

Supramolekulare Strukturbildung von Polymer- und
Flüssigkristallsystemen
im nanoskaligen Confinement

DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(DOCTOR RERUM NATURALIUM)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Christopher Stillings
aus Leverkusen

Marburg a. d. Lahn 2006

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Als Dissertation angenommen am _____

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim H. Wendorff
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2006

Meinen Eltern

Doris H. E. und Herbert Stillings

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum zwischen 01. Mai 2003 und 10. Dezember 2006 an der Philipps Universität Marburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Joachim H. Wendorff in Zusammenarbeit mit und im Arbeitskreis von Dr. Martin Steinhart am Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, sowie Frau Dr. Laurence Noirez am Laboratoire Léon Brillouin am Centre Nationale des Études Nucleaires in Saclay entstanden. Darüber hinaus trugen Kooperationen mit Prof. Hans-Werner Schmidt an der Universität Bayreuth, Prof. Dr. Guido Germano sowie Prof. Dr. Andreas Greiner, beide Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg, essentiell zur Durchführung der hier beschriebenen Arbeiten bei.

Ihnen und ihren Mitarbeitern, insbesondere Markus Geuss, Silko Grimm, Kathrin Schwirn und Danilo Zschech (alle Halle), Hakima Mendil (Saclay), Edgar Martin, Stephanie Schlitt, Robin Pettau (Marburg), Dr. Klaus Kregel (Bayreuth) gebührt mein besonderer Dank. Einige der hier beschriebenen Ergebnisse gehen zurück auf durch mich mitbetreute Diplomarbeiten, deren Verfassern Stefanie Schlitt, Robin Pettau, Jens Paraknowitsch und Johannes Schmidt ich für ihr Engagement und ihre Leistung danke.

Christopher Stillings

Marburg, Dezember 2006

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Einleitung	5
2.1 Diskotische Flüssigkristalle	5
2.1.1 Diskoten	6
2.1.2 Optoelektronische Eigenschaften und Dotierung	11
2.2 Polymere auf Basis diskotischer Flüssigkristalle	16
2.2.1 Diskotische Netzwerke	17
2.2.2 Diskotische Hauptkettenpolymere	18
2.2.3 Diskotische Seitenkettenpolymere	18
2.3 Blockcopolymere	21
2.3.1 Flüssigkristalline Blockcopolymere	22
3. Methoden	25
3.1 Synthese der diskotischen Verbindungen	25
3.1.1 Niedermolekulare Triphenylengrundgerüste	25
3.1.2 Allgemeine Aspekte zur Synthese von flüssigkristallinen Blockcopolymeren	28
3.1.3 Aufbau von diskot. Blockcopol. über (pseudo)lebende radikalische Polymerisation	29
3.1.4 Monomere	31
3.1.5 Polymeranaloge Umsetzung	32
3.2 Nanostrukturierung durch Template	36
3.2.1 Selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidtemplate	36
3.2.2 Benetzung planarer Substrate	38
3.2.3 Benetzung durch Polymere: precursor Filme	40
3.2.4 Makromolekülkonformation in dünnen Schichten	41
3.2.5 Benetzung von porösen Templaten	44
3.3 Oberflächenmodifizierung von Templatstrukturen	47
3.3.1 Poly(paraxylylen): Eigenschaften und Darstellung	48
3.3.2 Ergebnisse und Diskussion	52
3.4 Virtuelle Nanostrukturierung: Molekulardynamische Simulationen	57
3.4.1 Molekulardynamische Simulationen	57
3.4.2 Transfer vom Experiment in die Theorie	60
3.4.3 Ergebnisse und Diskussion	61

4. Ergebnisse und Diskussion	63
4.1 Synthesearbeiten	63
4.1.1 Synthese und Polymerisation diskotischer Monomere	63
4.1.2 Syntheseoptimierungen und Polymerisationen an Modellsubstanzen	67
4.1.3 Polymeranaloge Umsetzungen	77
4.1.4 Charakterisierung der resultierenden Polymere	79
4.2 Strukturbildung von diskot. Flüssigkristallen in zyl. Confinement	87
4.2.1 Ada-PBT in Aluminiumoxidtemplaten	90
4.2.2 Dotierte Ada-PBT-Nanodrähte	91
4.2.3 Temperatur	96
4.2.4 Oberflächenmodifikation durch PPX-n	98
4.2.5 Diskotische Polymere im Confinement	99
5. Anhang zu Ergebnisse und Diskussion	101
5.1 Methodenentwicklung DSC	101
5.1.1 DSC-Untersuchungen an reinem und dotierten Ada-PBT	101
5.1.2 DSC Untersuchungen an reinem und dotierten Ada-PBT im Templat	103
5.1.3 Entwicklung einer neuen Variante zur DSC Messung von Templatproben	107
6. Experimenteller Teil	109
6.1 Allgemeine Probenpräparation durch WASTE Verfahren	109
6.2 Weitwinkelröntgenbeugung (WAXS) an Templaten	115
6.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	117
6.4 Analytikmethoden und Chemikalien	118
6.5 Synthesen	121
6.6 Polymerisationen	141
6.7 Polymersynthese und –funktionalisierung	149
6.8 Polymeranaloge Umsetzungen	154
7. Zusammenfassung und Ausblick	157
8. Literatur	162
9. Anhang	168
9.1 Abkürzungsverzeichnis	168
9.2 Danksagung	169
9.3 Eidesstattliche Erklärung	171
9.4. Tabellarischer Lebenslauf (Christopher Stillings)	172

1. Motivation und Zielsetzung

In kaum ein Wissenschaftsfeld wurden in so kurzer Zeit weltweit soviel öffentliche und private Forschungs- und Entwicklungsinvestitionen getätigt wie in die Nanotechnologie. Alleine die öffentlichen Investitionen in Deutschland belaufen sich mittlerweile auf 330 Millionen Euro (Stand 2006, [1]), eine Zunahme von 57 % verglichen mit 2001 (noch 210 Millionen Euro), weltweit wurden 2005 fast 3.5 Milliarden Euros (laut National Science Foundation, USA) aus öffentlicher Hand in die Nanotechnologie Forschung investiert und die Tendenz ist weiterhin steigend - in den Industrieländern, wie auch verstärkt in einigen Entwicklungs- und Schwellenländern (z. B. China, Indien, Südafrika, Brasilien) .

Diesen massiven Ausgaben stehen mindestens ebenso enorme Hoffnungen und Erwartungen gegenüber, dass nanotechnologische Forschungsergebnisse zu Patentierungen und entsprechenden Produkten führen werden. Die Prognosen des wirtschaftlichen Erfolgs von nanotechnologischen Produkten sind durchweg ausgesprochen optimistisch, unterscheiden sich allerdings doch relativ stark in Bezug auf das zu erwartende Marktvolumen, siehe Abbildung 1.1.

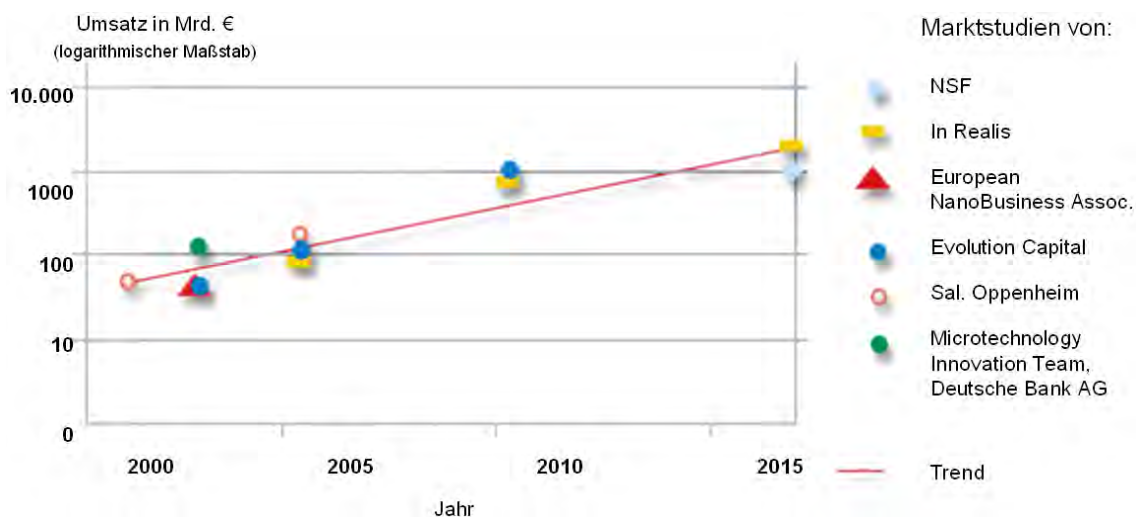


Abb.1.1: Auswahl an prognostizierten Marktvolumina nanotechnologischer Produkte

Die Gründe für diese Erwartungen und für das der Nanotechnologie zugestandene Potential in Wirtschaft wie Wissenschaft werden in der Definition der Nanotechnologie deutlich – wobei zu beachten ist, dass eine einheitliche Definition noch nicht existiert. Nach einer aktuellen Definition von 2006 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung beschreibt der Begriff Nanotechnologie „die Untersuchung, Anwendung und

Herstellung von Strukturen, molekularen Materialien und Systemen mit einer Dimension oder Fertigungstoleranz typischerweise unterhalb von 100 Nanometern. Allein aus der Nanoskaligkeit der Systemkomponenten resultieren dabei neue Funktionalitäten und Eigenschaften zur Verbesserung bestehender oder Entwicklung neuer Produkte und Anwendungsoptionen [1]“.

Nanoskalige Strukturen lassen sich heutzutage aus den verschiedensten Materialien realisieren, in zunehmendem Masse auch in Form von komplexeren Mehrkomponentensystemen. Losgelöst von einer spezifischen Funktionsbetrachtung werden eindimensionalen Nanostrukturen wie Drähten, Stäben oder Röhren ein großes Potenzial für den Einsatz als Nano-Bauelemente in miniaturisierten Funktionslementen zugeschrieben.

Eindimensionale Nanostrukturen sind mittlerweile aus den verschiedensten Materialien auf organischer wie anorganischer Basis realisiert worden bzw. aus deren Kombination. Die hierfür angewendeten Verfahren gliedern sich grundsätzlich in top-down (Miniaturisierung, Templatverfahren [2]) und bottom-up (Aufbau der Strukturen über Selbstorganisation der Einzelmoleküle [3]) Verfahren.

Durch die Strukturierung von Materialien in nanoskaligen Dimensionen sind im Vergleich zu den entsprechenden *bulk*-Eigenschaften teilweise neuartige Eigenschaften erzeugt worden (*confinement*-Effekt, Dimension liegt im Bereich der Korrelationsgrößen der relevanten morphologischen Strukturen) was neue Funktionalitäten ermöglichen kann. Allerdings ist man zum jetzigen Zeitpunkt bei den meisten Materialien noch weit davon entfernt, neben der Nanostruktur auch gezielt und kontrolliert eine Funktion zu verwirklichen, zumindest eine solche, die über die durch das Confinement induzierte Funktion hinausgeht. Die Kontrolle über Struktur, Morphologie und Komposition gleichermaßen ist die Voraussetzung dafür, die Kontrolle über die Funktionalität des resultierenden Materials zu erwirken. Die großen Erwartungen hinsichtlich nanotechnologischer Durchbrüche stützen sich auf komplexere Materialien und resultierende Bauelemente mit Multifunktionalität, deren Fertigung eine Kontrolle von Funktion, Struktur, Morphologie und Komposition erfordern und das auf mehrere Komponenten bezogen. Komplexer wird die Problemstellung darüber hinaus durch die Kombination von Funktionen mit unterschiedlicher systemischer Wirkung und Zielsetzung. Beispiel für solche „interdisziplinären Funktionen“ sind Anwendungen im Grenzbereich zwischen Medizin

und Chemie, wo Strukturen eine medizinische Wirkung im biologischen System erzielen sollen und das durch chemisch induzierte Freisetzung oder Positionierung der Struktur erreicht wird.

Ein weiteres Beispiel stellt der Bereich Optoelektronik dar, die Kombination von optischer und elektronischer Anwendung von Materialien um zum Beispiel optische Schaltkreise oder Bauelemente für die Elektronik herzustellen. In dieses Gebiet ist auch das Anwendungspotential der in dieser Arbeit untersuchten diskotischen Flüssigkristalle einzuordnen. Die spezifische Funktion der diskotischen Flüssigkristalle, nämlich das Ausbilden von kolumnaren Strukturen und der damit verbundene eindimensionale Ladungsträgertransport entlang dieser Kolumnen, qualifiziert das Material für verschiedene Anwendungen im Bereich der Optoelektronik. Allerdings ist die Funktionalität schon im Volumen abhängig von der Morphologie und deren spezifischer Struktur und Ordnungsgrad. Diese lässt sich wiederum durch Confinement-Effekte modifizieren, wobei bereits gezeigt wurde, dass sich sowohl durch Nanostrukturierung die optoelektronischen Eigenschaften verändern lassen [4] als auch durch die Komposition - etwa durch Dotierungen. Die Veränderungen der optoelektronischen Eigenschaften gehen dabei einher mit strukturellen oder morphologischen Änderungen, die sehr gut durch gängige Strukturanalytik aufgeklärt werden können. Die betrachteten diskotischen Flüssigkristalle sind daher ein geeignetes Modellsystem um das komplexe Wechselspiel zwischen Struktur, Komposition, Morphologie und Funktion untersuchen zu können und besitzen zudem konkretes Anwendungspotential.

Was neben der Nanostrukturierung des Materials bisher nicht erreicht wurde, ist die Kontrolle über die mesoskopische Strukturbildung um darüber die Eigenschaften der Nanostrukturen Maßschneidern zu können. Voraussetzung für das zukünftige Nutzen der Materialien ist die Kontrolle über alle oben genannten vier Parameter: 1. (Nano)struktur 2. Komposition 3. Morphologie und damit 4. Funktion. Das fundamentale Verständnis der beteiligten strukturbildenden Parameter und Prozesse ist dabei essentiell. Die vorliegende Arbeit soll daher in Bezug auf die ausgewählten Modellsysteme der niedermolekularen und polymeren diskotischen Flüssigkristalle sowie Polystyrol über die systematische Untersuchung der makromolekularen Struktur Erkenntnisse über das komplexe Wechselspiel dieser 4 Parameter bringen.

In Bezug auf die hier verwendeten flüssigkristallinen Materialien muss also die Ausbildung der kolumnaren Mesophasen im nanoskaligem Confinement verstanden

werden. Die relevanten Parameter müssen identifiziert und hinsichtlich ihrer Wirkung analysiert werden, um letztendlich gezielt und kontrolliert in jeder Struktur und Komposition Mesophasen realisieren zu können - entsprechend der gewünschten Funktion. Dabei steht deren Anwendung in der Optoelektronik als übergeordnetes Fernziel hinter der systematischen Analyse der makromolekularen Struktur und deren Bildungsprozesse. Das limitiert den Anspruch dieser Arbeit auf den Bereich der morphologischen Untersuchungen. Bestimmungen der optoelektronischen Eigenschaften können sich sinnvoll den hier vorgestellten Arbeiten nur anschließen, wenn Strukturen mit definierter Morphologie herstellbar sind. In diesem Zusammenhang ist insbesondere das Kapitel 7 „Zusammenfassung und Ausblick“ zu nennen. In Kombination mit den üblichen Strukturuntersuchungen über Röntgenstreuung sollen zur Strukturbildung auch dynamische Methoden wie Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Vor deren Anwendung als Analysemethode ist jedoch zunächst zu untersuchen ob sich die für Volumenproben etablierten Methoden auch auf die zu untersuchenden nanostrukturierten Proben anwenden lassen.

2. Einleitung

2.1 Diskotische Flüssigkristalle

Wie zuvor erläutert, lassen sich durch Selbstorganisationsprozesse von Molekülen Strukturen nanoskaliger Dimension erzeugen. Flüssigkristalle stellen eine der bedeutendsten Klassen von Materialien dar, die Selbstordnung und Mobilität auf molekularer Ebene miteinander kombinieren. Während Moleküle in Flüssigkeiten weder Positions- noch Orientierungsfernordnung aufweisen, zeigen die Moleküle im kristallinen Feststoff sowohl dreidimensionale Positions- als auch dreidimensionale Orientierungsfernordnung (sofern die Bindungskräfte im Kristallgitter richtungsabhängig sind). Flüssigkristalline Phasen werden deshalb als Mesophasen bezeichnet (*meso* = gr. dazwischen), weil sie bezüglich ihres Ordnungsgrades der beteiligten Moleküle zwischen den oben beschriebenen Extrema der isotropen Schmelze und des hochgeordneten Kristalls liegen. Die Ausbildung von Mesophasen kann zum einen durch Temperaturvariation (thermotrope Flüssigkristalle) und zum anderen durch Variation der Konzentration der flüssigkristallinen Substanz in Lösung (lyotrope Flüssigkristalle) erfolgen. Bei thermotropen Flüssigkristallen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, können mit steigender Temperatur mehrere Mesophasen durchlaufen werden - deren Ordnungsgrad dabei stufenweise abnimmt. Es liegt aber immer eine Orientierungsfernordnung vor, die sich allerdings nur noch auf eine oder zwei Dimensionen beschränkt. Dafür steigt die Beweglichkeit der Moleküle, was zu Fluidität des Materials führt. Die Ausbildung von Mesophasen ist zudem stark von äußerer Stimulierung abhängig. Das macht Flüssigkristalle, insbesondere wie im folgenden dargestellt werden soll die Diskotiken, zu geeigneten Substanzen zur Analyse von Auswirkungen solcher Stimulierungen auf die supramolekulare Struktur und deren Bildungsprozesse.

Makroskopisch äußert sich der partielle Erhalt von struktureller Ordnung im Flüssigkristall durch eine ausgeprägte Anisotropie der optischen, elektronischen, mechanischen und magnetischen Eigenschaften. Dieser Effekt, bei mehr oder weniger ausgeprägter Fluidität, macht Flüssigkristalle als organische Materialien interessant für die verschiedensten Anwendungen im Elektronik-, Optik- und Optoelektronikbereich. Die Fluidität und Verformbarkeit von Flüssigkristallen kann aber bei der Anwendung beispielsweise in technischen Bauteilen auch zu Problemen führen. Die flüssigkristalline Ordnung wird daher in einer mechanisch und thermisch stabilen Form

benötigt, was in flüssigkristallinen Gläsern realisiert werden kann [1]. Die ausgewählte niedermolekulare diskotische Modellschubstanz Adamantanoylpentabutoxytriphenylen (Ada-PBT) ist ein Beispiel für flüssigkristalline Glasbildner.

Im Folgenden sollen zunächst diskotische Flüssigkristalle vorgestellt werden und spezifischer auf die für die hier beschriebenen Arbeiten ausgewählten Modellsysteme eingegangen werden (2.1.1). Darauf folgend wird auf die optoelektronischen Eigenschaften der Materialien eingegangen und inwiefern neben confinement auch mittels Dotierungen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials genommen werden kann (2.1.2). Unter 2.2 wird näher auf die polymeren Vertreter der Diskoten eingegangen, unter anderem auch auf die synthetischen Aspekte bei der Herstellung der polymeren Modellschubstanzen. Das erfolgt jedoch nicht in voller Ausführlichkeit, da Synthesestrategien und entsprechende Überlegungen bereits in vorherigen Arbeiten in vollem Umfang diskutiert wurden [2,3]

2.1.1 Diskoten

Die die Mesophase konstituierenden Moleküle oder Molekülsegmente bezeichnet man als Mesogene. Für diese ist eine anisotrope Gestalt charakteristisch, die zu anisotropen Wechselwirkungen zwischen den Mesogenen führt und deren Orientierung begünstigt. Sofern die Verhältnisse der Molekülachsenlängen solcher anisometrischer (*anisotrop geometrisch*) Moleküle einen bestimmten Wert überschreiten, kann es zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen kommen. Mittlerweile sind verschiedene Formen von Mesogenen bekannt: Neben stäbchenförmigen (Kalamiten), quaderförmigen (Saniden) und neuerer komplexerer Molekülstrukturen, wie z.B. banana-shaped [4] oder cross-shaped [5] sind seit 1977 auch scheinchenförmige Mesogene (Diskoten) [6] bekannt.

