoral Thesis

Synthesis of compounds presenting three and four anthracene units as potential connectors to mediate infinite lateral growth at the air/water interface

Author(s):

Münzenberg, Cindy

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006053479> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 18815

**Synthesis of Compounds Presenting Three and Four Anthracene Units as
Potential Connectors to Mediate Infinite Lateral Growth at the Air/Water
Interface**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

CINDY MÜNZENBERG

Dipl.-Chem., Friedrich-Schiller Universität Jena

born August 23, 1979

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dieter Schlüter, examiner
Prof. Dr. Peter Walde, co-examiner
Prof. Dr. Nicholas Spencer, co-examiner

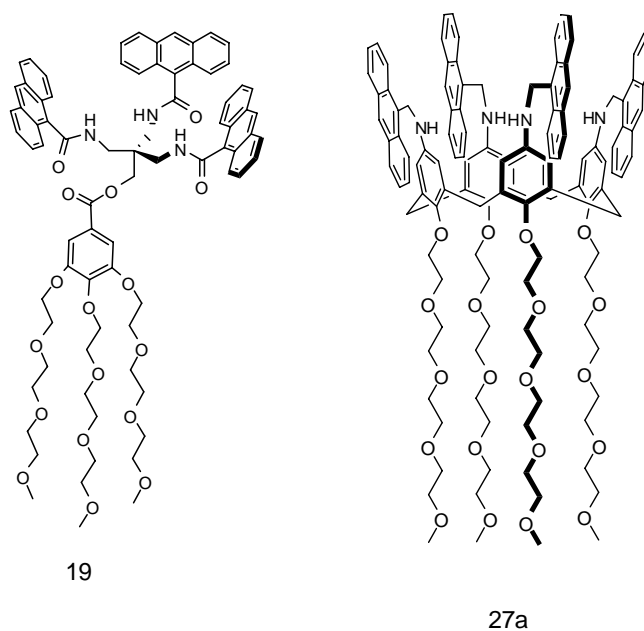
Zürich, 2009

Summary

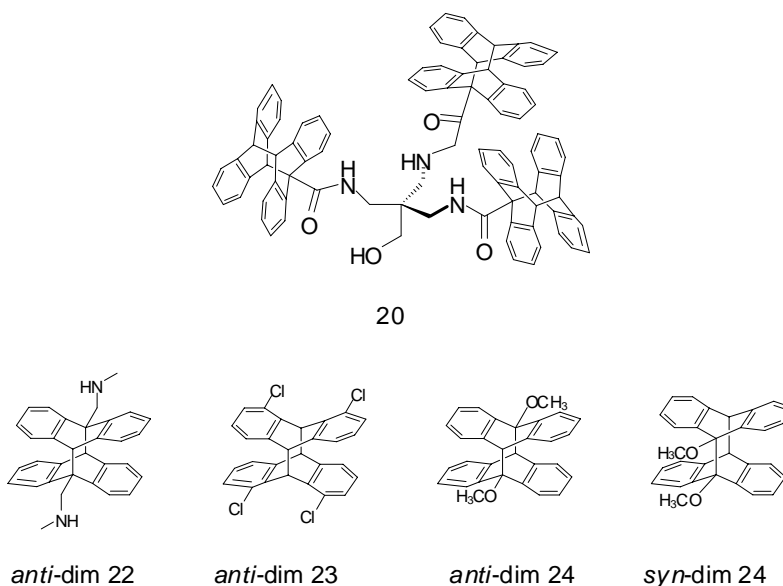
The present thesis is concerned with the synthesis and characterization of monomers and their photochemically induced polymerization at the air/water interface. It was aimed at preparing amphiphilic monomers which are able to form a monolayer at the air/water interface. Spreading of monomers to generate an ordered monolayer at the interface, i.e. at the air/water is denoted as interfacial approach. UV-light irradiation was utilized to polymerize this monolayer. All monolayer experiments were accomplished by means of the Langmuir-Blodgett-technique. This first attempt towards two dimensional (2D) polymers combines rational monomer design followed by the interfacial approach. A 2D polymer, as understood in this thesis, is characterized through its periodicity, its long-range order, a thickness corresponding to the height of the monomer, and an (almost) infinite lateral extension of the covalently connected monomers.

