

DISS ETH No. 19920

Functionalized Carbon Nanostructures from Glycosylated Oligo(ethynylene)s

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

Tobias Nikolaus Hoheisel

MSc ETH Chemistry

born: October 12, 1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, examiner

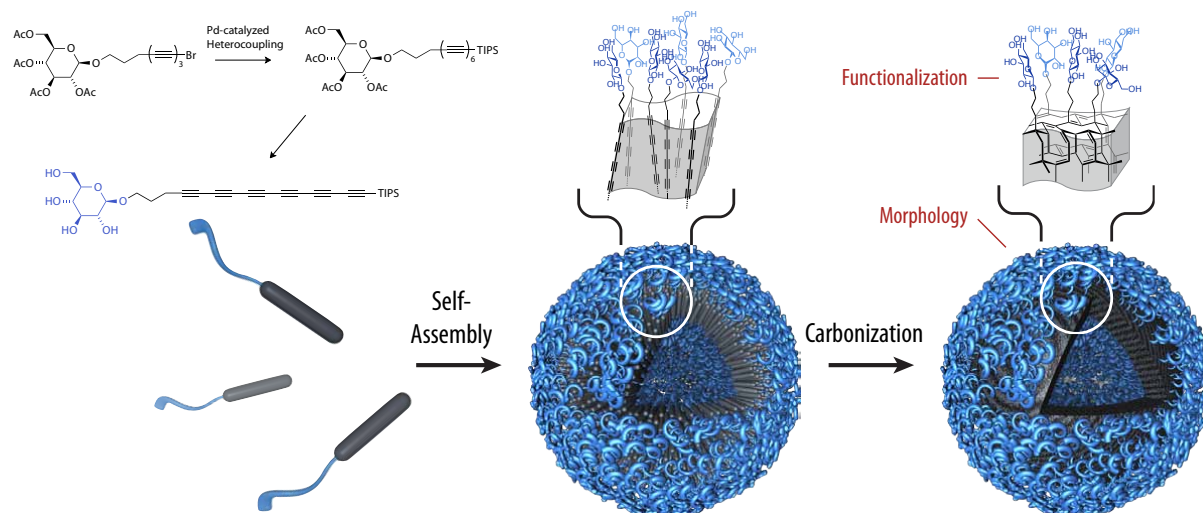
Prof. Dr. Holger Frauenrath, co-examiner

Prof. Dr. Rik Tykwinski, co-examiner

Zürich, 2011

Summary

In the present thesis, the synthesis, self-assembly, and carbonization of glycosylated, amphiphilic oligo(ethynylene)s was investigated with the aim to develop a novel “wet-chemical” approach for the preparation of functionalized carbon nanostructures under mild conditions.



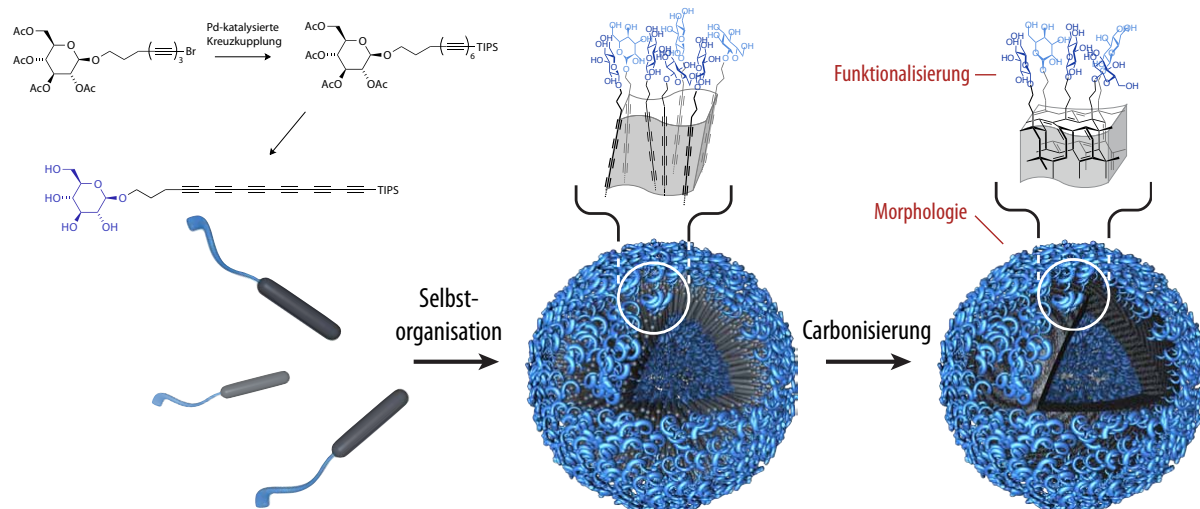
For this purpose, a novel, mild and copper-free synthesis for carbon *sp-sp* heterocoupling reactions was developed which was subsequently used for the preparation of glycosylated oligo(ethynylene)s up to the hexa(ethynylene) on the multi-gram scale. Additionally, a dimerization reaction of bromine-terminated oligo(ethynylene)s in the solid state was discovered which had not been reported before.