Im Bereich der niedermolekularen thermotropen Flüssigkristalle stellt ähnlich wie bei Blockcopolymeren die Nanosegregation inkompatibler Molekülsegmente neben der anisometrischen Form der Moleküle eine entscheidende Triebkraft für die Strukturbildung dar [7-9]. Die Inkompatibilität beschreibt dabei jeden chemischen beziehungsweise strukturellen intramolekularen Kontrast, zum Beispiel hydrophil/lipophil oder rigide/flexibel wie im Falle der hier behandelten Diskoten. Die Erkenntnisse der letzten Jahre deuten daraufhin, dass lediglich die Bildung nematischer Phasen an eine starre anisometrische Gestalt der einzelnen Moleküle alleine gekoppelt [9] ist. Dagegen resultiert die Bildung smektischer und kolumnarer Mesophasen in größerem Maße aus der Segregation rigider kalamitischer oder diskotischer Einheiten

von flexiblen Molekülsegmenten. Die sukzessive Änderung der Volumenfraktionen inkompatibler Molekülgruppen und damit des Grades der Grenzflächenkrümmung der gebildeten Aggregate kann zu ungewöhnlichen Phasensequenzen und/oder neuen Mesophasenmorphologien führen. Auch bei Blockcopolymeren tritt dieser Effekt auf und führt zur Ausbildung verschiedener Morphologien durch Mikrophasenseparation, hierzu siehe Kapitel 2.3.

Die Entdeckung von Diskoten wird den zu Hexaestern des Benzols 1977 veröffentlichten Arbeiten von Chandrasekhar [6] zugeordnet. Konzeptionell ist die Idee, dass scheibchenförmige Moleküle flüssigkristalline Phasen ausbilden könnten, allerdings schon früher von de Gennes und anderen veröffentlicht worden. Vorländer erwartete schon in den 20er Jahren die Existenz von scheibenförmigen Mesogenen [10]. Darüber hinaus wiesen seit den 50er Jahren theoretische Berechnungen von scheibenförmigen Partikeln auf mögliche Mesophasen hin [11]. Mittlerweile sind weit über 1500 verschiedener diskotischer Flüssigkristalle bekannt. Abbildung 2.1 zeigt eine Auswahl an Strukturbeispielen.

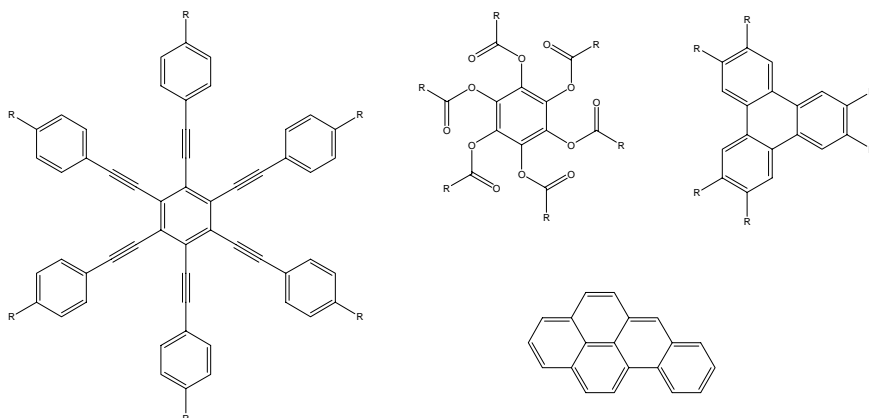


Abb.2.1: Strukturbeispiele für Diskoten

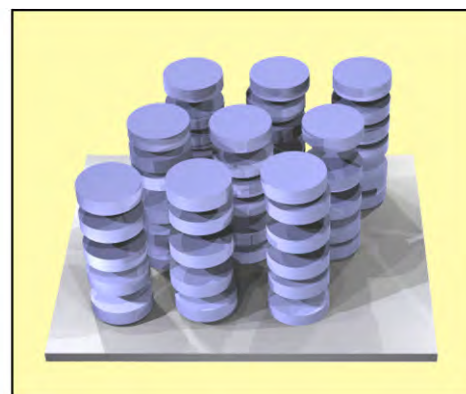
Gemeinsames Merkmal ist die planare Gestalt mit Scheibchendicken im Bereich von 0.35 - 0.4 nm und Durchmessern von 2 - 4 nm. Die molekulare Struktur besteht aus einem starren meist aromatischen Kern und daran gebundene, meist flexible Substituenten. Die Größe des Kerns variiert vom relativ kleinen Benzolring bis hin zu ausgedehnten aromatischen Systemen wie Benzocoronenen, Porphyrinen oder Phthalocyaninen. Die hier verwendeten Diskoten basieren auf dem Triphenylengrundgerüst (Abb. 2.1, oben rechts). Die Substituenten bestehen meist aus Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxyketten verschiedener Längen. Länge und Art der Ketten, sowie das Substitutionsmuster haben wesentlichen Einfluss auf Struktur und Stabilität der ausgebildeten Mesophasen und die elektronischen Eigenschaften des Materials.

Ein besonderes strukturelles Merkmal der diskotischen Flüssigkristalle, insbesondere der betrachteten Triphenylene, besteht in der Ausbildung kolumnarer Phasen durch Stapelung der Mesogene. Die innerhalb der eindimensionalen Kolumnen vorherrschende relativ enge Packung der Mesogene führt zu elektronischer Überlappung im planaren Kernbereich. Daraus resultiert eine hohe Ladungsträger- und Exzitonenbeweglichkeit entlang der Kolumnen, worin das große Potential diskotischer Materialien für die Anwendung im Bereich der Optik und Elektronik liegt. Neben der bereits realisierten Anwendung als statische Kompensationsschicht in der Flüssigkristallanzeigentechnik können diskotische Flüssigkristalle als Materialien für organische Leuchtdioden [12] oder Feldeffekttransistoren [13] verwendet werden.

Für diskotische Flüssigkristalle auf Triphenylenbasis sind neben den kolumnaren auch verschiedene nematische Phasen beobachtet worden. Ebenso wie im einfachsten Fall der diskotisch-nematischen Phase (N_D) besteht in der nematisch-kolumnaren Phase (N_{col}) nur eine Orientierungsfernordnung [14]. Relativ neu ist die Beschreibung einer nematisch-lateralen Phase (N_L), in der größere scheibenförmige Aggregate – wiederum bestehend aus diskotischen Mesogenen - nematische Anordnungen annehmen [15]. Die Kolumnen können aber auch auf einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sein, was beispielsweise zur Ausbildung von kolumnar-hexagonalen (Col_h) oder kolumnar-rechtwinkligen (Col_r) Phasen führt (Abbildung 2.2). Diese Phasen zeigen neben Orientierungsfernordnung auch Positionsfernordnung in mindestens einer Dimension.



a)



b)

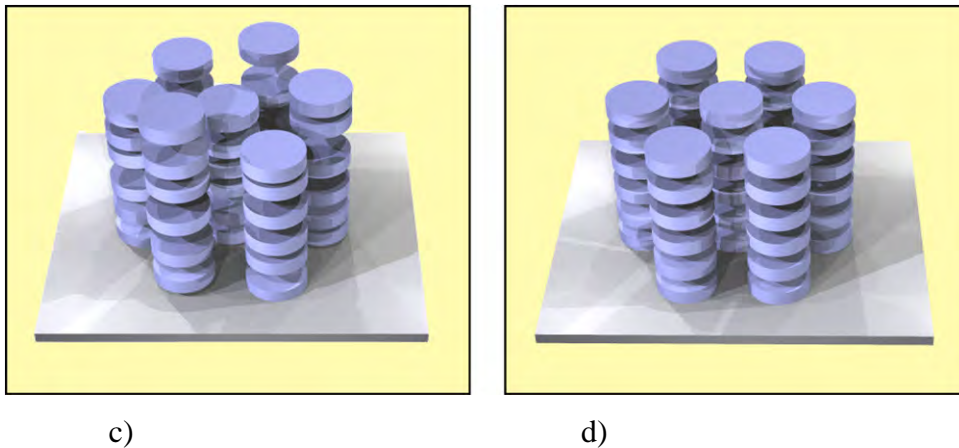


Abb.2.2: Darstellung verschiedener Mesophasen die von diskotischen Flüssigkristallen ausgebildet werden: a) nematisch kolumnar N_{col} , b) kolumnar rechtwinklig ungeordnet, c) kolumnar hexagonal ungeordnet, d) kolumnar hexagonal plastisch (Abbildungen von Jörg Kopitzke)

Kolumnaren Mesophasen unterscheidet man nach Anordnung der Kolumnen hexagonale (h), rechtwinklige (rectangular, r) und schiefwinklige (oblique, ob) Strukturen. Darüber hinaus klassifiziert man die Mesophasen bezüglich der intrakolumnaren Abstände zwischen den Mesogenen in geordnet (ordered, o) bei regelmäßigem Abstand und ungeordnet (disordered, d) bei regellosem Abstand. Wenn die Mesogene bezüglich der Kolumnenachse verkippt sind, spricht man von (tilted, t). Zwar sind kolumnare Mesophasen in der Regel höher geordnet als die meisten Mesophasen calamitischer Mesogene, doch zeigen die in Abbildung 2.2 dargestellten Col_{ho} - und Col_{hd} -Phasen keine dreidimensionale Ordnung. Im Fall der kolumnar hexagonal-plastischen Phasen (Col_{hp}) tritt dagegen zusätzlich eine Korrelation von Molekülen benachbarter Kolumnen auf, was zur dreidimensionalen Ordnung des Flüssigkristalls führt. Dabei ist die Korrelationslänge aber deutlich geringer als in einem Kristall, zudem handelt es sich, wie bei allen anderen kolumnaren Strukturen auch, um eine dynamische Packung der Mesogene. Diesen verbleiben als Freiheitsgrad die Rotation auf ihren Plätzen und die Bewegung der ungeordneten flexiblen Substituenten(ketten) des aromatischen Kerns. Adamantanoyl-3,6,7,10,11-penta(1-butyloxy)-triphenylen (Ada-PBT) stellt eine diskotische Substanz dar, die diese hochgeordnete Mesophasenstruktur ausbilden kann, zudem ist bereits aus Vorarbeiten bekannt, dass verschiedene Umgebungen und nanoskaliges confinement einen Effekt auf die Mesophasenstruktur hat. Ada-PBT ist damit ein idealer und empfindlicher Indikator für confinement-Effekte, da die Bildungsprozesse der hochgeordneten Strukturen ebenso hochempfindlich auf äußere Stimulierung reagieren und

entsprechende Veränderungen der Mesophasenstruktur herbeiführen. Ada-PBT wurde daher als Modellsubstanz für die hier beschriebenen Untersuchungen verwendet. Die Molekülstruktur ist in Abb.2.3 dargestellt.

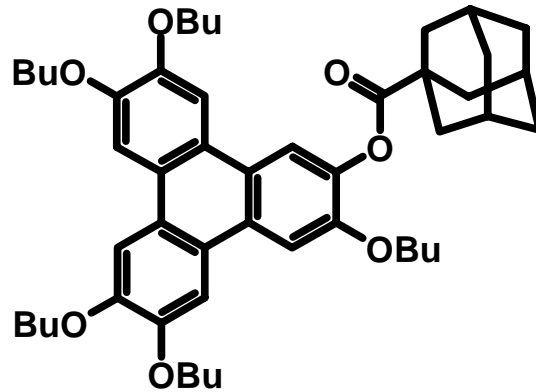


Abb.2.3: Molekülstruktur der verwendeten Modellsubstanz Adamantanoyl-3,6,7,10,11-penta(1-butyloxy)-triphenylen (Ada-PBT).

Die Einführung des asymmetrischen, sterisch anspruchsvollen Adamantanoylsubstituenten setzt zudem die Kristallisationsneigung herab, was dazu führt dass die Verbindung bei Erreichen der Glas temperatur, sofern die über dem Kristallisationspunkt liegt, glasartig erstarrt, wobei die strukturelle Ordnung der Mesophase erhalten bleibt. Die Mesophasen können auf Grund der Glasbildung sehr gut über Röntgendiffraktometrie strukturell untersucht werden, Abbildung 2.4 zeigt die für Ada-PBT typischen Reflexe (100) für den interkolumnaren und (001) für den intrakolumnaren Abstand.

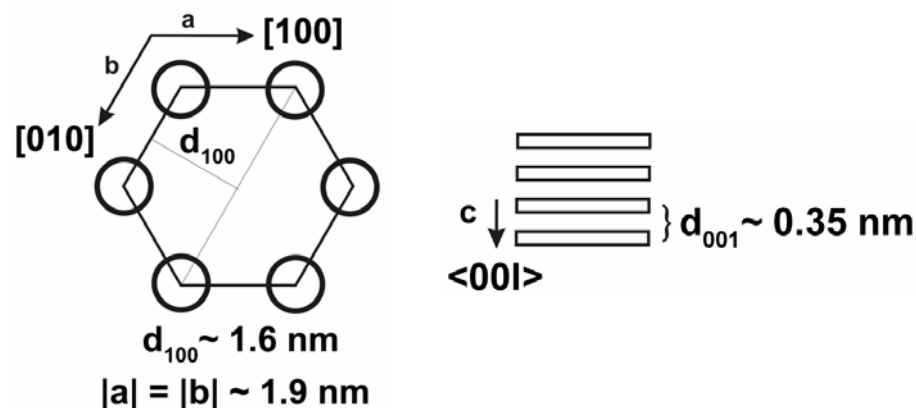


Abb. 2.4: Für Ada-PBT typischen Reflexe (100) und (001), Abbildung von M. Steinhart

Ada-PBT ist durch folgende Phasensequenz gekennzeichnet: Glas temperatur 80 °C < Col_{hp} < 168 °C < Col_{ho} < 186,5 °C < isotroper Schmelzpunkt (Klärpunkt). Die

Definition der quasi-statischen Glastemperatur (T_G) ist, wie im Folgenden erläutert werden soll, relativ willkürlich. Zumeist wird die Temperatur als Glastemperatur bezeichnet, bei der die Viskosität η des Systems einen Wert von 10^{12} Pas erreicht. Der Glasübergang stellt keine Phasenumwandlung im thermodynamischen Sinne dar, sondern ist ein Übergang in einen Nichtgleichgewichtszustand. Dieser wird vom System beibehalten, da, bedingt durch die hohe Viskosität im System, ein Übergang in einen Gleichgewichtszustand, etwa in eine kristalline Phase, kinetisch gehemmt ist – Bewegungsprozesse sind quasi „eingefroren“. In begrenztem Maße können sie aber – wenn auch extrem langsam – stattfinden. Sie sind dann mit mikrostrukturellen Änderungen verbunden, die wiederum drastische Änderungen der makroskopischen Eigenschaften der Probe hervorrufen. Dieser Prozeß wird auch als physikalisches oder strukturelles Altern des Materials bezeichnet.

Zur molekularen Beschreibung des Glasübergangs wurden verschiedene Theorien bzw. Modelle entwickelt, die bisher jedoch keine exakte Beschreibung dieses Prozesses ermöglichen. Die Glastemperatur lässt sich sowohl über differentialkalorimetrische Messungen (DSC) über die sprunghafte Änderung der Wärmekapazität C_p der Probe am Glaspunkt bestimmen, als auch über die dielektrische Relaxationsspektroskopie. Bei diesem Verfahren wird die Dielektrizitätskonstante der Probe temperatur- und frequenzabhängig gemessen, die Glastemperatur wird dabei als die Temperatur definiert, an der bei einer Frequenz von 10^{-2} Hz die Moleküle dem Spannungsfeld nicht mehr folgen können.

2.1.2 Optoelektronische Eigenschaften und Dotierung

Triphenylene sind als lochleitende Materialien bekannt und weisen eine hohe Ladungsträger- und Exzitonenbeweglichkeit entlang der Kolumnen der Mesophasen auf. Der eindimensionale Charakter der kolumnaren Phase zeigt sich auch in der Anisotropie der Leitfähigkeit, die senkrecht zu den Kolumnen um mindestens drei Größenordnungen geringer ist [16]. Der dynamische Charakter der kolumnaren Phasen bewirkt zwar zum einen eine nicht perfekte Anordnung der Mesogene, zum anderen treten aber somit selbst bei höher viskosen dreidimensional geordneten Mesophasen keine Korngrenzen auf, was sich positiv auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirkt. Anstelle von Korngrenzen treten an den Domänengrenzen der beschriebenen kolumnaren Phasen Verbiegungen der Kolumnen auf [17]. Die

Ladungsträgerbeweglichkeit steigt zudem mit steigendem Ordnungsgrad der kolumnaren Mesophasen. So ist der Übergang vom amorphen Zustand zur hexagonal-kolumnaren Anordnung mit einem Sprung in der photoinduzierten Ladungsträgerbeweglichkeit von 10^{-5} auf 10^{-3} cm^2/Vs verbunden [18]. Eine weitere Erhöhung der Ordnung beim Übergang zur kolumnar-plastischen Phase bewirkt eine zusätzliche Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit auf Größenordnungen von 10^{-2} cm^2/Vs . Für spezielle diskotische Strukturen wurden darüber hinaus Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu 0.1 cm^2/Vs gemessen [19], den höchsten gemessenen Wert für organische Materialien (außer Einkristallphasen). Über den Mechanismus des Ladungsträgertransports sind einige theoretische Arbeiten veröffentlicht worden, hierauf soll jedoch an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Wichtig ist, dass die optoelektronischen Eigenschaften von der Mesophasenstruktur und deren Ordnung abhängen. Auf beides hat, wie gezeigt werden konnte [20], nanoskaliges Confinement einen Einfluss. Abbildung 2.5 zeigt dies am Beispiel von polymerdispersiertem Ada-PBT. In der Polymermatrix (PMMA) bilden sich Nanodomänen, es zeigte sich, dass die Absorption abhängig von der Domänengröße ist.

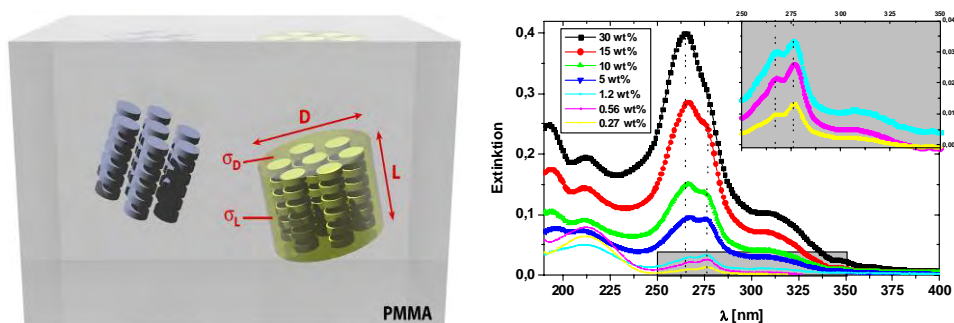


Abb. 2.5: Polymerdispersierter diskotischer Flüssigkristall, Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Domänengröße

Prinzipiell stellen Triphenylene auf Grund ihres HOMO/LUMO Abstand im Bereich von 4 eV Isolatoren dar. Diskotische Mesogene mit Metallzentren wie etwa Porphyrine oder Phtalocyanine erreichen Leitfähigkeiten von 10^{-8} Sm^{-1} , diese liegen im Bereich von Halbleitern. Ähnliche Leitfähigkeiten lassen sich bei Triphenylenen über Dotierung mit z. B. Iod erreichen. Untersuchungen an dotierten Triphenylenphasen zeigten, dass mit zunehmender Länge der Alkylketten sowohl die Leitfähigkeit im Niederfrequenzbereich als auch die Anisotropie der Leitfähigkeit sinken, was offenbar auf eine zunehmende

Störung der Molekülpackung innerhalb der Kolumnen und einen größeren interkolumnaren Abstand zurückzuführen ist [21]. Auch die Photoleitfähigkeit sinkt mit zunehmender Alkylkettenlänge [22]. Wie deutlich wurde, sind die elektronischen Eigenschaften der Triphenylene wesentlich vom Ordnungsgrad der entsprechenden Phasen abhängig. Es ist daher von großem Interesse, möglichst hochgeordnete kolumnare Phasen über ausgedehnte Bereiche des Materials zu stabilisieren.