Two monomer families containing either three or four connective units, named as tripod-and tetrapod-family with regard to their functionality were synthesized. The dimerization of anthracene, a photochemically induced [4+4]-cycloaddition, was chosen to covalently connect the monomers. The synthesis strategy for both monomer families including the incorporation of three or four anthracenes respectively was based on familiar organic reactions in solution, exemplary amide coupling or esterification.

Monomers based on a pentaerythritol scaffold equipped with different polar tails led to a collection of monomers belonging to the tripod-family. Monomers bearing four connective units were accomplished by using cone-shaped calix[4]arenes which allowed the attachment of four anthracenes at the upper rim. Amphiphilicity of the monomers was achieved through the introduction of different tails at the lower rim of the calix[4]arenes. One representative of each monomer-family is depicted in Figure A.

**Figure A**

The extent of polymerization depends on the high-yielding anthracene dimerization within the monolayer at the air/water interface. It was challenging to analyze the polymeric monolayer due to the small amount of material involved in a Langmuir-Blodgett-experiment which subsequently required highly sensitive analysis methods. Therefore, the dimerization of different anthracene derivatives (Figure B) in solution was preliminarily studied to develop insights regarding expectable yields of dimerization and the applicability of spectroscopic methods to characterize the dimers obtained. Yields were found to be in the range of 40 – 70% whereas only the *anti*-isomer of the anthracene dimers was obtained. The dimers generated from 9-methoxy anthracene for which the *syn*- and *anti*-isomer (*syn-dim 24* and *anti-dim 24*) was isolated, the yield increased up to 92%.

**Figure B**

Among other spectroscopic methods, IR-spectroscopy was applied to prove the formation of anthracene dimers. The newly formed bridgeheads at 9,9'- and 10,10'- position were consistently observed to appear at around 1454 cm^{-1} and 1474 cm^{-1} in the IR-spectrum for the dimers **20**, *anti*-dim **22**, *anti*-dim **23**, *anti*-dim **24** and *syn*-dim **24**. The collected IR-spectroscopy data is in good agreement with already published results.

The potential to dimerize manifold was observed using compound **6** which was found to undergo a threefold intermolecular dimerization with parent anthracene yielding model compound **20**, the stoichiometric 1: 3 adduct. The UV-Vis spectrum of **20** revealed the complete disappearance of the characteristic anthracene signals. The “homopolymer” out of **6** was observed to show free anthracene signals (end groups) in the UV-Vis spectra - similarly to the “homopolymer” out of monomers **27a** at high concentrations (125 mM). The UV-Vis spectra of **27a** polymerized at low concentrations (10 mM) elucidated the complete conversion of the anthracenes indicating that this type of monomer and monomers based on **6** allow a manifold dimerization.

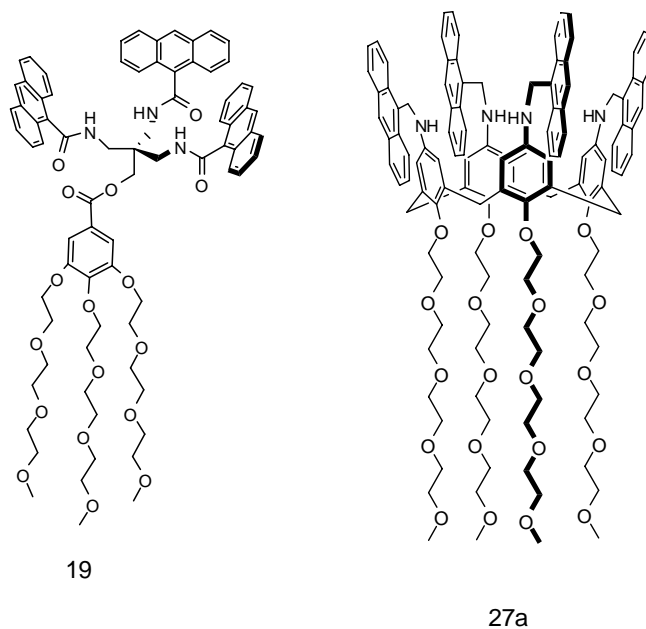
The interfacial behavior for **6**, **16b**, **17** – **19** (tripod-family), and **27a** (tetrapod-family) at the air/water interface was concluded from the recorded isotherms. Monomer **6** was found to form a stable and homogenous monolayer, but its reversible formation was not possible,