Aggregation of a glycosylated hexa(ethynylene) in aqueous solution was proven by dynamic light scattering as well as UV spectroscopy. With the aid of cryogenic transmission electron microscopy, the hexa(ethynylene)s were found to form vesicles. Using a vesicle extruder, the size of the vesicles was adjusted on the nanometer scale, and their polydispersity was reduced considerably. UV irradiation at 1 °C allowed to transform the vesicles in aqueous solution into hollow carbon nanocapsules. These carbon nanocapsules were subsequently characterized with cryogenic transmission electron microscopy, dynamic light scattering, small angle X-ray scattering, Raman and X-ray photoelectron spectroscopy, as well as ^1H NMR spectroscopy.

Furthermore, the behavior of a glycosylated hexa(ethynylene) at the air-water interface was investigated. The formation of stable films at the air-water interface was observed by tensiometric measurements. The films were subsequently characterized by infrared reflection-absorption spectroscopy, Brewster angle microscopy, and transmission electron microscopy. A cross-linking of the reactive hexa(ethynylene) moiety was induced by UV irradiation, which yielded carbonized films at the air-water interface.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese, die Selbstorganisation sowie die Carbonisierung von glycosylierten, amphiphilen Oligo(ethynylen)en im Hinblick auf die Entwicklung eines neuartigen “nass-chemischen” Verfahrens zur Herstellung von funktionalisierten Kohlenstoffstrukturen unter milden Bedingungen untersucht.



Zunächst wurde eine neuartige, milde und kupferfreie Synthesemethode für Kohlenstoff-Kohlenstoff *sp-sp* Bindungen entwickelt, welche anschliessend zur Darstellung von hochreaktiven, glycosylierten Oligo(ethynylen)en bis zum Hexa(ethynylen) im Multigramm-Maßstab verwendet wurde. Dabei wurde ferner eine bisher noch nicht beschriebene Dimerisierungsreaktion von bromterminierten Oligo(ethynylen)en im Festkörper entdeckt und untersucht.

Mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung sowie UV Spektroskopie konnte die Aggregation eines glycosylierten Hexa(ethynylen)s in wässriger Lösung gezeigt werden. Darüber hinaus wurde mit Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie die Bildung von Vesikeln beobachtet. Mit Hilfe eines Vesikelextruders gelang es, die Grösse der gebildeten Vesikel im Nanometerbereich einzustellen, sowie deren Polydispersität erheblich zu verringern. Durch UV-Bestrahlung konnten die erhaltenen Vesikel in wässriger Lösung bei Temperaturen von 1 °C in wasserlösliche, hohle Kohlenstoffkapseln verwandelt werden. Diese Kohlenstoffnanokapseln wurden anschliessend mittels Elektronenmikroskopie, dynamischer Lichtstreuung, Kleinwinkelröntgenstreuung, Raman Spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie sowie ^1H NMR Spektroskopie charakterisiert.

Ferner wurde das Verhalten eines glycosylierten Hexa(ethynylen)s an der Wasser-Luft Grenzfläche untersucht. Mittels tensiometrischen Messungen konnte die Bildung von stabilen Filmen auf der Wasseroberfläche beobachtet werden, welche durch Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie, Brewster-Winkel Mikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert wurden. Durch UV-Bestrahlung wurde eine Reaktion der reaktiven Hexa(ethynylen)e hervorgerufen, welche zur Bildung von quervernetzten kohlenstoffreichen Filmen auf der Wasseroberfläche führte.