Dotierungen mit Elektronenakzeptoren, wie etwa Trinitrofluorenon (TNF), können zu einer Stabilisierung oder gar zur Induzierung von kolumnaren Phasen bei Triphenylenen führen. Insbesondere bei Polymersystemen, bei denen eine Ausbildung kolumnarer Strukturen oft aus kinetischen Gründen gehemmt oder verzögert erfolgt, ist eine solche Dotierung wirkungsvoll. Das ist auf die Ausbildung von charge-transfer Komplexen zwischen Diskot und TNF zurückzuführen. Bei einer äquimolaren Dotierung beobachtet man eine alternierende Abfolge von Diskot und Dopand in den Kolumnen, der Dopand wird also in die Kolumnen eingebaut. Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass eine Dotierung von Triphenylenen mit Nitrofluorenonderivaten zwar den sonst zu beobachtenden Polymorphismus aufhebt, allerdings dafür die thermodynamische Stabilität der Mesophasen erhöht. Im Vergleich zu den Reinsubstanzen durchläuft der Klärpunkt ein Maximum bei ca. 35 mol% Dotierung. Bezüglich der Mesophasenstruktur lässt sich feststellen, dass trotz Dotierung kolumnar hexagonal geordnete Phasen erhalten werden, die Ausbildung hexagonal plastischer Phasen jedoch ähnlich wie im Fall der confinement Proben ab einer Dotierung von mehr als 2 mol% unterdrückt ist. Die inter- und intrakolumnaren Abstände nehmen mit wachsendem TNF Gehalt ab. Aus UV-VIS-Messungen ist ebenfalls bekannt, dass der interkolumnare Abstand mit steigender Elektronenaffinität des Akzeptors sinkt, während der wachsende Flächenbedarf des Akzeptors dem entgegenwirkt. Die Kolumnen sind folglich umso enger gepackt, je kleiner und stärker der Akzeptor ist [23]. Die Dotierungen des Ada-PBT mit den in Abbildung 2.6 dargestellten verschiedenen Nitrofluorenonderivaten erfolgte durch Zusatz von 20 mol% des entsprechenden Dopanden, weil eine solche Menge bereits stabilisierende Wirkung auf die Mesophase hat, die Korrelationslängen in der Mesophasenstruktur aber noch nicht so stark verkürzt werden.

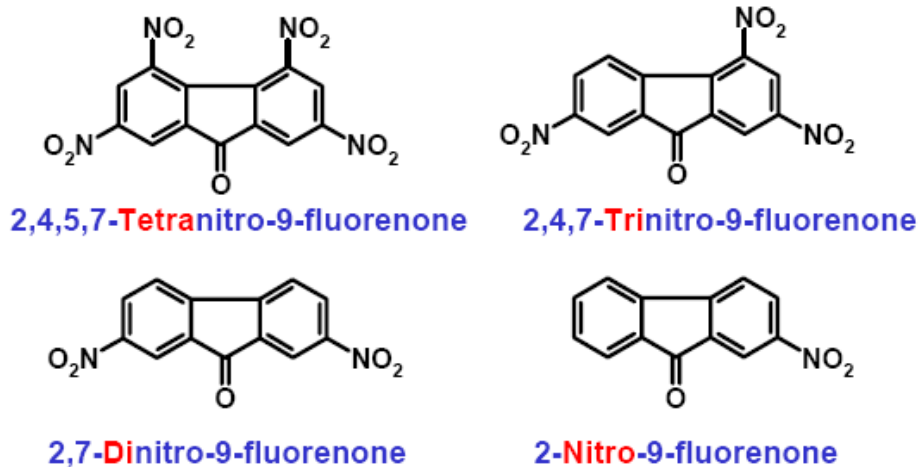


Abb.2.6: Verwendete Nitrofluorenonderivate, systematische Variation der Nitro-Substituenten führt zu unterschiedlicher Akzeptorqualität und Raumbedarf des Dopanden

Die hier skizzierten Eigenschaften von Triphenylenen machen eine Vielzahl von Anwendungen im optischen, elektronischen und elektrooptischen Bereich möglich [24]. Voraussetzung ist allerdings die Kontrolle über die supramolekulare Strukturbildung. Dabei spielt nicht nur die Feinstruktur der Mesophase bezüglich deren Auswirkung auf die optoelektronischen Anwendungen eine Rolle, sondern insbesondere die makroskopische Vorzugsorientierung der Kolumnen im Material. Orientierung von diskotischen Flüssigkristallstrukturen bezüglich der Kolumnen (Abb. 2.7) gezielt zu beeinflussen, war bereits Gegenstand verschiedene Arbeiten. Nach wie vor ist das jedoch ein nicht gänzlich gelöstes Problem. Das Einbinden von Ada-PBT in nanoskalige Strukturen wie Fasern, Drähte oder Röhren im Rahmen dieser Arbeit erfolgt durch den angedeuteten Anwendungsbezug im Bereich Optoelektronik daher auch unter dem Aspekt der supramolekularen Vorzugsorientierung der kolumnaren Strukturen. Ziel ist die Präparation von diskotisch kolumnaren Mesophasen mit ausgewiesener Vorzugsorientierung bezüglich der betrachteten Achsen der Nanostrukturen.

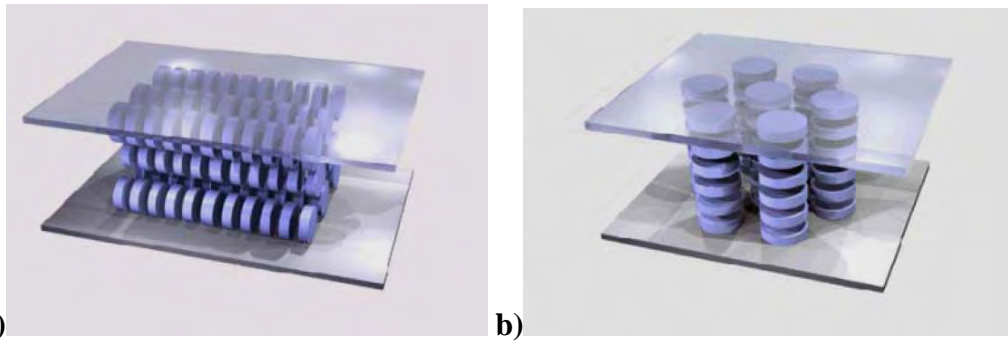


Abb.2.7: Mögliche Orientierungen der Kolumnen zwischen Substraten und sich daraus ergebende Anwendungen a) homeotrope Orientierung z.B. Feldeffekttransistor b) planare Orientierung z.B. Leuchtdiode (Abbildung J. Kopitzke)

2.2 Polymere auf Basis diskotischer Flüssigkristalle

Die diskutierten diskotischen Strukturen und optoelektronischen Eigenschaften sind nicht auf niedermolekulare Diskoten beschränkt. Grundsätzlich können auch Polymere flüssigkristalline Phasen ausbilden [25-27], sofern sie entsprechende Mesogene in ihrer molekularen Struktur tragen. Neben wissenschaftlichen Interessen bezüglich der Wechselwirkungen zwischen polymerer Entropie und flüssigkristalliner Ordnung, liegt die Motivation zur Inkorporierung von Mesogenen in Polymeren insbesondere in den so optimierbaren Materialeigenschaften wie Filmbildung und mechanischer Stabilität. Polymere mit diskotischen Mesogenen - speziell Triphenylenen - sind ebenfalls aus diesen Gründen realisiert worden.

Polymere Flüssigkristalle haben gegenüber den meisten niedermolekularen Verbindungen eine starke Tendenz, einen flüssigkristallinen Glaszustand auszubilden. Dabei entspricht die Struktur der anisotropen Gläser der zugeordneten Mesophase, die dynamischen und thermodynamischen Materialeigenschaften weitgehend denen der entsprechenden isotropen Gläser. Glastemperaturen und Phasenübergangstemperaturen flüssigkristalliner Polymere sind im Bereich kurzer Kettenlängen sehr stark von der Kettenlänge abhängig: Mit steigender Kettenlänge erhöhen sich die Übergangstemperaturen. Bei großen Kettenlängen ist der Effekt der Kettenverlängerung nur noch gering. Steifere Kettenrückgrate, Verkürzung oder Vermeidung lateraler Substituenten am Mesogen und Rückgrat und die Einführung von Dipolen erhöhen die Übergangstemperaturen ebenfalls.

Das kovalente Einbinden von Mesogenen in polymere Strukturen kann durch verschiedene Konzepte realisiert werden. Die Mesogene selbst können, direkt oder durch sogenannte Spacer verknüpft, das Polymerrückgrat bilden - man bezeichnet die resultierenden Polymere dann als Hauptkettenpolymere. In den Seitenkettenpolymeren sind die Mesogene dagegen über einen entsprechenden Spacer an das Polymerrückgrat „geheftet“. Sowohl Haupt- als auch Seitenkettenpolymere können bei entsprechender Funktionalität nachvernetzt werden, was zur Ausbildung von Netzwerken führt. Diese können auch durch Polymerisation multifunktionaler Monomere direkt synthetisiert werden. Wesentliches Strukturelement aller genannten Konzepte ist die Spacereinheit mit nichtmesogenem Charakter. Die Spacer dienen zur Herabsetzung der Konzentration an Mesogenen im Polymerrückgrat oder zur strukturellen und dynamischen Entkopplung der Mesogene vom Polymerrückgrat. In beiden Fällen lassen sich durch

Verwendung verschiedener Spacerlängen und -arten wesentliche makroskopische Eigenschaften einstellen [28-30]. In Bezug auf die unter 2.1.2 gemachten Ausführungen ist ein interessanter Befund, dass im Unterschied zu diskotischen Polymernetzwerken sich bei Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren mit diskotischen Mesogenen eine Orientierung der ausgebildeten Kolumnen relativ zum Polymerrückgrat feststellen lässt. Ohne vorherige Orientierung durch äußere Kraftfelder sind die Kolumnen der diskotischen Mesogene in Hauptkettenpolymeren senkrecht zum Verlauf des Polymerrückgrates und in entsprechenden Seitenkettenpolymeren parallel zum Rückgrat orientiert. Im Folgenden werden aus diesen Gründen diskotische Polymernetzwerke, sowie aus synthetischen und Löslichkeitsaspekten die diskotischen Hauptkettenpolymere nur am Rand dargestellt. Der Fokus dieser Arbeit lag bezüglich diskotischer Polymere auf der Synthese von Seitenkettenpolymeren und deren entsprechenden Blockcopolymeren. Dabei ist zu beachten, dass die unter 3.1 diskutierten Synthesemethoden auch auf die Synthese von diskotischen Homopolymeren anwendbar sind.

2.2.1 Diskotische Netzwerke

Die Vernetzung von flüssigkristallinen Polymeren führt aufgrund der Kombination von elastischem Verhalten des Polymernetzwerks und möglicher flüssigkristalliner Orientierung der Mesogene zu Materialien mit außerordentlichen Eigenschaften. Die thermische und mechanische Stabilität optischer Komponenten lässt sich erhöhen, wenn flüssigkristalline Monomere orientiert und unter UV-Bestrahlung polymerisiert werden. Bezogen auf Triphenylene und deren optoelektronischen Eigenschaften besteht die Motivation im Wesentlichen darin, mit der Vernetzung der diskotischen Mesogene eine höhere Orientierung und Stabilisierung der kolumnaren Phasen zu erreichen. Talroze et al. zeigten, dass durch Strecken von polyacrylatbasierten Netzwerken mit Triphenylenen das Orientieren der Kolumnen entlang der Streckrichtung möglich ist [31]. Ein weiterer Ansatz zur Synthese von hochorientierten diskotischen Netzwerken wurde von Disch et al. [32, 33] verfolgt. Zwischen zwei Vernetzungsschritten mit mono- und bifunktionalen Vinylalkoxytriphenylenen wurde das Polymer im mechanischen Feld durch Strecken orientiert. Durch geringe Konzentration an bifunktionalem Vernetzer, der als Verbindungsglied zwischen jeweils zwei Polysiloxanketten diente, konnten diskotische Netzwerke mit einheitlich orientierten

und in der resultierenden Leiterstruktur molekular fixierten Mesogenen erhalten werden. Bei allen beschriebenen Arbeiten konnten orientierte transparente Materialien mit großer thermischer und mechanischer Stabilität hergestellt werden.

2.2.2 Diskotische Hauptkettenpolymere

Generell lässt sich feststellen, dass die für die niedermolekularen Triphenylene vorgestellten kolumnaren Mesophasen auch von den Hauptkettenpolymeren ausgebildet werden [34, 35]. Im Vergleich zu den meisten niedermolekularen Triphenylderivaten weisen die Hauptkettenpolymere deutlich höhere Phasenübergangstemperaturen auf. Die Klärpunkte liegen meist bei ca. 100 - 140°C [35], Glaspunkte können in Abhängigkeit vom Molekulargewicht deutlich über Raumtemperatur liegen (60° C) [36]. Bis auf wenige Ausnahmen sind die bisher untersuchten Polymere mit Triphenylenmesogenen in der Hauptkette alle durch Kondensation bifunktionaler Esterderivate der entsprechenden Triphenylene synthetisiert worden. Mittlerweile sind Polymere mit Molekulargewichten bis ca. 50.000 g/mol realisiert worden, allerdings weisen sie alle die bei Polykondensationsreaktionen üblichen hohen Polydispersitäten auf [37]. Interessante Ausnahme von den durch Polykondensation dargestellten Polymeren stellen die über metallorganisch katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen synthetisierten konjugierten Triphenylenpolymere dar. Der synthetische Aufwand ist jedoch enorm und mit entsprechend geringen Ausbeuten behaftet [38]. Wichtigstes Strukturelement zur Variation ist der die Mesogene verknüpfende Spacer. Die Anzahl der Arbeiten, die sich systematisch mit der Rolle des Spacers befassen ist begrenzt.

2.2.3 Diskotische Seitenkettenpolymere

Generell sind flüssigkristalline Seitengruppenpolymere aus drei verschiedenen Strukturelementen aufgebaut: Polymerrückgrat, Mesogen und ein das Mesogen mit dem Polymerrückgrat verbindender flexibler Spacer. Im flüssigkristallinen Seitenkettenpolymer werden durch den Spacer zumindest teilweise die beiden gegenläufigen Tendenzen des Polymerrückgrates eine ungeordnete Knäuelkonformation und der Mesogene eine geordnete Mesophase anzunehmen entkoppelt. Demnach kommt dem Spacer eine zentrale Rolle bei der Strukturbildung zu. Wie bei den Hauptkettenpolymeren mit Triphenylenmesogenen konnten auch in den Seitenkettenpolymeren die den niedermolekularen Diskoten entsprechenden kolumnaren Mesophasen beobachtet werden. Systematisch umfassende Studien zu

Phasenverhalten in Abhängigkeit von Variation der drei oben beschriebenen Strukturmerkmale solcher Polymere sind bisher nur ansatzweise gemacht worden. Dies liegt unter anderem am schon zur Monomersynthese notwendigen hohen synthetischen Aufwand. Hieraus resultiert die geringe Variation an verschiedenen Typen von Seitengruppenpolymeren mit Triphenylenmesogenen. So sind bisher fast ausschließlich acrylatbasierende Monomere synthetisiert und polymerisiert worden [39, 40]. Polymere mit Molekulargewichten von bis zu 60.000 g/mol sind realisiert worden, allerdings mit sehr hohen Polydispersitäten. Viele der synthetisierten Polymere weisen dagegen geringe Polymerisationsgrade zwischen 10 - 100 auf. Talroze et al. beobachteten im synthetisierten Polymer keine Änderung der interkolumnaren Abstände der kolumnar-hexagonalen Phase im Vergleich zum entsprechenden Monomer. Lediglich die Abnahme der intrakolumnaren Abstände der Diskoten war zu beobachten [41]. Als Polymerisationsmethode wurde in allen Fällen die durch AIBN initiierte freie radikalische Polymerisation angewendet. Copolymerisation mit 2-Hydroxyethylacrylat wurde realisiert, wobei deutlich höhere Molekulargewichte erzielt werden konnten. Dies wurde von Talroze et al. auf die Minderung sterischer Effekte durch die Copolymerisation zurückgeführt (Comonomer mit kleinem sterischen Anspruch als „Pufferzone“).

Eine Ausnahme stellen die von Weck et al. synthetisierten Norbornen- und Cyclobutadienderivate des Triphenylen dar. Diese Monomere konnten erfolgreich über rutheniumkatalysierte Ringöffnungspolymerisation zu den entsprechenden Polynorbornen- beziehungsweise Polybutadienderivaten umgesetzt werden. Die resultierenden Polymere weisen enge Polydispersitäten zwischen 1.1 und 1.2 auf, sowie Molekulargewichte von bis zu 160.000 g/mol. Die Glaspunkte der Polymere liegen deutlich unter 0° C, kolumnare Mesophasen werden bis zu Temperaturen von 45°C ausgebildet [42]

Das zentrale Strukturelement der Seitenkettenpolymere stellen die diskotischen Mesogene dar. Im Hinblick auf die Ausbildung kolumnarer Mesophasen sollten die übrigen Komponenten flexibel genug sein, um den Strukturbildungsprozeß der Mesogene nicht zu stören. Bezüglich der Rolle des Polymerrückgrats sind hier aber erst sehr wenige Untersuchungen gemacht worden, was sicher auch am teils problematischen synthetischen Zugang entsprechender Verbindungen liegt. Die wenigen systematischen Untersuchungen des Einflusses der Spacerlänge und -art sind im Wesentlichen an Polysiloxanen gemacht worden [43]. Die Synthese erfolgte in allen

Fällen über polymeranaloge Umsetzung an entsprechend über Polykondensation synthetisierten Polysiloxanrückgraten. Die resultierenden Polymere weisen niedrige Glaspunkte im Bereich von - 50° C auf, wobei die Viskosität mit Verkürzung der Spacerlänge ansteigt [43]. Eine Substitution der Etherbindung zwischen Triphenylenkern und Spacerkette durch eine Estergruppe führt zu einem Anstieg des Klärpunkts - ein stabilisierender Effekt von Estersubstituenten am Kern auf die Mesophasen wurde bereits bei niedermolekularen Triphenylenen beobachtet [44]. In Polymeren ist der Effekt offenbar deutlich geringer. Es zeigte sich, dass kürzere Spacer, die den übrigen Substituenten längenmäßig angepasst sind, bei diskotischen Seitenkettenpolymeren zu geordneteren Kolumnen führen. Längere Spacer führen entsprechend zu ungeordneteren Phasen. So kann im Fall eines Spacers mit 11 Methylenheiten eine Mesophase nur durch Dotierung mit Elektronenakzeptoren herbeigeführt werden - im Extremfall führt ein Spacer mit 20 Methylenheiten zu amorphem Polymer. Dieser Effekt ist konträr zu den bei kalamitischen Seitenkettenpolymeren gemachten Beobachtungen. Dabei müssen mindestens zwei Effekte beachtet werden, die durch Verlängerung des Spacer hervorgerufen werden können: Es erfolgt zum einen eine stärkere Entkopplung des Mesogens vom Polymerrückgrat, zum anderen wird die Ausbildung der Kolumnen mit steigender Spacerlänge gestört. Diese Störung wirkt sich bei Polymeren stärker aus als bei den niedermolekularen Verbindungen des Triphenylens, da bei diesen die strukturelle Dynamik die Symmetriestörung durch freie Drehbarkeit ausgleichen kann. Bei Polymeren ist das durch die Fixierung der Diskoten mittels Spacer an das Polymerrückgrat nicht mehr möglich.

2.3 Blockcopolymer

Neben den bereits beschriebenen flüssigkristallinen Homopolymeren weisen auch Blockcopolymer makromolekulare Ordnungsphänomene auf. Blockcopolymer bestehen aus linear aneinander kovalent gebundenen Blöcken mindestens zwei verschiedener Monomereinheiten. Die Blöcke sind zumeist thermodynamisch unmischbar und weisen oft mit Lösungsmitteln verschiedene chemische Wechselwirkungen auf. Aufgrund der kovalenten Bindung der Blöcke können Entmischungsvorgänge in der Schmelze oder im Feststoff nicht vollständig ablaufen, was zur Bildung von Aggregaten bzw. bei Volumenproben zu Mikrophasenseparation („Domänen“) gleichartiger Blöcke innerhalb einer Matrix der jeweils anderen Blöcke führt. Besteht darüber hinaus eine stark unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Blöcke im gleichen Lösungsmittel, so erfolgt entsprechend in Lösung die Assoziation zu Mizellen, dies wird im Folgenden jedoch nicht näher betrachtet.