presumably due to its high crystallinity. Among the tripod-family only **16b** was observed to form a stable monolayer which can be reversibly formed. Monomer **27a** showed excellent film forming properties, its isotherm was fully reversible. At a surface pressure of 25 mN/m, the monolayer of **27a** appeared to be very stable versus time (1800 sec) and its visualization using Brewster angle microscopy (BAM) disclosed a uniform monolayer. The transfer of the non-irradiated and also the irradiated monolayer onto different solid substrates was undertaken to further characterize the monolayer generated at the air/water interface. The layer thickness was determined by ellipsometry. The values obtained for the non-irradiated (17 – 19 Å) and the irradiated layer (20 – 21 Å) corresponded to the height of the monomer **27a**, theoretically 24 Å in its fully extend form, the presence of the monolayer was proven. X-ray photon spectroscopy (XPS) for the non-irradiated monolayer verified its theoretical atomic composition. Further, angle resolved XPS revealed increased carbon and decreased oxygen content at high emission angle suggesting the monomer's orientation: the anthracenes are located at the top of the layer and the polar chains point towards the substrate. Since only the irradiated monolayer of **27a** could be visualized by optical microscopy after transfer on a Cu-grid via Langmuir-Schaefer-transfer, cross-linking at the air/water interface was assumed. It was astonishing that a layer with a thickness of about 21 Å could be visualized by optical microscopy! This fact supported the assumption that monomers which were previously synthesized are able to undergo a covalent connection at the air/water interface. For non-irradiated monolayers of **27a**, this result was never observed. Infrared-reflection-absorption-spectroscopy (IRRAS) of **27a** at the air/water interface supported the assumption of anthracene dimerization since the spectra revealed the absorption of the anthracene bridgeheads as observed for **20**, *anti-dim22*, *anti-dim23*, *anti-dim24* and *syn-dim24*. The covalent connection at the air/water interface can therefore attributed to the dimerization of anthracenes.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Monomeren und deren photochemisch induzierten Polymerisation an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Ziel der Arbeit war es, amphiphile Monomere, die an der Wasser/Luft-Grenzfläche Monolagen ausbilden, bereitzustellen. Durch das Bestrahlen der geordneten Monolagen mit UV-Licht wurde die Polymerisation an der Grenzfläche induziert. Alle Monolayer-Experimente wurden unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik durchgeführt. Die Kombination aus optimierten Monomerdesign und Verwendung einer geeigneten Grenzfläche stellt einen ersten Ansatz zur Bereitstellung zweidimensionaler (2D) Polymere dar. Als Charakteristikum für ein 2D Polymer soll dessen Periodizität und folglich seine weitreichende strukturelle Ordnung zwischen den kovalent verknüpften Monomeren, eine nahezu unendliche laterale Ausdehnung bei einer Schichtdicke, die mit der Höhe eines Monomers korreliert, gelten.

Zu diesem Zweck wurden zwei Monomerfamilien mit drei oder vier polymerisierbaren Einheiten synthetisiert, die im Folgenden als Tripod- oder Tetrapodfamilie bezeichnet werden. Beispielhaft sind Vertreter der Monomerfamilien in Abbildung A gezeigt. Die Dimerisierung von Anthracene, eine photochemisch initiierte [4+4]-Cyloaddition, sollte zur kovalenten Verknüpfung der Monomere genutzt werden. Die Synthesestrategie beider Monomerfamilien, einschließlich der Anbindung der zu dimerisierenden Anthracene, basiert auf Anwendung bekannter organischer Reaktionen, beispielsweise der Amidknüpfung oder der Veresterung.