Die Morphologie der entsprechenden Schmelzen beziehungsweise Gläser stellt ein Spezialfall thermotroper Mesophasen dar. Die Morphologie von Blockcopolymeren wird im Wesentlichen vom Raumbedarf (Volumen, Molekulargewicht) der einzelnen Blöcke und der Forderung nach dichtester Packung (Minimierung der Grenzfläche) bestimmt. Die verschiedenen beobachteten Strukturen sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

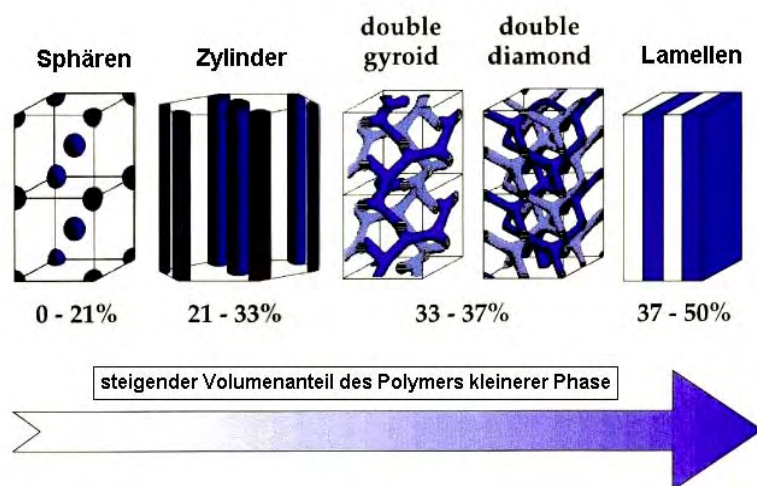


Abb.2.8: Mögliche Morphologien bei Mikrophasenseparation in AB-Blockcopolymeren entsprechend der Volumenanteile der einzelnen Blöcke [45]

Die einzelnen Blöcke A und B eines Diblockcopolymer versuchen jeweils ein statistisches Knäuel zu bilden, wegen der Unverträglichkeit beider Blöcke kommt es zur Segregation. Ist der Raumbedarf beider Knäule etwa gleichgroß, so reichern sich die

Blöcke in Schichten an, was zur Ausbildung einer lamellaren Struktur mit alternierenden AB-Schichten führt. Bei sehr viel größerem Platzbedarf eines Blocks ordnen sich die Knäule des kleineren Blocks als kugelförmige Domänen (Sphären) innerhalb einer kontinuierlichen Matrix der Majoritätskomponente. Bei entsprechend höherem Raumbedarf der Minoritätskomponenten (21 – 33%) können zylindrische Mikrophasen gebildet werden. In sehr engen Bereichen können auch kompliziertere bikontinuierliche Phasen ausgebildet werden. Diese sind in Form der Doppeldiamant- und der Gyroidstruktur in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Entdeckung von Gyroid- und Doppeldiamantstruktur unterstreicht die strukturelle Vielfalt und Komplexität der Strukturbildung in Diblockcopolymeren. Die Strukturbildung von Triblockcopolymeren ist dagegen noch vielfältiger und komplexer [46] und nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kontrastierung der Blocksegmente lassen sich die Strukturen an Hand von Dünnschnitten (Mikrotomie) identifizieren [46]. Darüber hinaus lassen sich die Mikrophasen an Hand von sehr dünnen spingecoateten Filmen der Blockcopolymeren über Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersuchen. Die Filme müssen hierzu entsprechend getempert werden, das Rasterkraftmikroskop im tapping mode betrieben werden.

2.3.1 Flüssigkristalline Blockcopolymeren

Neben der beschriebenen Mikrophasenseparation bei isotropen Blockcopolymeren tritt bei flüssigkristallinen Blockcopolymeren ein weiteres Selbstordnungsphänomen in Form des flüssigkristallinen Phasenverhaltens der Mesogene auf. Flüssigkristalline Blockcopolymeren bestehen zum Beispiel aus einem isotropen und einem flüssigkristallinen Block und sind zuerst 1989 durch Adams und Gronski [47] realisiert worden. Systeme dieser Art zeigen eine mikrophasenseparierte Struktur mit koexistierenden isotropen und anisotropen Phasen. Wie bei den isotropen Blockcopolymeren lässt sich auch hier durch Variation der Molekulargewichte und Zusammensetzung der Blöcke die Phasenmorphologie kontrollieren. Neben faszinierenden Möglichkeiten der Materialstrukturierung auf nanoskaliger Dimension und, bei entsprechender Kombination der Blöcke, der Anwendung im elektronischen und elektrooptischen Bereich, lassen sich mit solchen Materialien fundamentale Fragestellungen der modernen Polymer- und Flüssigkristallphysik behandeln. Zum einen lässt sich untersuchen, inwieweit eine begrenzte und durch die

Mikrophasenseparation vorgegebene Geometrie Auswirkungen auf die flüssigkristalline Phase des LC-Blocks hat. Zum anderen können solche Systeme Aufschluss über die Wechselwirkung an der Phasengrenzfläche zwischen isotropem und flüssigkristallinem Block geben [48].

Bisher ist zu diesen Fragestellungen relativ wenig veröffentlicht worden, was auch an der hierzu notwendigen anspruchsvollen Synthese liegt. Aus der wenigen Literatur geht jedoch hervor, dass Mikrophasen und LC-Phasen sich gegenseitig auf komplexe Art beeinflussen. So hat die Mikrophasenseparation einen versteifenden Einfluss auf die Konformation des LC-Blocks. Die Orientierung der Mesogene hängt zudem davon ab, ob die LC-Phase sphärisch, zylindrisch, kontinuierlich oder lamellar strukturiert ist. Die elastischen Eigenschaften des LC-Blocks können eine Änderung der Grenzflächenkrümmung hervorrufen. Das kann in verschiedenen Fällen einen stabilisierenden oder auch destabilisierenden Effekt auf bestimmte Mikrophasenstrukturen haben. Außerdem kann der Stabilitätsbereich bestimmter Mikrophasengeometrien bezüglich der Blockcopolymerzusammensetzung verschoben werden [49, 50]. Um die komplexen Zusammenhänge der Wechselwirkungen verstehen oder gar in Gesetzmäßigkeiten fassen zu können, ist auf diesem Gebiet noch viel Forschungsarbeit zu leisten.

Das trifft insbesondere auf Blockcopolymere mit diskotische Mesogenen, im speziellen Triphenylene, zu. Aus der vergleichsweise übersichtlichen Anzahl an Arbeiten lässt sich prinzipiell herauslesen, dass Phasenseparation auch dann eintritt, wenn die Blöcke sehr kurz sind und dass sowohl diskotische Hauptketten- als auch Seitenkettenpolymere für den Aufbau von phasenseparierten Blockcopolymeren verwendet werden können. Neben Diblock- sind auch Triblockcopolymere synthetisiert worden [50, 51]. Die synthetisierten Blockcopolymere sind entweder Hauptkettenpolymere deren LC-Blöcke über Kondensationspolymerisation zugänglich sind oder über polymeranaloge Reaktionen zugängliche Seitenkettenpolymere, allerdings mit den bekannten Nachteilen dieser Synthesemethoden. Die Kombination eines diskotischen Monomers auf Triphenylenbasis und eine geeignete Polymerisationsmethode, mit der sowohl beliebig lange LC-Blöcke als auch Blockcopolymere synthetisiert werden könnten ist, soweit bekannt, bisher nicht realisiert worden. Doch stellt gerade die Realisierung eines solchen Konzepts die Voraussetzung dar um morphologische Betrachtungen machen zu können und auch um schließlich Blockcopolymere als selbststrukturierende Materialien in der Optoelektronik einsetzen zu können. Aufgrund ihrer besonderen elektronischen

und optischen Eigenschaften eignen sich entsprechende Triphenylenderivate hierfür im besonderen Maße. Die oben genannten realisierten Blockcopolymere weisen zwar Indizien für eine neben der Mikrophasenstruktur vorhandene LC-Phase auf, doch stehen genauere Charakterisierungen von Morphologie und übrigen Eigenschaften noch aus. Das unterstreicht die Relevanz der hier beschriebenen Arbeiten auf diesem Gebiet.

3. Methoden

3.1 Synthese der diskotischen niedermolekularen und polymeren Verbindungen

Die Synthese asymmetrischer Triphenylene, bei denen sich mindestens einer der sechs Substituenten von den anderen am aromatischen Kern unterscheidet, ist deutlich aufwendiger als die der symmetrischen Derivate. Als Substituenten sind mittlerweile die verschiedensten Stoffgruppen und funktionellen Gruppen realisiert worden, in der letzten Zeit erlangten insbesondere Amino- und Nitro- substituierte Derivate großes Interesse [1]. Bei den in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Derivaten handelt es sich ausschließlich um unsymmetrisch alkoxy-substituierte Triphenylene. Wie am Fall Ada-PBT dargestellt, kann durch unsymmetrische Substitution die Kristallisationsneigung herabgesetzt werden, sowie der synthetische Zugang zu polymerisierbaren oder funktionalisierten Triphenylenen ermöglicht werden.

3.1.1 Niedermolekulare Triphenylengrundgerüste

Als Mesogen stellen die Triphenylengrundgerüste die strukturbildende Einheit der zu synthetisierenden Verbindungen dar. Ihre molekulare Struktur wirkt sich, wie bereits diskutiert, direkt auf die makroskopische Struktur der resultierenden Mesophasen und deren Stabilität aus. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der chemische Aufbau der Triphenylene, insbesondere das Substitutionsmuster und die Länge der Alkoxy-Substituenten am aromatischen Kern, die Elektronenleitfähigkeitseigenschaften erheblich beeinflusst. Im Hinblick auf die angestrebte Verwendung der diskotischen Blockcopolymere im Bereich der Optoelektronik sollten die diskotischen Mesogene der Monomere, also die Triphenylengrundgerüste, bereits so konzipiert sein, dass sie auf relativ einfache Weise an möglichst vielen Punkten chemisch modifiziert werden können. Essentiell ist zudem der Einbau einer funktionellen Gruppe, die die Einführung einer polymerisierbaren Funktionalität ermöglicht. Dies muss selektiv erfolgen können, da die ungewollte Einführung mehrerer polymerisierbarer Gruppen am selben Triphenylenmolekül bei der Polymerisation zu Vernetzung führen könnte. Diese Forderungen führten zur Auswahl der beiden folgenden Triphenylengrundgerüste, dargestellt in Abbildung 3.1.

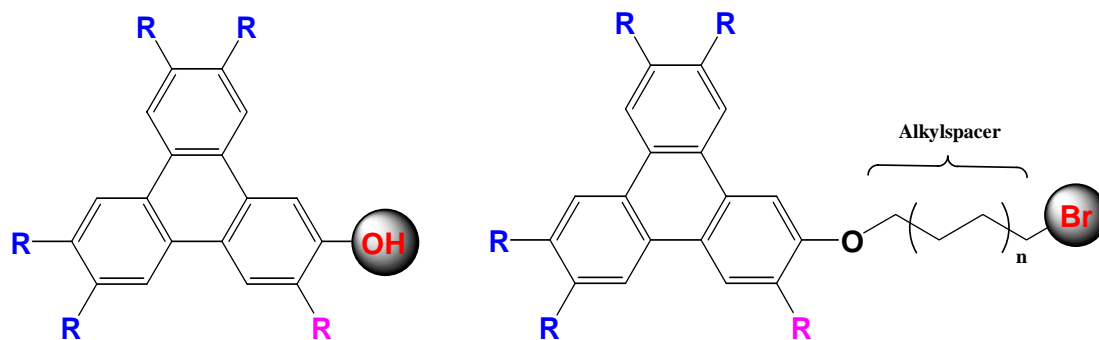


Abb.3.1: Pentaalkoxy-Hydroxytriphenylengrundgerüst und Pentaalkoxy-n-Bromoalkoxytriphenylengrundgerüst

Beiden gemeinsam sind die geplanten Alkoxy substituenten in **R/R**-Stellung. Diese können durch Einsatz der entsprechenden Bromalkanderivate bei der Synthese beliebig variiert werden, ebenso ist die Einführung anderer als Alkoxy substituenten durch Verwendung entsprechender Bromverbindungen möglich. Der Hauptunterschied beider Grundgerüste besteht in Lage und Art der funktionellen Gruppe, die die Einführung einer polymerisierbaren Gruppe beziehungsweise eines entsprechenden Molekülsegments ermöglichen soll. Beim Pentaalkoxy-Hydroxytriphenylengrundgerüst besteht diese aus einer direkt am aromatischen Kern gelegenen Hydroxygruppe. Diese ist unter anderem für klassische Williamson-Ethersynthesen und Veresterungen zugänglich, woraus sich ein breites Spektrum an einführbaren Synthonen ergibt, wie zum Beispiel Carbonsäurechloride oder Bromoallylverbindungen. Die in dieser Arbeit verwendete niedermolekulare Modellsubstanz Ada-PBT wurde aus der Umsetzung der Hydroxytriphenylenverbindung mit einem Adamantanoylcarbonsäurechlorid synthetisiert. Im Pentaalkoxy-n-Bromoalkoxy-triphenylengrundgerüst besteht die funktionale Gruppe aus einem endständigen Bromatom. Ein Vorteil dieser Verbindung ist die bereits im Bildungsschritt des Triphenylens integrierte Realisierung des späteren Spacers. Dieser soll das Mesogen vom Polymerrückgrat entkoppeln und die Ausbildung von Mesophasen ermöglichen. Die Spacerlänge kann durch entsprechende Substitution im Syntheseschritt zur Bildung des Alkoxy-n-Bromoalkoxybenzols durch Einsatz des entsprechenden Dibromalkans sehr gut variiert werden, was den Zugang zu einer großen Anzahl an Derivaten ermöglicht. Ebenso variabel ist die Bromfunktionalität: Neben Einsatz als Bromverbindung in der Ethersynthese nach Williamson sind verschiedene C-C-Knüpfungsreaktionen hieran durchführbar.

Die Biphenyl-Route von Boden, Henderson und Bushby [2, 3] stellt die zurzeit effizienteste Methode dar, unsymmetrische Triphenylene aufzubauen und ist daher auch

im Rahmen der synthetischen Arbeiten angewendet worden. Die einzelnen Reaktionen erzielen akzeptable Ausbeuten und sind im Idealfall im zweistelligen Grammmaßstab durchführbar - sofern sie für das jeweilige Syntheseproblem optimiert wurden.

Eine sehr effiziente Variante der Synthese des Tetraalkoxybiphenyls über die von Boden et al. verwendete kupferkatalysierte Ullmannkopplung beinhaltet die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion eines substituierten Boronsäureesters des Dialkoxybenzols mit dem entsprechenden Dialkoxy-brombenzol [4]. Allerdings ist die Methode aus Kostengründen nur für spezielle Biphenylsynthesen praktikabel, da zumeist 5 mol% des teuren Palladiumkatalysators zugesetzt werden müssen. In Abbildung 3.2 ist die Biphenylroute am Beispiel der Synthese der Hydroxytriphenylenverbindung nach Boden et al. schematisch dargestellt.

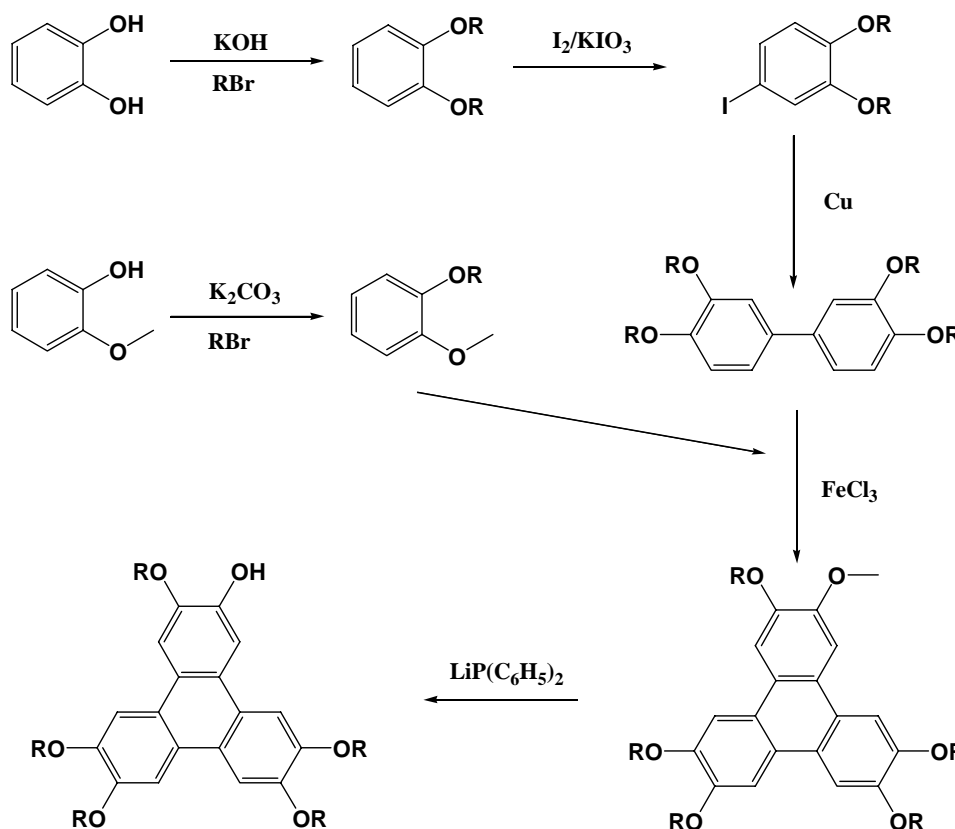


Abb.3.2: Biphenylroute zur Synthese von Hydroxy-Pentaalkoxytriphenylenen nach Boden, Henderson, Bushby

Wie gezeigt, wird ausgehend vom Catechol eine O-Alkylierung mit entsprechendem Bromalkan nach Williamson durchgeführt. Das entstandene 1,2-Dialkoxybenzol wird monoiodiert und nachfolgend über eine kupferkatalysierte Ullmannkopplung zum Tetraalkoxybiphenyl umgesetzt. Getrennt davon erfolgt die Synthese eines

unsymmetrisch substituierten Dialkoxybenzols, im gezeigten Fall ausgehend von 1-Methoxy-2-hydroxy-benzol mittels Umsetzung nach Williamson mit entsprechendem Bromalkan. Im Fall der Synthese des Bromalkoxy-substituierten Triphenylens wird in diesem Fall die Synthese von Bromalkoxy-alkoxy-benzol in zwei Schritten ausgehend vom Catechol durchgeführt. In leichtem Überschuss wird die unsymmetrisch substituierte Dialkoxybenzolverbindung mit dem Tetraalkoxybiphenyl in einer Eisen(III)chlorid katalysierten Schollkupplung zum Triphenylen umgesetzt. Die Einführung von verschiedenen anderen Substituenten kann an der im letzten Schritt resultierenden Hydroxygruppe erfolgen. Im Fall der Synthese des Bromalkoxy-substituierten Triphenylens ist die Synthese an dieser Stelle abgeschlossen. Grundlage für deren Einführung der Hydroxygruppe ist die selektive Dealkylierung des am Triphenylen vorhandenen Methoxysubstituenten durch Einsatz von Lithiumdiphenylphosphin wie in der Literatur beschrieben [5]. Die Etherspaltung ist dabei so selektiv, dass auch vinylische Substituenten toleriert werden [6].

3.1.2 Allgemeine Aspekte zur Synthese von flüssigkristallinen Blockcopolymeren

Zur morphologischen Betrachtung von Mikrophasenseparation in flüssigkristallinen Blockcopolymeren und im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Materialien ist es unerlässlich, Polymere mit definierter Struktur und sehr enger Molekulargewichtsverteilung herstellen zu können. Mittlerweile stehen verschiedene Polymerisationsmethoden zur Verfügung um Makromoleküle mit geringer Polydispersität und wohldefinierter Kettenlänge in Form von Homo-, Co- und Blockcopolymeren zu synthetisieren. Probleme beim Transfer dieser Methoden auf die Polymerisation flüssigkristalliner Monomere können deren üblicherweise vorhandene funktionelle Gruppe bereiten [7]. Polymerisationen zu flüssigkristallinen Seitengruppenpolymere sind zudem wegen der starken sterischen Hinderung durch die Seitenkette oft nicht möglich. Die entsprechenden Polymere sind dann nur über polymeranaloge Umsetzungen zugänglich.

Polykondensationsreaktionen sind zwar bei der Synthese von Blockcopolymeren mit Mesogenen in der Hauptkette vielfach eingesetzt worden, eignen sich aber wegen der entstehenden breiten Molekulargewichtsverteilungen hierzu eher weniger. Dagegen lassen sich flüssigkristalline Seitenkettenpolymere durch verschiedene Methoden mit enger Molekulargewichtsverteilung und definierter Struktur synthetisieren. Vom Prinzip lassen sich drei Strategien zur Synthese unterscheiden:

- 1) Synthese des Blockcopolymerückgrats und darauf folgende polymeranaloge Umsetzung.
- 2) Synthese definierter Blöcke der Monomere A und B mit reaktiven Endgruppen und deren anschließende Verknüpfung.
- 3) Aufeinander folgende lebende oder „pseudolebende“ Polymerisation verschiedener Monomere A und B

Daneben sind Synthesewege durch Kombination mehrerer der oben genannten Methoden in letzter Zeit populärer geworden. So kann zum Beispiel Monomer A zunächst lebend ionisch polymerisiert werden, darauffolgend werden die Endgruppen entsprechend umfunktionalisiert um das Monomer B radikalisch daran zu polymerisieren. So lassen sich Blockcopolymere von Monomeren realisieren, die nur unter verschiedenen Bedingungen polymerisierbar sind [9].

3.1.3 Aufbau von diskotischen Blockcopolymeren über (pseudo)lebende radikalische Polymerisation

Polykondensationsreaktionen wurden wegen der bekannten Nachteile bezüglich der Molekulargewichtskontrolle (Stufenwachstumscharakter) und der nötigen Reaktionsführung bis zu sehr hohen Umsätzen von Anfang an ausgeschlossen. Für den definierten synthetischen Aufbau von Blockcopolymeren ist die Synthesestrategie basierend auf der lebenden bzw. pseudolebenden Polymerisation am vorteilhaftesten. Die gewünschten Monomere werden nacheinander polymerisiert und die entstehenden Blöcke können zudem endgruppenfunktionalisiert werden. Als lebende Polymerisationen werden Polymerisationsreaktionen definiert, die abbruch- und übertragungsfrei ablaufen. Dies führt zu einer sehr engen Verteilung der Molekulargewichte (Poisson-Verteilung), was sich in einigen Fällen in Polydispersitäten von unter 1.10 widerspiegelt. Streng genommen laufen pseudolebende Polymerisationen zwar nicht abbruch- und übertragungsfrei ab, die Terminierungs- und Übertragungsreaktionen sind aber reversibel.

Radikalisch geführte Polymerisationen sind im Vergleich mit lebender anionischer Polymerisation toleranter gegenüber protischen und wässrigen Lösungsmitteln sowie einer Vielzahl an funktionellen Gruppen – essentiell bei der Anwendung auf LC-Monomere die meist eine hohe Anzahl an funktionellen Gruppen tragen. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Reaktionsführung in Substanz. Insgesamt kann die radikalische

Polymerisation bei deutlich weniger strengen Bedingungen im Vergleich zu ionischen Polymerisationen erfolgen. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der beteiligten Radikale und die damit verbundenen Rekombinations-, Abbruch- sowie Übertragungsreaktionen ist die Kontrolle der Molekulargewichte und der Polydispersität jedoch ein Problem. Radikalische Polymerisationsführungen mit (pseudo)-lebendem Charakter sind in praktikabler Form realisiert worden und finden vielfach Anwendung. Neben der in den frühen Achtzigern entwickelten iniferter-Technik [10] und dem neueren „Atom Transfer Radical Polymerization“- Konzept (ATRP) mit Übergangsmetallkomplexen [11] ist die „Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization“ (NMLFRP) mittlerweile zu einer bedeutenden Synthesetechnik zur Herstellung von Polymeren mit definierten Strukturen und engen Polydispersitäten avanciert. Ebenso gewinnt die „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerisation“ (RAFT) an Bedeutung. Letztere basiert nicht auf dem Effekt persistenter Radikale und führt so zu deutlich schnellerem Umsatz, der Mechanismus ist bis heute nicht eindeutig geklärt [12].

Gemeinsam ist den oben genannten Methoden der lebende, bzw. pseudolebende Charakter durch Zusatz von reversiblen Terminierungsreagenzien, meist in Form entsprechender Initiatorsubstanzen. Diese schränken die Konzentration an freien Radikalen im Reaktionsgemisch durch Bildung vorübergehend inaktiver Kettenenden ein und unterbinden somit sehr effektiv irreversible Übertragungs- und Abbruchreaktionen. Im Hinblick auf eine angestrebte Synthese von flüssigkristallinen Blockcopolymeren mit diskotischen Seitengruppen wurde die lebend radikalische Polymerisation mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid-Derivaten (TEMPO) beziehungsweise mit den identisch wirkenden Aminoxid 2,2,7,7-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)-4-Acetonon (TMPEA), Abb. 3.3, als für besonders geeignet befunden. Dieses dissoziiert dann in ein Initiator- und ein Regulatormolekül (bzw. transientes und persistentes Radikal). TMPEA ist durch eine Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Armido Studer, Universität Münster zur Verfügung gestellt worden. Die Effektivität dieses Initiators/Regulators hatte sich zuvor an herkömmlichen Monomeren gezeigt [13]. Bezüglich des Mechanismus der NMLFRP allgemein sind zahlreiche Reviews erschienen [14, 15].

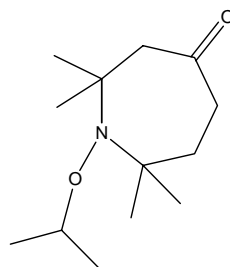


Abb.3.3: 2,2,7,7-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)-4-Acepanon (TMPEA)

Die Nitroxid-basierten Polymerisationsmethoden mit TEMPO und TMPEA wurden im Rahmen dieser Arbeit an Modellmonomeren sowie diskotischen Monomeren getestet. ATRP wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls auf eine Verwendung hin an Modellmonomeren untersucht.

3.1.4 Monomere

Basierend auf den oben beschriebenen und in der vorliegenden Arbeit hergestellten Triphenylengrundgerüsten wurden verschiedene polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen synthetisiert, die sich in Abbildung 3.4 dargestellt sind. Daneben wurden Alkoxystrylderivate synthetisiert, die für methodische Untersuchungen verschiedener Polymerisationstechniken zum Einsatz kamen.

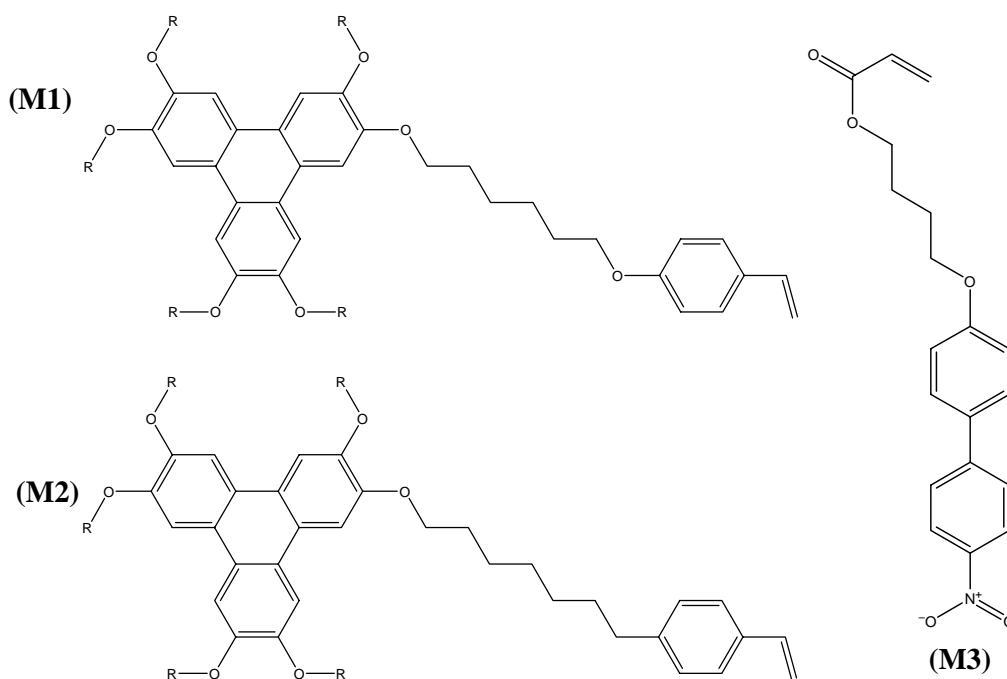


Abb.3.4. Monomere

Bei der Auswahl der flüssigkristallinen Monomere ist die chemische Reaktivität im Hinblick auf die Polymerisation ausschlaggebend. Vorteilhaft sind Monomere, die sich über viele verschiedene Methoden polymerisieren lassen. So sind beispielsweise Styrole ein bekanntes Beispiel für Monomere, die sich sehr gut radikalisch polymerisieren lassen, was die Auswahl der in Abbildung 3.4 angegebenen Monomere M1 und M2 erklärt (Styrol- bzw. Alkoxystryrolderivat). Weiteres Argument bei der Auswahl der Monomere sind die zu erzielenden Eigenschaften des resultierenden Polymerrückrats, unabhängig vom Mesogen. Dabei ist der Glaspunkt von größter Bedeutung, insbesondere bezogen auf die Ausbildung von flüssigkristallinen Phase(n) und deren Stabilität innerhalb einer abgeschreckten Probe bei Raumtemperatur bzw. einer eventuellen Prozeß- oder Anwendungstemperatur. Auch diese Überlegungen erklären die Auswahl der Styrol- bzw. Alkoxystryrolderivate und des Acrylatderivats M3, deren Glasktemperaturen vergleichsweise hoch sind [16].

Die chemische Stabilität des Materials ist ein weiteres wichtiges Kriterium: Die chemische Stabilität von Etherbrücken ist im Vergleich mit Esterbrücken höher. Zwar zeigen TGA-Messungen ähnlicher Derivate, bei denen Seitengruppen über Veresterung mit entsprechenden Carbonsäurechloriden eingeführt wurden, eine ausreichende thermische Stabilität [17]. Allerdings stellt die Esterbrücke eine chemisch instabilere Gruppe dar, zum Beispiel erfolgt im alkalischen Medium Verseifung. Dies hätte im Homo- oder Blockcopolymer ein Abspalten der mesogenen Einheit vom polymeren Rückgrat zur Folge. Demzufolge wurden Ether- bzw. C-C Verknüpfungen zur Anbindung des Mesogens an die polymerisierbare Gruppe favorisiert, wobei dies im Fall des Monomers M3 (Abb. 3.4) in Form der Acrylatgruppe nicht verfolgt wurde. Hier stand die Reaktivität bezüglich der Verknüpfungsreaktion sowie der guten Polymerisierbarkeit der Acrylatgruppe im Vordergrund. Die Synthesen der Monomere sind unter 6. detailliert beschrieben, Aspekte zur Syntheseoptimierungen unter 4.1 diskutiert.

3.1.5 Polymeranaloge Umsetzung

Das Konzept der polymeranalogen Reaktion besitzt den Vorteil, dass bezüglich der Synthese wohl definierter Blockcopolymere auf bestehende etablierte Methoden zurückgegriffen werden kann ohne die meist aufwendig synthetisierte LC-Monomere zwecks Methodenentwicklung verbrauchen zu müssen. Mittlerweile sind verschiedene Blockcopolymer-Rückgrate in großer Variation der einzelnen Blöcke darstellbar, deren

Blöcke funktionalisiert werden und an denen darauf folgend polymeranaloge Umsetzungen betrieben werden können. Auch wenn die Umsetzung an den Polymerblöcken niemals vollständig verläuft, reichen die resultierenden LC-Homo- und LC-Blockcopolymer aus um morphologische und thermodynamische Untersuchungen realisieren zu können. Damit ist eine rasche und unkomplizierte Entscheidungsbasis zugänglich, inwiefern sich der meist mühsamere Aufbau solcher Strukturen über direkte Polymerisation lohnt oder nicht.

Das in diesem Fall angewendete Prinzip (Abb. 3.5) dahinter ist relativ einfach: Durch lebende anionische Polymerisation wird aus geeigneten Monomeren zuerst ein isotropes Blockcopolymer kontrolliert aufgebaut. Dabei muss ein Block für weitere Reaktionen eine geschützte Funktionalität tragen oder sich funktionalisieren lassen. Nach der Entschützung der Funktionalität oder der Funktionalisierung an einem Block wird im nächsten Schritt das Mesogen mit angebundenem Spacer durch die polymeranaloge Reaktion mit dem funktionalisierten Block verbunden.

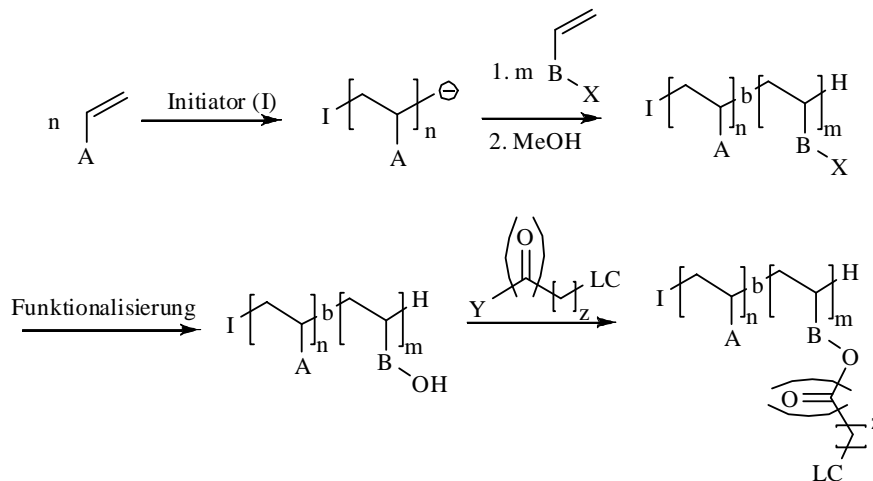


Abb.3.5: Schema der Darstellung eines LC/I-Blockcopolymers über polymeranaloge Reaktion

Schon das erste bekannte LC/I-Blockcopolymer wurde durch Adams und Gronski [18] auf diese Weise synthetisiert. Dabei wurde zunächst das AB-Blockcopolymer aus Polystyrol und Poly(1,2-butadien) (PB) aufgebaut, daraufhin der PB-Block in einer ersten polymeranalogen Reaktion funktionalisiert und anschließend mit dem Mesogen durch eine zweite polymeranaloge Reaktion verbunden.

Für die Anbindung des Mesogens über den Spacer an das Polymerrückgrat gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann eine Etherbindung aufgebaut werden [19], zum anderen kann die Anbindung durch eine Esterbindung erfolgen [18, 20-23].

Insgesamt betrachtet ist die Variante der Veresterung einer Alkoholgruppe am Polymerrückrat dabei der mit Abstand am häufigsten genutzte Weg. Das beruht zum einen auf der Tatsache, dass durch Hydroborierung einer im Polymer enthaltenen Doppelbindung relativ einfach eine Alkoholfunktion ins Polymer eingebracht werden kann. Zum anderen gibt es mehrere synthetische Möglichkeiten, das Mesogen als Säurechlorid oder über Kupplungsreagenzien an eine solche Hydroxyfunktion zu binden. Im Gegensatz zur Variante der Etherbindung wurde über die polymeranaloge Veresterung aber bisher noch keine LC/I-Blockcopolymeren mit Triphenylenmesogenen dargestellt. Als Kupplungsreagenzien für die Veresterung eines polymeren Alkohols mit einem Mesogen mit Säurefunktion zum Aufbau eines LC/I-Blockcopolymeren fand die Kombination aus DCC (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid)/DMAP (4-(Dimethylamino)-pyridin), Abbildung 3.6, bereits Verwendung [24]. Diese Kupplungsreagenzien sind auch aus der Synthese niedermolekularer Ester schon länger bekannt und werden mit Erfolg eingesetzt [25].

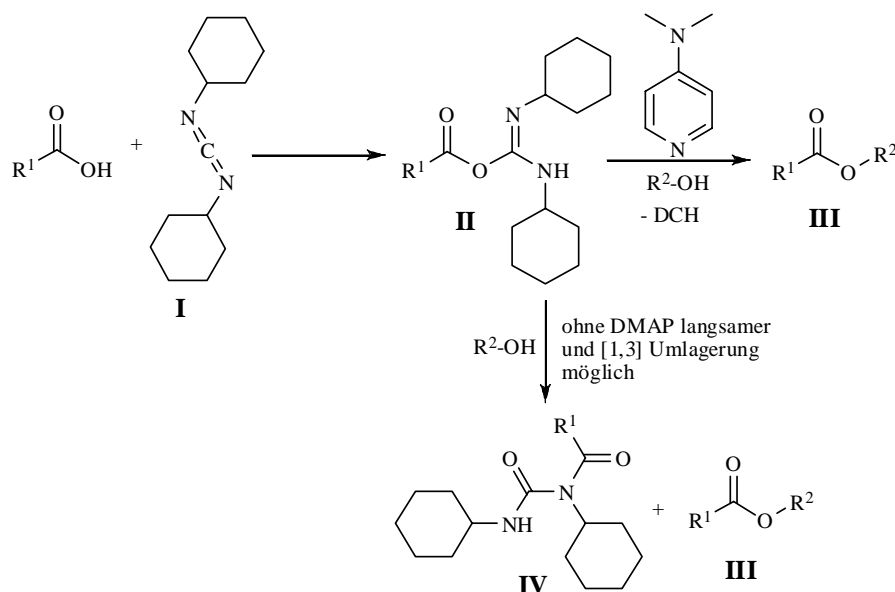


Abb.3.6: Kupplung mit DCC/DMAP

Allerdings ist der Umsatz der Veresterung bei Einsatz von Kupplungsreagenzien nicht immer optimal, so dass dem Einsatz von Säurechloriden auf Grund deren höheren Reaktivität der Vorzug gegeben werden sollte. Zwar muss dabei auf den Einsatz trockener Reagenzien geachtet werden - zudem ist ein weiterer Syntheseschritt zur Umwandlung der freien Säure in das entsprechende Säurechlorid nötig - dafür ist der Umsatz im Allgemeinen nahezu vollständig [23].

Aus den hier diskutierten Gründen wurden in dieser Arbeit der polymeranalogen Umsetzung von hydroxy-funktionalisierten Styrol-1,2-Polybutadien Blockcopolymeren bzw. entsprechenden 1,2-Polybutadien Homopolymeren mit Triphenylen-basierten Säurechloriden der Vorzug gegeben. Die genaue Synthese der Polymere und des Triphenylen-basierten Säurechlorids ist in 6. beschrieben, die Polymere wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H. W. Schmidt an der Universität Bayreuth synthetisiert und charakterisiert. Auf dem Gebiet der Synthese funktionalisierter LC-Blockco- und LC-Homopolymere besteht in Bayreuth große Erfahrung mit den beschriebenen hydroxyfunktionalisierten 1,2-Polybutadienderivaten [26].

3.2 Nanostrukturierung durch Template

Üblicherweise besitzen anorganische Materialien gegenüber den meisten organischen und polymerhaltigen Substanzen eine hohe Oberflächenenergie [1]. Flüssigkeiten - also auch Schmelzen oder Lösungen - auf organischer oder Polymerbasis, spreiten grundsätzlich auf Oberflächen mit hoher Energie [2]. Damit qualifizieren sich poröse Template auf anorganischer Basis prinzipiell für die Verwendung zur Präparation von Nanostrukturen aus den hier vorgestellten organischen Flüssigkristall- und Polymersystemen. Im folgenden wird zunächst auf den Benetzungsprozess eingegangen und die verwendeten Template beschrieben. Bezüglich der Benetzung der Template wird unterschieden in Benetzung mit niedermolekularen Substanzen, wie etwa die verwendeten diskotischen Flüssigkristalle, die zur Präparation von soliden Nanostäben bzw. -drähten führt und in Benetzung mit Polymeren, die zu Nanoröhrchen bzw. im Falle von Blockcopolymeren zu Nanostäben führt. Darüber hinaus wird auf die mögliche Modifizierung der Templatoberflächen mit Poly(paraxylylen) eingegangen.