**Abbildung A**

Monomere basierend auf einem Pentaerythritolgerüst ausgestattet mit unterschiedlichen polaren Schwanzgruppen ergaben ein Monomerset, welches die Tripodfamilie darstellt. Mit vier polymerisierbaren Einheiten ausgestatteten Monomere konnten unter Verwendung eines Grundkörpers, bestehend aus einem Calix[4]arene, bereitgestellt werden. Die unterschiedlichen Funktionalitäten am oberen und unteren Ring des Calix[4]arens ermöglichten die selektive Anbindung der Anthracene ausschließlich am oberen Ring. Der untere Ring konnte chemisch so modifiziert werden, dass die Monomere amphiphilen Charakter besitzen.

Der Polymerisationsgrad ist abhängig von der Effizienz der Anthracen-Dimerisierung innerhalb der an der Grenzfläche gebildeten Monolage. Es stellte eine große Herausforderung dar, die polymerisierte Monolage zu untersuchen, da Langmuir-Blodgett-Experimente einen äußerst geringen Substanzbedarf aufweisen und somit analytische Methoden mit einer extrem hohen Empfindlichkeit erfordern. Für erste Studien wurde aus diesem Grund auf die Dimerisierung von verschiedenen Anthracenderivaten in Lösung zurückgegriffen. Anhand der Experimente in Lösung sollten Schlussfolgerungen hinsichtlich der Ausbeute der Dimerisierung sowie die Evaluierung geeigneter spektroskopischer Methoden erfolgen. Die gefundenen Ausbeuten für Dimerisierungen in Lösung lagen zwischen 40 – 70%, wobei in

diesen Fällen lediglich das *anti*-Isomer des Anthracene-Dimers isoliert werden konnte. Eine Ausnahme bildet das Dimer ausgehend von 9-Methoxyanthracen, für welches das *syn*- und *anti*-Isomer (*syn-dim 24* und *anti-dim 24*) mit einer Ausbeute von 92% isoliert werden konnte.

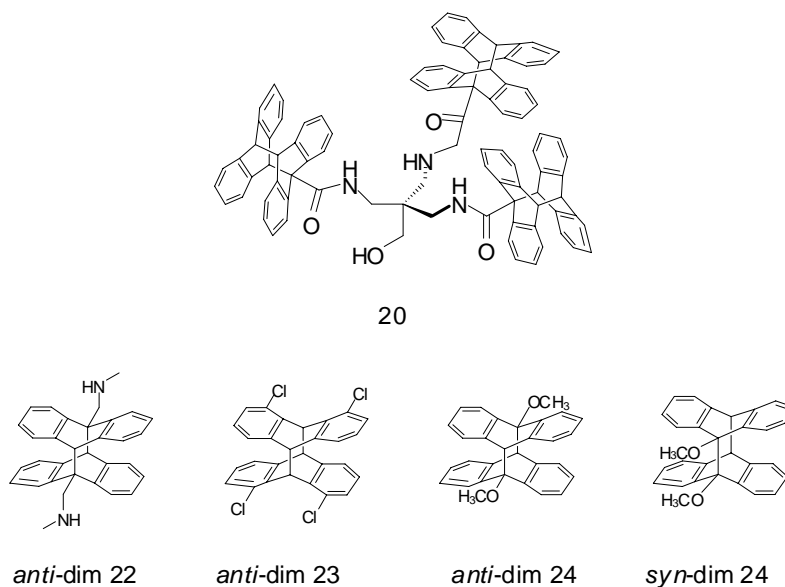


Abbildung B

Zur Charakterisierung der Dimere diente neben anderen spektroskopischen Methoden die IR-Spektroskopie. Die neu entstandenen Brückenköpfe in 9,9'- und 10,10'- Position wurden durchgängig bei 1454 cm^{-1} und 1474 cm^{-1} in den IR-Spektren für die Dimere **20**, *anti-dim 22*, *anti-dim 23*, *anti-dim 24* und *syn-dim 24* beobachtet. Diese Resultat stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen überein.