3.2.1 Selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidtemplate

Anorganische poröse Template mit hoher Oberflächenenergie stehen in Form von Aluminiumoxid (Al_2O_3) und makroporösem Silizium (Si) zur Verfügung. In beiden für diesen Einsatz optimalen Materialsystemen bestehen die Oberflächen der Poreninnenwände aus den entsprechenden Oxiden (bei Kontakt mit Luftsauerstoff bildet elementares Silizium eine Oxidschicht aus). Preisgünstige poröse Membranen aus Al_2O_3 sind unter dem Handelsnamen Anopore® von der Firma Whatman® kommerziell erhältlich. Porenstrukturen von 20 bis 200 nm und 60 μm Porentiefe sind in dieser Form zugänglich, die Membranen sind bezüglich der Porenstruktur aber ungeordnet. Weiterer Nachteil: hoher Oberflächenrauigkeit Für die in dieser Arbeit beschriebenen Strukturuntersuchungen sind geordnete Porenstrukturen jedoch essentiell, da diese gerade gewachsene, zueinander parallel angeordnete und nicht miteinander verbundene Poren aufweisen. Die Poren besitzen zudem bezüglich ihrer Durchmesser und Tiefen eine enge Größenverteilung.

Makroporöses Silizium kann nach einem von Lehmann entwickelten Verfahren, bestehend aus einer Kombination von photolithographischer Vorstrukturierung und elektrochemischer Ätzung, hergestellt werden [3]. Porenarrays mit Porendurchmessern im Bereich zwischen 370 nm und 4 μm sind somit zugänglich, wobei die Dispersitäten

der Porendurchmesser unterhalb von einem Prozent liegen [4]. Template basierend auf geordnetem makroporösem Silizium wurden für die hier vorgestellten Arbeiten nicht verwendet, stellen aber eine interessante Ergänzungsmöglichkeit der beschriebenen Experimente dar.

Die hier verwendeten selbstgeordneten porösen Template bestehen alle aus Al_2O_3 und wurden über ein zweistufigen elektrochemischen Ätzprozess hergestellt, basierend auf den Arbeiten von Masuda et al. [5,6]. Selbstgeordnetes poröses Aluminiumoxid mit polykristallinem Ordnungsgrad ist auf diesem Weg herstellbar, wobei die Gitterkonstante über den verwendeten Elektrolyten einstellbar ist [7,8]. Die Dispersitäten der Porendurchmesser liegen im Bereich von 8%, was durch Kombination von lithographischen Methoden mit dem kontrollierten elektrochemischen Ätzen auch auf 2% gesenkt werden kann. Die so hergestellten Strukturen weisen einen monokristallinen Ordnungszustand auf [9, 10]. Abbildung 3.7 a) zeigt eine rasterelektronische Aufnahme eines Aluminiumoxidtemplats im Querschnitt, b) in Aufsicht. Abbildung 3.8 zeigt eine Auftragung, in der die bei der Herstellung möglichen Porengrößen und Gitterkonstanten von solchen Templaten zusammengefasst sind.

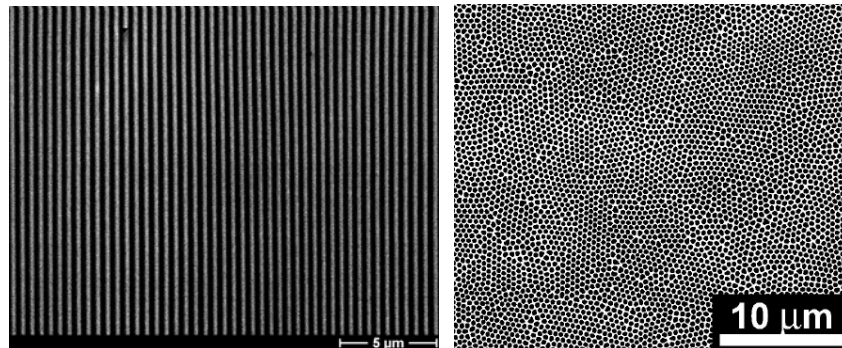


Abb.3.7 SEM-Aufnahmen von den verwendeten Aluminiumoxidtemplaten
a) Templatquerschnitt, b) Templataufsicht (Aufnahmen von M. Steinhart)

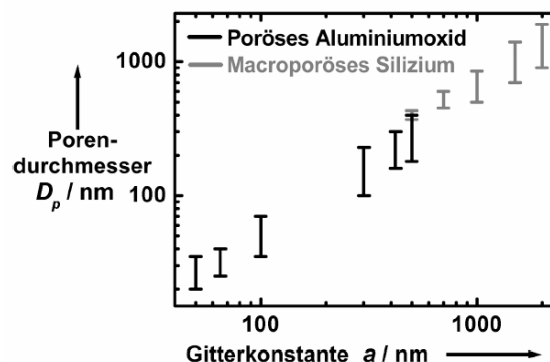


Abb.3.8: Auftragung der realisierbaren Templatestrukturen
(Abbildung von R. B. Wehrspohn)

3.2.2 Benetzung planarer Substrate

Grundsätzlich hängt die Benetzbarkeit einer planaren Substratoberfläche durch eine Flüssigkeit von den Grenzflächenspannungen des ternären Systems bestehend aus Gasphase, Flüssigkeitstropfen und Festkörper (Substratoberfläche) ab. Die Oberflächenspannungen der jeweilig beteiligten Phasen geben die Menge an reversibler Arbeit an, die jeweils notwendig ist, um aus Molekülen im Volumen der entsprechenden Phase eine Oberfläche von bestimmter Dimension zu erzeugen. Betrachtet man die Phasengrenze fest (s) - flüssig (l), so hat die Oberflächenspannung des Substrates (Festkörper, (s)) einen großen Einfluss auf den Winkel den die Flüssigkeit auf seiner Oberfläche aufspannt, den so genannten Kontaktwinkel θ - und damit auf die Benetzung (Abb.3.9).

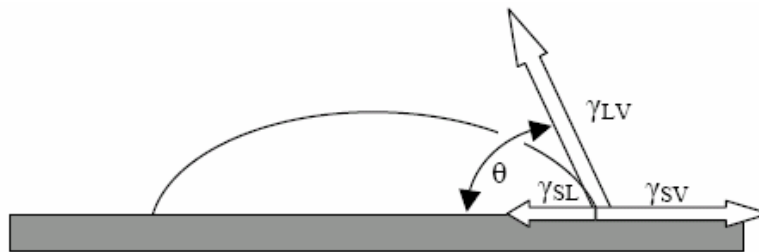


Abb.3.9: Flüssigkeitstropfen auf Festkörperoberfläche, Grenzflächenspannungen und Kontaktwinkel, aus [36]

Dieser Kontaktwinkel θ lässt sich über die Young-Gleichung unter Berücksichtigung der beteiligten Oberflächenspannungen quantifizieren:

$$\cos\theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg} \quad \text{Gl. 3.1}$$

θ = Kontaktwinkel
 γ_{sg} = Oberflächenspannung fest-gasförmig
 γ_{sl} = Oberflächenspannung fest-flüssig
 γ_{lg} = Oberflächenspannung flüssig-gasförmig

Der Kontaktwinkel für verschiedene Oberflächen lässt sich experimentell bestimmen. Bezogen auf die Größe des Kontaktwinkels θ lassen sich drei verschiedene Grenzfälle für die Benetzung einer Festkörperoberfläche unterscheiden:

- $\theta = 0^\circ$ → vollständige Benetzung
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ → partielle Benetzung
- $\theta > 90^\circ$ → keine Benetzung

Daraus folgt wiederum die Klassifizierung der Oberfläche in niedrigenergetische Oberfläche bei einem Kontaktwinkel größer als 90° (bezogen auf Wasser hydrophob) und hochenergetische Oberflächen mit einem Kontaktwinkel kleiner als 90° (bezogen auf Wasser folglich hydrophil). Kohlenwasserstoffe und in stärkerer Ausprägung Fluorkohlenwasserstoffe sind Beispiele für die Ausbildung sehr stark hydrophobe Oberflächen und bieten sich für entsprechende Oberflächenmodifizierungen an. Für hydrophobe Oberflächen liegen die höchsten bekannten Kontaktwinkel durch chemische Modifizierung bei etwa 120° [9, 11], man spricht in diesem Zusammenhang auch von superhydrophoben Oberflächen. Grossen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat allerdings auch die Rauigkeit der Oberfläche: Ist der Abstand der Strukturelemente einer rauen Oberfläche so klein, dass ein Tropfen diesen Abstand durch seine hohe Oberflächenspannung überwinden kann (repulsiver Fall), sitzt der Tropfen nur auf den Spitzen der betrachteten Strukturelemente. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Feststoff stark verkleinert, bzw. der Kontaktwinkel stark erhöht, der quantitative Zusammenhang ist von Wenzel festgestellt und formuliert worden [12, 13]. Im Falle der vollständigen Benetzung spricht man auch von Spreitung. Man verwendet daher bei der quantitativen Beschreibung des Benetzungsprozesses den so genannten Spreitungsparameter S , der wie folgt definiert ist (Gl.3.2):

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Der Spreitungsparameter kann auch als Differenz von Adhäsions- und Kohäsionsarbeit definiert werden. Nach beiden Definitionen findet also die Spreitung einer Flüssigkeit auf dem Festkörper dann statt, wenn die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche größer sind als die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit [1,2]. Das ist, wie erwähnt, in der Regel der Fall wenn der Festkörper aus einem anorganischen Material und die Flüssigkeit aus Polymeren oder organischen niedermolekularen Substanzen bestehen [2]. Wenn $S < 0$ gilt, dann spricht man von partieller Benetzung, bei $S = 0$ von vollständige Benetzung. Im Fall $S > 0$, ist die Young-Gleichung (Gl.3.1) nicht mehr erfüllt. Der Kontaktwinkel ist in diesem Fall gleich null und es kommt zur spontanen vollständigen Benetzung oder Spreitung. Dabei bildet die Flüssigkeit einen das Substrat bedeckenden Film aus. Findet der Spreitungsprozess auf einem Substrat statt, welches eine ausreichend große laterale Ausdehnung besitzt, existieren zwei Grenzfälle für die Gleichgewichtsstruktur. Entweder existiert ein geschlossener Film

mit endlicher Ausdehnung und Dicke (sog. *pancake*-Struktur) [14-16], oder ein Oberflächengas frei diffundierender Moleküle [16, 17]. Im ersten Fall dominiert die Kohäsion innerhalb des Benetzungsfilms, im letzteren die Oberflächendiffusion.

3.2.3 Benetzung durch Polymere: precursor Filme

Der Spreitungsprozess kann im Falle von viskosen Flüssigkeiten, wie etwa Polymerschmelzen, auf einer so langen Zeitskala ablaufen, dass die Gleichgewichtsstruktur des Spreitungsfilms innerhalb der experimentell zugänglichen Beobachtungszeiträume nicht erreicht wird [18]. Vorteil dabei ist jedoch, dass die Prozessdynamik sehr gut untersucht werden kann. Diese Untersuchungen haben zum experimentellen Nachweis der von de Gennes [14] und Joanny [15] vorhergesagten precursor-Filme durch Ausseré et al [19] geführt. Das Phänomen ist mittlerweile vielfach in der Literatur beschrieben [17, 19-21] und schematisch in Abb. 3.10 dargestellt.

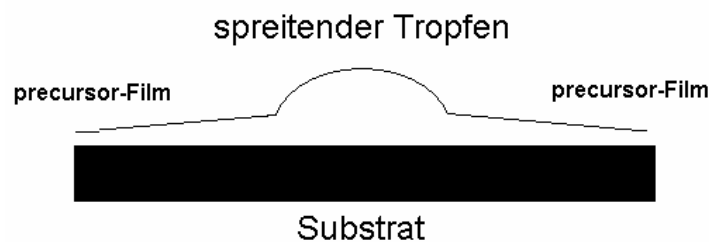


Abb.3.10: Schematische Darstellung eines spreitenden Flüssigkeitstropfens mit precursor-Film auf einer Substratoberfläche

Wie in Abb. 3.10 dargestellt, bildet sich um den spreitenden makroskopischen Tropfen herum ein precursor-Film mit einer Dicke von einigen Ångström bis hin zu einigen Nanometern und bedeckt lateral große Bereiche des Substrates bis hin zu einigen Quadratzentimetern. Während des Spreitungsprozesses wird dabei immer mehr Materie aus dem makroskopischen Tropfen in den precursor-Film überführt. Dabei lässt sich bei Polymeren auf Grund von deren Nichtflüchtigkeit der Materietransport über die Gasphase ausschließen.

Sowohl eine kontinuierliche [17] als auch eine stufenweise Abnahme der Filmdicke wurde mit zunehmender Entfernung des makroskopischen Tropfens beobachtet. Der Stufenhöhe entsprach in letzterem Fall jeweils eine molekulare Monolage [22]. Bei Polymeren mit Molekulargewichten oberhalb des Grenze für das Auftreten von Kettenverschlaufungen (engl. *entanglement*) lag die Filmdicke in größerer Entfernung

zum Tropfen deutlich unter den jeweiligen Gyrationradien (R_g) der Polymere in der Größenordnung der entsprechenden Monomereinheiten [16, 17, 23]. Das heißt, dass die Polymerketten im precursor-Film keine Gauss-Knäule ausbilden, sondern flach auf dem Substrat liegen („extended chains“). Direkt in der Nähe des Tropfens, so konnte von Silberzan und Léger experimentell gezeigt werden [23], existieren jedoch Bereiche des Precursor-Films deren Dicken in der Größenordnung des R_g liegen.

3.2.4 Makromolekülkonformation in dünnen Schichten

Wie genau die Polymerkonformation in ultradünnen Filmen aussieht, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Grundsätzlich liegen die R_g der meisten Polymeren in der Größenordnung von 5 – 50 nm, abhängig von deren Molekulargewicht und der vorherrschenden Wechselwirkungen. In Lösungen kann der R_g unter anderem über dynamische Lichtstreuung gemessen werden, spiegelt aber nicht die Zustände in der Schmelze oder in Gläsern wieder und ist sehr stark abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur. Die im festen Zustand auftretenden R_g lassen sich über Kleinwinkelneutronenstreuung messen. Für Volumen-Proben aus Polysytronen unterschiedlicher Molekulargewichte haben solche Untersuchungen zur Formulierung von Gl. 3 geführt [24], die die Abhängigkeit des R_g vom Molekulargewicht (M) beschreibt.

$$R_g = 0.275 * M^{1/2} \quad \text{Gl. 3.3}$$

In dünnen Filmen mit Schichtdicken in der Größenordnung der R_G ist mit dem Auftreten von confinement-Effekten zu rechnen. Solche Effekte können dann auftreten, wenn in Systemen Abmessungen erreicht werden, die vergleichbar oder kleiner als deren spezifischen Korrelationslängen (in diesem Fall kann der R_g näherungsweise als Korrelationslänge interpretiert werden) sind. Solche Effekte begrenzender Geometrie können theoretisch zu zwei verschiedenen Konformationen der Makromoleküle in dünnen Filmen führen. Diese möglichen Abweichungen vom Gauss-Knäuel im bulk sind in Abb. 3.11 dargestellt:

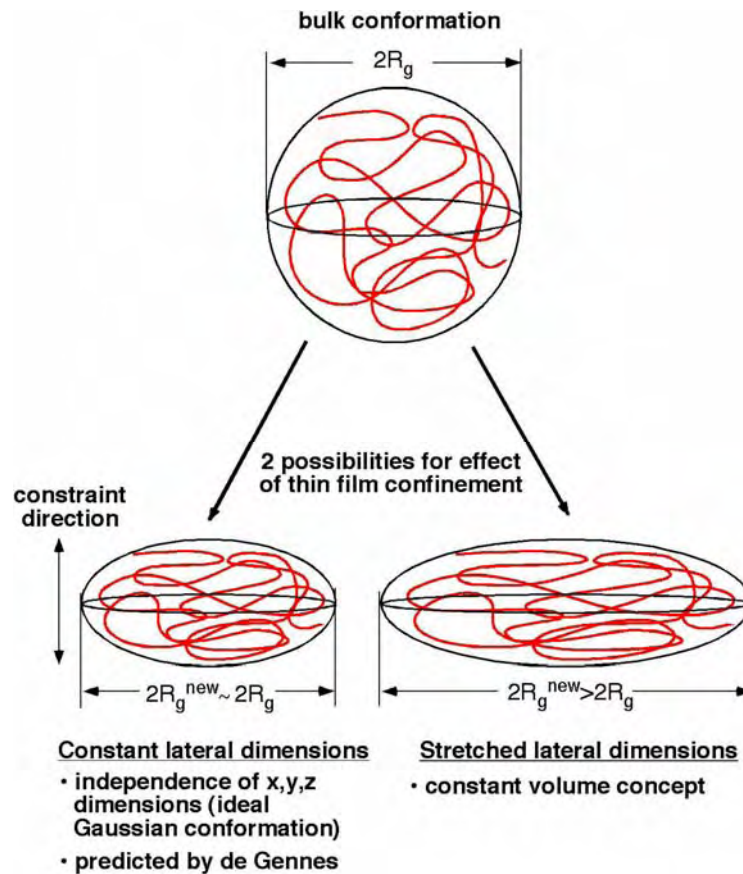


Abb.3.11: Schematische Darstellung der zwei möglichen Effekte des durch dünne Filme hervorgerufene confinement auf die Makromolekülkonformation. Nach [25].

Im ersten, von de Gennes vorhergesagten Fall, behält das Makromolekül die ideale Gauss-Konformation unter Erhalt der lateralen Dimension (also dem zweifachen des R_g) bei. Die begrenzende Filmdicke wirkt sich ausschließlich auf die vertikale Ausdehnung des Molekülknäuels in Form einer Volumenkontraktion aus. Im zweiten Fall kommt es durch das confinement zu einer Ausdehnung der lateralen Dimension über den zweifachen R_g hinaus, während in vertikaler Richtung das Knäuel kontrahiert. Dabei bleibt das ursprüngliche Volumen des Knäuels näherungsweise erhalten. Einige Neutronenkleinwinkelstreuungversuche von Jones et al. [25] an Polystyrolfilmen verschiedener Dicken zeigen, dass bezogen auf laterale Ausdehnung, der R_g der Polymerknäule tatsächlich unverändert bleibt bis hin zu Filmdicken von $\frac{1}{2} R_g$. Dieser Befund ist in Abb. 3.12 dargestellt.

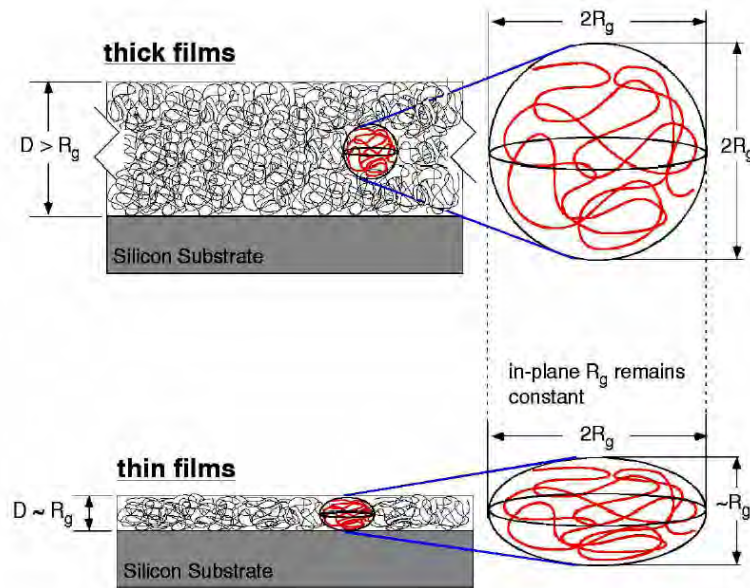


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der von Jones et al. gemachten Beobachtungen durch Kleinwinkelsneutronenstreuexperimente: R_g in lateraler Ausdehnung des Films bleibt unverändert bis hinunter zu Filmdicken von $\sim 1/2 R_g$. Nach [25]

Dieser Befund impliziert zum einen, dass die Kettenkonformation in x, y, und z-Richtung voneinander unabhängig sein müssen, zum anderen dass eine höhere Kettensegmentdichte bei niedrigerem Knäuelvolumen für dünne Filme mit einer Dicke $D < 2R_g$ vorherrscht als im bulk. Die Volumenkontraktion müsste somit auch eine Verringerung der Kettenverschlaufung pro Kette in dünnen Filmen bewirken, was sich ebenfalls auf die Kettendynamik auswirkt. Allerdings gibt es Befunde wie die von Shuto et al. [26] und Brûlet et al. [24] die dagegen für eine Erhöhung des lateralen Gyrationradius in dünnen Filmen sprechen und somit für den in Abb. 3.11 dargestellten zweiten Fall sprechen. Einig ist man über das Auftreten besagter confinement-Effekte, die unabhängig von der Art der Molekülkonformationsänderung insbesondere über die Änderung der Glaspunkte der Polymere in dünnen Filmen bzw. Polymeren in sehr kleinen Poren im Vergleich zum bulk festgestellt werden können. Hierzu sind einige komplementäre Untersuchungen mittels der Differentialkalorimetrie und der dielektrischen Relaxationsspektroskopie gemacht worden. Die Methoden ergänzen sich diesbezüglich und können im Fall der dielektrischen Relaxationsspektroskopie zudem detaillierteren Aufschluss über die Kettendynamik der Polymere liefern. Grundsätzlich wurde festgestellt, dass die Glastemperatur T_G in Systemen mit confinement-Effekten sinkt [27], wobei jedoch Arbeiten darauf

hindeuten, dass im Confinement andere molekulare Bewegungen in Bezug auf die Glasbildung zum Tragen kommen [28].

3.2.5 Benetzung von porösen Templaten

Die bisher gemachten Annahmen und Ausführungen stützten sich auf die Benetzung von planaren Oberflächen. Bei der Benetzung der oben vorgestellten mesoporösen Templaten muss jedoch die Wandkrümmung berücksichtigt werden, die mit Verringerung der Porendurchmesser zunimmt. Die Wandkrümmung kann bei der Ausbildung von mesoskopischen Filmen auf den Wänden von nanoskaligen Poren durchaus Größenordnungen erreichen, die im Bereich der spezifischen Korrelationslängen (z.B. Gyrationradien) des Materials liegen und somit einen zusätzlichen confinement-Effekt auf die Strukturbildung haben. Somit müssen beim Benetzen von mesoporösen Templaten neben der räumlich begrenzenden Geometrie der Filmdicke auch die Krümmung berücksichtigt werden. Beides hat einen Effekt auf die Strukturbildung sowohl von Polymeren als auch niedermolekulare Diskoten [29]. Die systematischen Untersuchungen dessen ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Darüber hinaus ist zu beachten, dass bei Poren eine endliche zu benetzende Fläche mit einem „unendlichen“ Volumenreservoir der benetzenden Flüssigkeit in Kontakt ist. Wenn sich Precursorfilme auf planaren Substraten ausbilden, ist das umgekehrt, das heißt, ein endliches Volumen der benetzenden Flüssigkeit benetzt eine „unendliche“ Fläche.

Entscheidend für die Anwendung der oben beschriebenen Template für die Präparation von Nanostrukturen ist, neben der Frage ob, die Frage in welcher Form eine Benetzung des Templates durch die verwendete Lösung oder Schmelze erfolgt. Die Art des Benetzungsprozesses wirkt sich auf die äußere Form und Morphologie der resultierenden Nanostrukturen aus und hängt natürlich auch von der Art des verwendeten Materials ab. So ist aus mittlerweile umfangreichen Vorarbeiten bekannt, dass man auch hier stark unterscheiden muss, ob Polymere in Form von Schmelzen oder Lösungen, ob Blockcopolymere oder ob niedermolekulare Substanzen zum Benetzen mit den Templaten in Kontakt gebracht werden. Druck, Temperatur und Molekulargewichte sind weitere Parameter die den Prozess beeinflussen.

Der Benetzungsprozess ist in Abbildung 3.13 in allgemeiner Form dargestellt. Bei der Benetzung der Template mit Flüssigkeiten (rot) aus niedermolekularen Substanzen

benetzen diese zunächst die Porenwände wie in 3.13 b) dargestellt. Bislang wurde davon ausgegangen, dass Rayleigh-Instabilitäten der gekrümmten Flüssigkeitsfilme auf den Porenwänden 3.13 c) dazu führt, dass die Poren komplett befüllt werden 3.13 d) [30]. Dabei muss unterschieden werden, dass sich entweder solche Rayleigh-Instabilitäten ausbilden können oder Instabilitäten an Defektstrukturen der Template selbst bzw. der Oberflächenfilme. Die Al_2O_3 Templatstruktur kann selektiv z.B. mit Kaliumhydroxid weggeätzt werden, man erhält so somit freiliegende solide Nanostäbe 3.13 e).

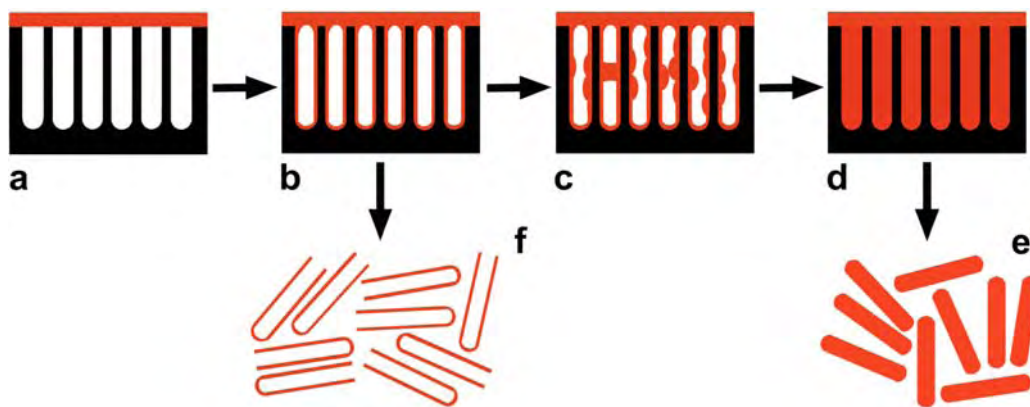


Abb.3.13: Schematische Darstellung des Wettingprozesses von porösen Templates

Für das komplette Befüllen der Poren mit niedermolekularen Substanzen lässt sich auch ein von Bernadiner formulierten Mechanismus zur Erklärung heranziehen [32]. Bernadiner untersuchte das Wetting von makroskopischen Poren mit Wasser und kam zur Formulierung eines „pinch-off“-Mechanismus, also eines Abschnürungsprozesses. Dieser kann nach Bernadiner unzerteilt werden in drei aufeinander folgende Schritte: 1. „film flow“ es bildet sich ein Oberflächenfilm, durch stetiges Nachfließen der Substanz wird der Oberflächenfilm dicker, es bildet sich ein Meniskus. Dieser knickt ab (2. „snap-off“) 3. „interface movement“ – da weiter Substanz in die Pore strömt, bewegen sich die beiden Grenzflächen des Meniskus in entgegengesetzte Richtungen entlang der Porenachse. Dabei käme es unweigerlich zu Lufteinschlüssen in den resultierenden Nanostrukturen, die bei der hier beschriebenen Präparationen jedoch durch Anwendung von Vakuum- vermieden worden sind. Entscheidend beim Benetzen der Template ist, welcher Prozess schneller abläuft. Bezüglich der resultierenden Morphologie der Nanostrukturen ist das massgeblich: Der Pinch-Off oder Snap-off Mechanismus [31, 32] führt anscheinend nicht zur Ausbildung von regelmäßigen Mustern.

Bei Benetzung der Template durch Aufschmelzen von Polymeren oder durch Auftropfen von Polymerlösungen kann ein komplettes Befüllen der Poren im Normalfall nicht beobachtet werden. Die Poren werden innerhalb von Sekunden mit einem mesoskopischen Film bedeckt (Abb.3.13 b)). Verfestigt sich die benetzende Flüssigkeit, so werden in den Templatporen Nanoröhrchen erhalten. Die Triebkraft für den Spreitungsprozess der zur Ausbildung dieses mesoskopischen Films führt ist Adhäsion. Im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen ist dieser Film kinetisch stabil, d.h., es treten keine Instabilitäten auf. Wahrscheinliche aufgrund des „disjoining pressure“ werden die Filme bei niedermolekularen Substanzen dicker als eine Monolage und bestehen aus vielen molekularen Lagen. Die äußersten Schichten sind flexibler sowie mobiler und daher anfällig für Instabilitäten. Bei Polymeren liegt eine Monolage vor, d.h., jedes Molekül ist in Kontakt mit den Porenwänden. Dadurch können sich keine Instabilitäten ausbilden. Wenn allerdings die Entfernung individueller Moleküle aus der Schmelze erschwert ist, weil diese aus einem mikrophasenseparierten Blockcopolymer besteht oder weil die Mobilität der Moleküle aufgrund geringer Temperatur oder hohem Molekulargewichts reduziert ist, schiebt sich entsprechend des klassischen Kapillaritätsprinzips ein Zylinder ohne Hohlraum aber mit Meniskus langsam (Zeitskala mehrere Stunden) in die Poren. So ist im Fall von Benetzung mit Blockcopolymeren ebenfalls ein vollständiges Füllen der Poren zu beobachten [33-35].

3.3 Oberflächenmodifizierung von Templatstrukturen

Wie unter 3.2. erläutert, handelt es sich bei den Aluminiumoxidoberflächen der Templatporen um polare, hydrophile Hochenergieoberflächen. Gleiches gilt für die Porenoberflächen der entsprechenden siliziumbasierten Template. Das gewährleistet auf der einen Seite eine rasche und vollständige Benetzung der Porenoberflächen mit den meisten Polymeren und Lösungen, zum anderen erschwert es aber das Herauslösen der über das WASTE-Verfahren präparierten Nanoröhrchen oder Nanostäbe. Darüber hinaus ist im Falle der Morphologiebetrachtung der monomeren Diskoten von großem Einfluss welche Wechselwirkung mit der Substratoberfläche eintritt. Es ist daher von Interesse, die Oberflächen der verwendeten Template bezüglich ihrer Oberflächenenergie modifizieren zu können, z.B. um Template mit unpolaren Oberflächen zu erhalten. Grundsätzlich bietet sich hierfür die Silanisierung der Oberflächen mit entsprechenden organischen reaktiven Silanen an [1], was bereits Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle ist.

In den Arbeitsgruppen von Professor Greiner und Professor Wendorff an der Philipps-Universität Marburg besteht seit geraumer Zeit umfangreiche Erfahrung in der Synthese von Poly(para-xylylen) (PPX, PPX-n) und seiner Derivate zur Beschichtung von strukturierten Oberflächen. Die besonderen Eigenschaften dieser Materialien und die Erfahrungen auf diesem Gebiet führten dazu, Verfahren und Materialien zum Zweck der Oberflächenmodifizierung zu verwenden. Bis jetzt wurden jedoch lediglich Filme mit einer minimalen Dicke von ca. 150 nm präpariert [2], oder bei der Benutzung der Aluminiumoxidtemplate ein möglichst vollständiges Befüllen der Templatporen [3] angestrebt. Zur Modifizierung der Porenoberfläche ist allerdings die Anwendung des Verfahrens auf die Herstellung von sehr dünnen PPX-Filmen ($\ll 100$ nm) notwendig.

An dieser Stelle soll zunächst das Material und die Verfahren zur Darstellung vorgestellt werden (Punkt 3.3.1). Das bestehende Verfahren muss hinsichtlich der Anwendbarkeit zur Herstellung von sehr dünnen Filmen untersucht und eventuell modifiziert werden. Entsprechende Template müssen darauf folgend mit PPX und seinen Derivaten beschichtet werden. Die Arbeiten zu diesen Punkten sind im Experimentalteil. Die mit PPX beschichteten Template müssen danach für Morphologieuntersuchungen zum einen mit dem reinen Monomeren, zum anderen mit dem dotierten Flüssigkristall befüllt werden. Zum Vergleich wird Polystyrol verwendet, um zu testen, inwieweit die Modifizierung ein Herauslösen der Polymerröhrchen ohne

gleichzeitige Zerstörung des Templats ermöglicht. Unter 7. sind schließlich die Erkenntnisse nochmals zusammengefasst, sowie konkrete Punkte für die nächsten weiterführenden Arbeiten genannt.

3.3.1 Poly(para-xylylen): Eigenschaften und Darstellung

Poly(para-xylylen) (PPX) findet heutzutage breite Anwendung, insbesondere im Bereich der Elektro- und Medizintechnik zur Beschichtung und Isolierung von Bauelementen und medizintechnischen Produkten wie z.B. Stents. Dies gründet sich auf die herausragenden Eigenschaften dieses einzigartigen Polymers. Dazu zählen unter anderem seine Biokompatibilität [5,6] bei gleichzeitiger Stabilität gegenüber biologischen Abbauprozessen, die hohe Flexibilität unter Erhaltung der mechanischen Stabilität und seine dielektrischen Eigenschaften. Darüber hinaus ist PPX unlöslich in gängigen organischen und anorganischen Lösungsmitteln [7-10]. Die thermische Stabilität von PPX wurde eingehend untersucht. In einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre setzt der Abbau von PPX durch Bindungsbrüche der C-C Bindungen bei Temperaturen von über 125 °C ein, unter Inertgasatmosphäre ist jedoch eine Stabilität bis mindestens 250° C über Stunden gewährleistet. [11-19]

PPX kann auf verschiedenen Routen dargestellt werden, wobei alle prinzipiell auf einer Pyrolyse entsprechender Monomere, einer anschließenden Adsorption der resultierenden gasförmigen Verbindungen auf der zu beschichtenden Oberfläche durch drastische Temperaturreduzierung und der radikalischen Polymerisation der kondensierten Monomere direkt auf dem Substrat basieren [24-27]. Die Synthese durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) ermöglicht die strukturtreue Wiedergabe der mit PPX beschichteten Oberflächen bis in den nanoskaligen Bereich [20-22], verdeutlicht in Abb. 3.14. Diese zeigt die SEM-Aufnahme eines Insektenflügels vor und nach der Beschichtung mit PPX.

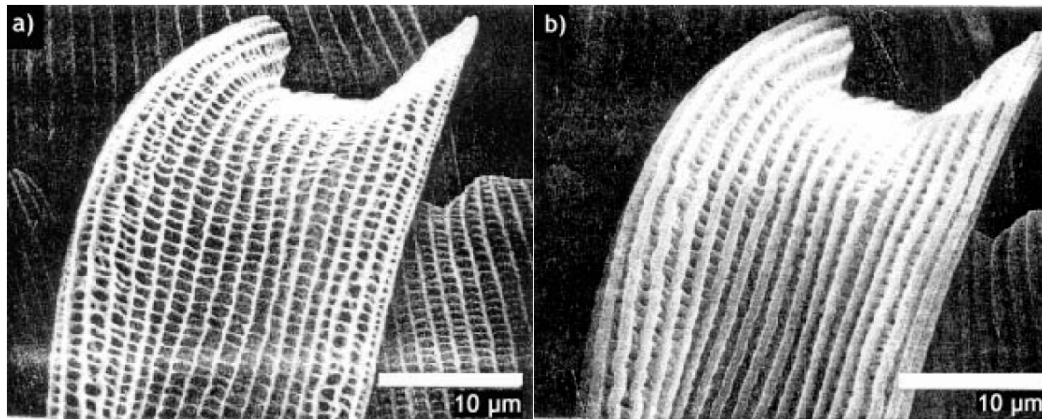


Abb.3.14: a) unbeschichteter und b) PPX-beschichteter Schmetterlingsflügel [23].

Zum ersten Mal wurde PPX 1947 von Szwarc durch die Pyrolyse von p-Xylol synthetisiert. Szwarc postulierte eine Dehydrierung des Xylols zu p-Chinodimethan, welches im Gleichgewicht mit einem Xylylradikal liegt (Abb. 3.15) [24-27]. Der Beweis hierfür wurde durch Einleiten von Ioddampf in die reaktive Gasphase erbracht, wobei als Produkt ausschließlich p-Xylyldiiodid nachweisbar war [25, 27].

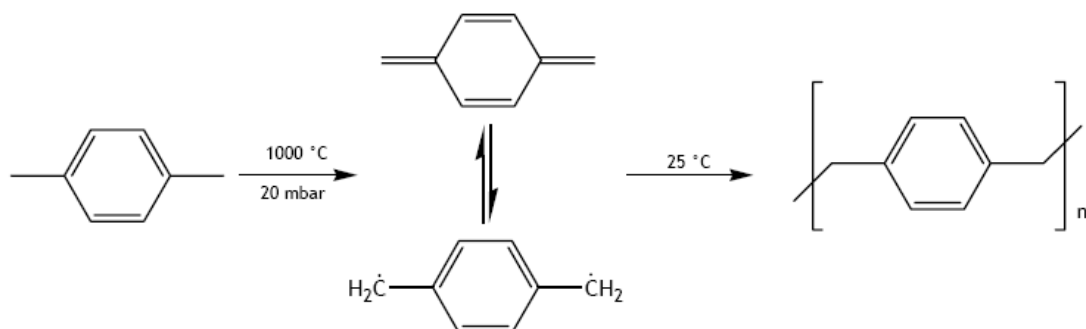


Abb. 3.15: Darstellung von Poly(p-xylylen) nach Szwarc.

Beschichtungen, die über die Szwarcroute dargestellt werden, sind zwar Lösungsmittel- und katalysatorfrei, aber meist stark verunreinigt. Das lässt sich auf Nebenprodukte zurückführen, die wegen der hohen Temperaturen (ca. 1000°C) des Verfahrens entstehen.

Ein Versuch, die positiven Aspekte der Gasphasenreaktion beizubehalten und gleichzeitig die Nebenreaktionen zu vermeiden, bestand in der Senkung der Pyrolysetemperatur durch den Einsatz von Xylderivaten (Gilch-Route). Mono- oder dihalogenierte Xylole reagieren unter Halogenwasserstoffabspaltung (1,6-Eliminierung) schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 900°C) zu p-Chinodimethan [28]. Allerdings werden die entstehenden Halogenwasserstoffe teilweise in das Polymer eingeschlossen

und führen so zu farbigen Verunreinigungen, was eine Anwendung in der Elektronik und Medizintechnik unmöglich macht.

Gorham gelang 1966 der entscheidende Durchbruch zur Herstellung von hochreinem PPX durch die Verwendung von Paracyclophanen [7]. Deren hohe Ringspannung ermöglicht eine Pyrolysetemperatur von 600-700°C, was zu einer starken Verminderung von Nebenreaktionen führt (Abb.3.16). Bei ihrer Spaltung entsteht zudem ausschließlich p-Chinodimethan, so dass Abbauprodukte wie Halogenwasserstoffe vollständig vermieden werden [7]. Demzufolge sind die über das Gorhamverfahren hergestellten PPX-Filme von sehr hoher Reinheit und hohen Molekulargewichten.

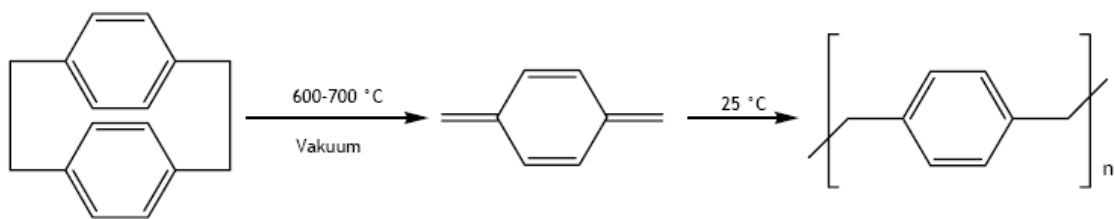


Abb.3.16: Darstellung von Poly(*p*-xylylen) nach Gorham.

Wie in Abbildung 3.16 dargestellt, erfolgt die Synthese von PPX über das Gorham-Verfahren unter Spaltung beider Brückenbindungen des Paracyclophanrings. Eine unvollständige Spaltung des Paracyclophans, gefolgt von einer Polymerisation des offenkettigen Dimers ist zwar auch denkbar und würde zum identischen Produkt PPX führen, konnte aber durch die Pyrolyse von unsymmetrisch substituierten Paracyclophanderivaten ausgeschlossen werden [30-32]. Die Spaltung beider Brückenbindungen ist durch die Bildung der beiden unterschiedlichen Homopolymere nachgewiesen (Abb.3.17), zum Nachweis nutzt man die unterschiedlichen Kondensationstemperaturen der Pyrolyseprodukte.