Es konnte gezeigt werden, dass die Dimerisierung in einem Molekül mehrfach erfolgen kann, indem ausgehend von Verbindung **6** durch Umsetzung mit Anthracen das 1:3 Addukt erhalten werden konnte. Die so entstandene Modelverbindung **20** zeigte erwartungsgemäß keinerlei Anthracen-Signale im UV-Vis Spektrum mehr. Die „Homopolymerisation“ von **6** weist im Gegensatz dazu auf Anthracen zurückzuführende Absorptionen im UV-Vis Spektrum auf, die die Bildung eines irregularen Netzwerkes mit freien Anthracenen als Endgruppen schlussfolgern lassen. In ähnlicher Weise bestätigt das UV-Vis Spektrum einer 125 mM Lösung von **27a** nach Bestrahlung mit UV-Licht das Vorhandensein von Anthracen-Signalen,

die als Endgruppen eines Polymers verstanden werden können. Eine 10 mM Lösung von **27a** zeigt nach Bestrahlung das Verschwinden der Anthracen-Signale im UV-Vis Spektrum. Folglich eignen sich Monomere ausgehend von **6** und **27a**, um mehrfache Dimerisierungen in einem Molekül zu ermöglichen.

Das Verhalten der Monomere an der Grenzfläche wurde anhand von Isothermen für **6**, **16b**, **17** – **19** und **27a** beurteilt. Verbindung **6** bildete eine stabile und homogene Monolage, jedoch war deren Bildung nicht reversibel. Die Annahme, dass ein hohes Maß an Kristallinität für dieses Verhalten verantwortlich ist, konnte durch Brewster-Winkel-Mikroskopie (BAM) Aufnahmen bestätigt werden. Innerhalb der Tripodfamilie bildete lediglich **16b** eine stabile Monolage, die reversibel erhältlich war. Monomer **27b** zeigte hervorragende Filmbildungseigenschaften, einschließlich der Reversibilität hinsichtlich der Monolagenbildung. Die Stabilität der ausgehend von **27a** gebildeten Monolage bei einem Oberflächendruck von 25 mN/m konnte über einen Zeitraum von 1800 Sekunden gezeigt werden. BAM-Aufnahmen von **27a** zeigten eine homogene Monolage, deren Transfer auf ein festes Substrat im nicht bestrahlten wie auch im bestrahlten Zustand die Charakterisierung eben dieser ermöglichte. Die Schichtdicke der transferierten Monolagen wurden mittels Ellipsometrie bestimmt. Die Resultate für die unbestrahlte (17 – 19 Å) und die bestrahlte Monolage (20 – 21 Å) korrelierte sehr gut mit der zu erwartenden Höhe von 24 Å für **27a** in seiner komplett gestreckten Form. Das Vorhandensein einer Monolage bei den gewählten Versuchsbedingungen konnte somit bestätigt werden. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der nicht bestrahlten Monolage konstatierte die theoretisch zu erwartende atomare Zusammensetzung. Winkelabhängige XPS-Messungen ergaben einen Anstieg der Kohlenstoffkonzentration und eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration bei kleinen Emissionswinkeln. Dieses Ergebnis stützt die Annahme der Monomerausrichtung innerhalb der Monolage: die Anthracene befinden sich im äußeren Bereich der Monolage, wohingegen die polaren Schwanzgruppen zum Substrat gerichtet sind. Bestrahlte Monolagen von **27a** konnten unter Anwendung der Langmuir-Schäfer-Technik auf Kupfer-Netze transferiert werden. Der die Kupfer-Netze überspannende kovalente Film konnte im optischen Mikroskop sichtbar gemacht werden. Es war überraschend, dass Monolagen mit einer Schichtdicke von ca. 21 Å im optischen Mikroskop sichtbar sind! Für unbestrahlte Monolagen von **27a** war es in keinem Versuch möglich, Kupfer-Netze zu überspannen. Diese Tatsache stützt die Annahme, dass die synthetisierten Monomere in der Lage sind, kovalente Verknüpfungen an

der Grenzfläche auszubilden. Mit Hilfe von Infrarot-Reflexions-Absorptions Spektroskopie (IRRAS) von **27a**, direkt an der Wasser-Luft-Grenzfläche, konnte gezeigt werden, dass eine bestrahlte Monolage die Brückenkopfsignale - wie bereits bei den Modelverbindungen **20**, **anti-dim22**, **anti-dim23**, **anti-dim24** und **syn-dim24** gefunden - zeigte. Die kovalente Verknüpfung an der Grenzfläche konnte somit der Anthracen-Dimerisierung zugeordnet werden.