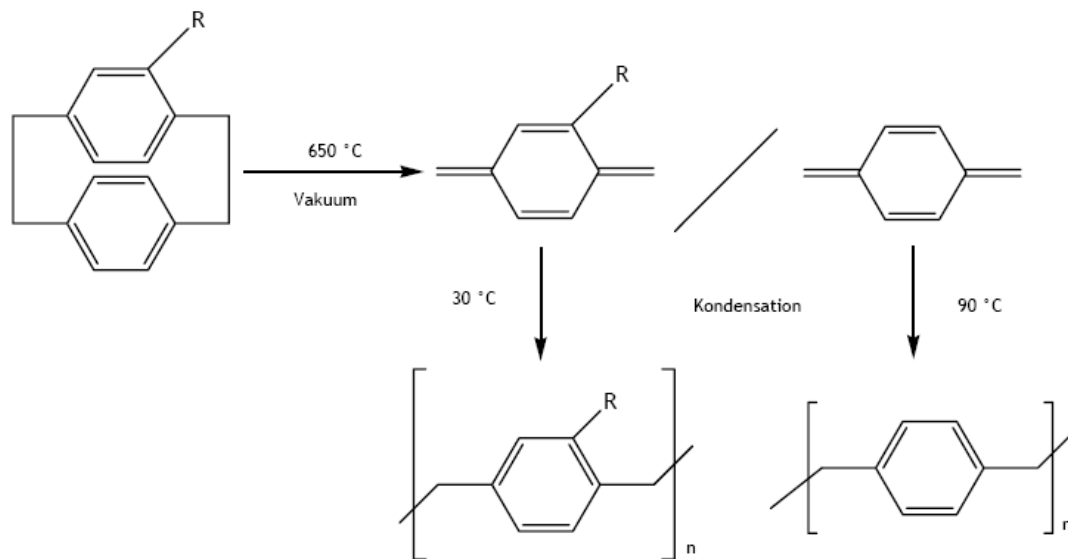
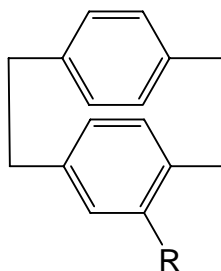


Abb.3.17: Pyrolyse unsymmetrisch substituierter Paracyclophane nach Gorham

Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der reaktiven Monomere zeigten, dass auf deren Physisorption auf der Substratoberfläche nicht zwingend ihre sofortige Polymerisation folgt. Eine Bewegung der Monomere auf der Oberfläche ist genauso möglich wie deren Desorption [10, 22, 33]. Dieses Adsorption-Desorption-Gleichgewicht und die Bewegung auf der Oberfläche ermöglichen den Monomeren in kleinste Hohlräume und Ritzen vorzudringen und so die in Abbildung 3.14 eindrucksvoll dargestellte Strukturtreue des resultierenden PPX-Films bezüglich der Substrattopologie zu erreichen [20-22].

Mittlerweile stehen auch eine Auswahl an substituierten Paracyclophanderivaten zur Verfügung, um PPX-basierte Beschichtungen verschiedener Eigenschaften herzustellen. Bezüglich der Darstellung dieser Derivate ist die Pyrolysestabilität der resultierenden Monomere der limitierende Faktor. Tabelle 1 fasst eine Auswahl an zugänglichen Derivaten zusammen. Von Interesse hinsichtlich der Verwendung als Beschichtungsmaterial von Templaten ist insbesondere die Hydrophobie der resultierenden Filme. Diese lässt sich mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmen, einige bekannte Kontaktwinkelwerte sind daher ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.



R	H	Et	Bu	EtCF ₃
Kontaktwinkel	90°	98°	104°	107°

Tabelle 1: Verschiedene Paracyclophanderivate und Kontaktwinkel der resultierenden PPX-Filme als Maß für deren Hydrophobie [4]

Die Porenwandoberflächen der Template werden durch die Beschichtung mit PPX unpolar. Es ist jedoch für die Anwendung der Beschichtung, um Polymerröhrchen aus den Templaten ohne deren Zerstörung herauslösen zu können auch mitentscheidend, wie hydrophob die Oberfläche ist. Dabei wird davon ausgegangen, dass je hydrophober die Oberfläche ist, man desto eher die Polymernanoröhrchen herauslösen kann. Daher soll neben Paracyclophan auch die Derivate mit Chlorsubstituenten zur Verwendung kommen, deren Kontaktwinkel über dem von PPX-n liegen.

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie im Experimentellen Teil 6. geschildert wurden zunächst Objektträger mit verschiedener Einwaage an Paracyclophan beschichtet. Die Analyse der Schichtdicken mittels Oberflächenprofilometer ergab selbst bei vergleichsweise geringen Einwaagen zwischen 40 mg und 120 mg einen linearen Zusammenhang zwischen der Paracyclophan-Einwaage und der resultierenden Schichtdicke. Dabei konnten reproduzierbare Schichtdicken von unter 30 nm erreicht werden, bei einer Abweichung von ca. 10%. Die Abweichung beruht vor allem auch auf der Messungenauigkeit des Oberflächenprofilometers, welches nicht für Messungen von so geringen Schichtdicken konzipiert ist. Abb. 3.18 zeigt die lineare Abhängigkeit der resultierenden Schichtdicke von der Menge an eingesetztem Paracyclophan.

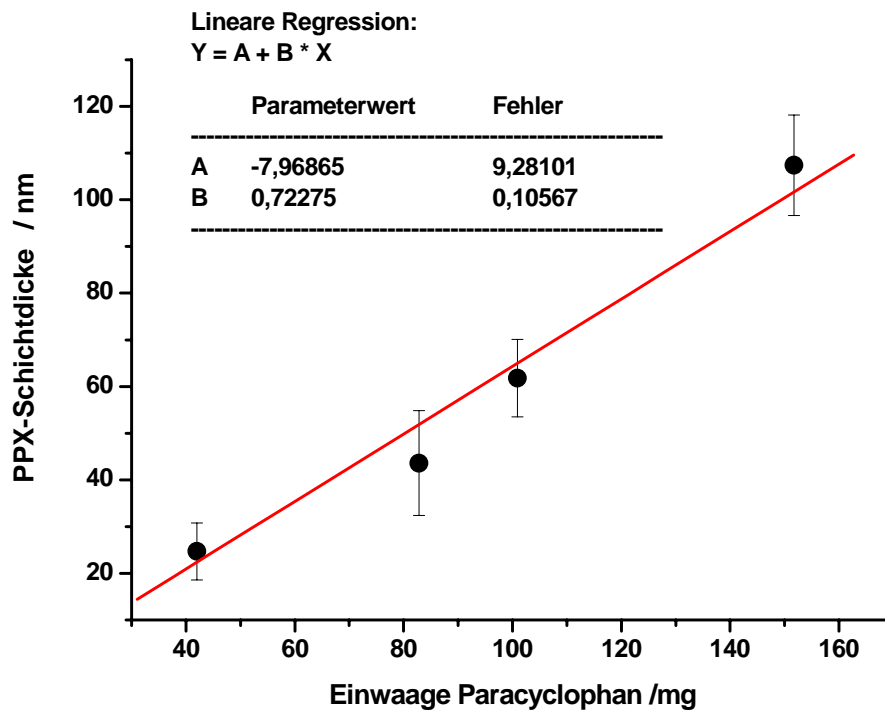


Abb.3.18: Lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von PPX-n-Filmen von der Menge an eingesetztem Paracyclophan.

Betrachtet man die erzielbaren geringen Schichtdicken im Vergleich zu den zur Verfügung stehenden Templaten von beispielsweise 400 nm, so lassen sich diese potentiell mit PPX über das beschriebene Verfahren beschichten, ohne dass die Poren komplett befüllt oder geschlossen werden. Abbildung 3.19 zeigt eine TEM-Aufnahme von PPX-Röhrchen die durch Beschichten eines Templates mit 400 nm Porendurchmesser entstanden sind. Die Einwaage betrug 85 nm, der resultierende Film also ca. 50 nm, das Templat wurde mit Kaliumhydroxidlösung weggeätzt, so dass nur noch die PPX-Röhrchen selbst übrig geblieben sind. Die Probe wurde von Dr. Martin Steinhart zu Carbonisierungsexperimenten am Oakridge National Laboratory, U.S.A verwendet, die S-TEM Aufnahmen wurden dort von ihm durchgeführt.

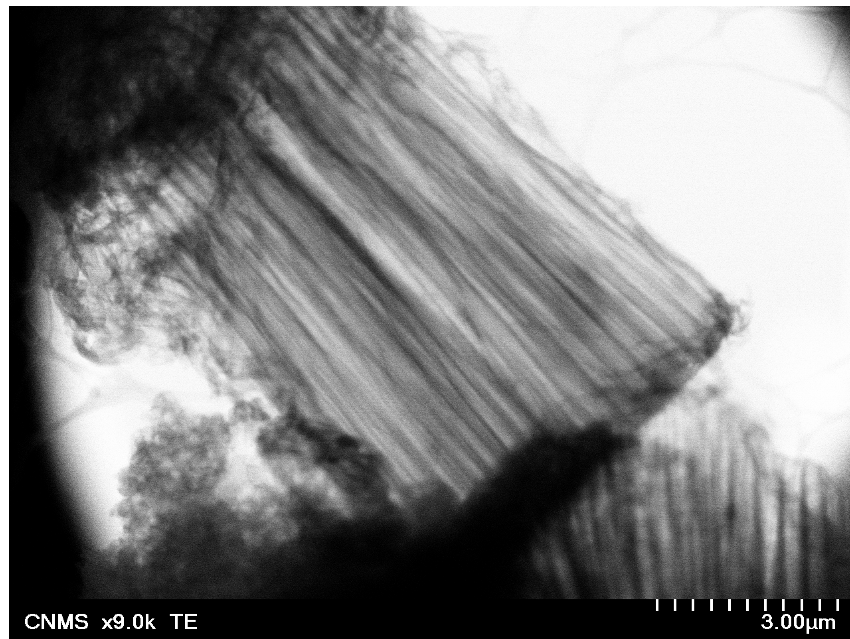


Abb. 3.19: TEM-Aufnahme von PPX-Röhrchen. Struktur der verwendeten Template wird exakt wiedergegeben.

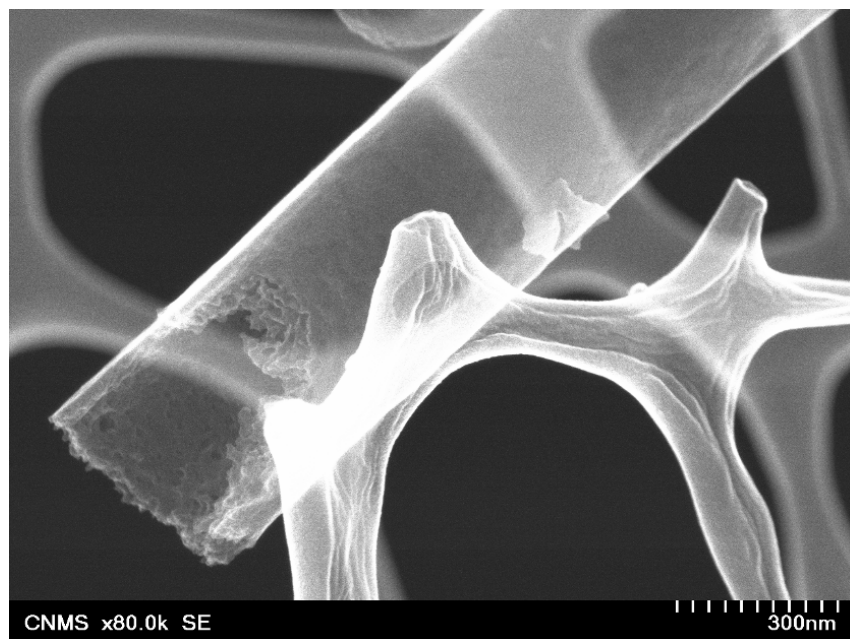


Abb.3.20: Aufnahme eines zuvor carbonisierten PPX-n Röhrchens – Struktur wird abgebildet

Abbildung 3.20 zeigt eine Aufnahme eines einzelnen Röhrchens, welches durch Erhitzen auf 500° C der präparierten PPX-Röhrchen unter Schutzgas carbonisiert wurde. Unter Erhalt der Struktur ist aus einem PPX-Röhrchen somit ein amorphes Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt worden. Das stellt einen weiteren Beweis für die strukturtreue Abbildung durch PPX-Beschichtungen im nanoskaligen Bereich dar.

Das Verfahren ist also geeignet zur Beschichtung der beschriebenen Aluminiumoxidtemplate mit dem Ziel der Oberflächenmodifikation. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Template mit 400 nm Porendurchmesser und 100 Mikrometer Porentiefe mit jeweils 85 mg Paracaclophan –Einwaage beschichtet, woraus Filme von ca. 50 nm Schichtdicke entstanden. Es konnte somit davon ausgegangen werden, PPX-beschichtete Poren von ca. 300 nm Porendurchmesser erhalten zu haben.

Die Template wurden zum einen mit den Flüssigkristallsystemen befüllt, um zu testen in wie weit sich eine Modifikation der Porenoberfläche von polar (Aluminiumoxid) zu unpolar (PPX) auf die Struktur der Mesophasen und deren Bildungsprozesse auswirkte. Die Ergebnisse hierzu sind unter 4.2.4 diskutiert. Zum anderen wurden die beschichteten Template mit Polystyrol befüllt und getestet ob die Polystyrolfüllungen aus den Poren entfernt werden können ohne das Templat auflösen zu müssen. In diesem Falle sollte die PPX-Beschichtung gewissermaßen als „Antihaft“-Beschichtung fungieren. Die dazu gehörigen und im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden von Silko Grimm am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt.

Die mit einem PPX-n Film und PPX-Cl-Film von jeweils ca. 50 nm Dicke beschichteten Template mit 400 nm Porendurchmesser und 100 µm Tiefe wurden hierfür zunächst mit Polystyrolschmelze benetzt, wobei bewusst ein Oberflächenfilm des Polystyrols auf den Templaten belassen wurde. An den Templaten wurde daraufhin ein Stirnabreißversuch durchgeführt, wofür eine Zugdehnungsapparatur der Firma ZWICK verwendet wurde. Der Prüfstempel wurde dabei direkt mit Zweikomponentenkleber auf die zu untersuchenden Template fixiert. Die Abbildung 3.21 a) und b) zeigen die Oberfläche des abgerissenen Films vom mit PPX-n beschichtetem Templat und Abbildung 3.22 a) den abgerissenen Film vom PPX-Cl beschichteten Templat. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 3.22 b) einen beim gleichen Versuch abgerissenen Film von einem Templat ohne vorherige Beschichtung.

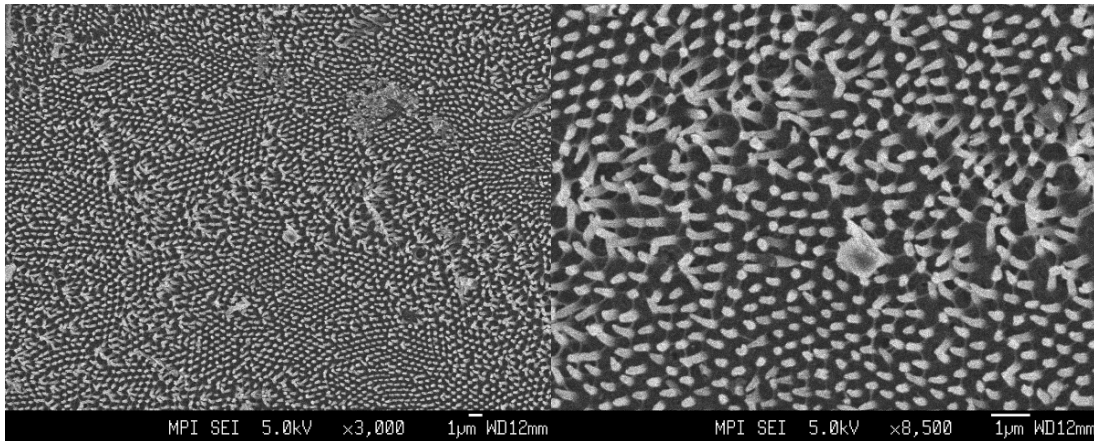


Abb.3.21 a) und b): SEM Aufnahme der Filmoberfläche eines Polystyrolfilms nach Stirnabrissversuch von PPX-n beschichtetem Templat – Polystyrolstümpfe sichtbar

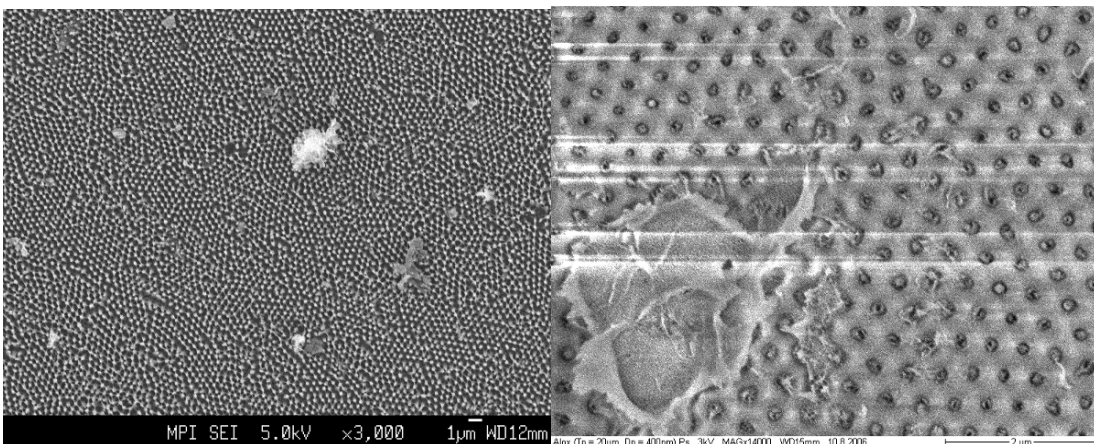


Abb.3.22 (links) : Filmoberfläche eines über Stirnabrissversuch abgerissenen Polystyrolfilms von PPX-Cl beschichtetem Templat; Abb.3:22 (rechts): Film nach Abriss von Templat ohne PPX-Beschichtung – keine Polystyrolstümpfe sichtbar.

Deutlich sichtbar ist, dass nach einer Beschichtung von PPX-n oder PPX-Cl eine Benetzung mit Polystyrol nach wie vor möglich ist. Darüber hinaus zeigt sich im Vergleich mit unbeschichteten Templaten, dass die Beschichtung tatsächlich ein Herauslösen der durch den Benetzungsprozess in den PPX-n bzw. PPX-Cl Röhren entstandenen Polystyrolstrukturen erleichtert. Bezogen auf die Porentiefe von $100\ \mu\text{m}$ sind zwar nur sehr kurze Polystyrolstümpfe herausgezogen worden (etwa maximal $2\text{-}3\ \mu\text{m}$), doch im Fall der unbeschichteten Template konnten überhaupt keine Polystyrolstrukturen herausgelöst werden. Der Abrissprozess muss nun optimiert, sowie Untersuchungen mit Poren geringerer Tiefe gemacht werden. Die hier beschriebenen Ergebnisse sind viel versprechend, fluorierte Paracyclophanderivate (z.B. Trifluorethylparacyclophan) sollten nun für die Beschichtung zur Anwendung kommen. Die resultierenden Beschichtungen wären somit noch hydrophober, was ein besseres Herauslösen ermöglichen könnte.

3.4 Virtuelle Nanostrukturierung: Molekulardynamische Simulationen

Aus den Strukturuntersuchungen lassen sich zwar näherungsweise Informationen über die in den Poren auftretenden Ordnungszustände der diskotischen Systeme ableiten. Nicht zugänglich sind jedoch genauere Aussagen zu radialen strukturellen Gradienten und schon gar nicht zur Rolle von Wand/Diskot- und Diskot/Diskot-Wechselwirkungen bei der Ausbildung der Confinementstrukturen. Diese sind, insbesondere bei einer annähernd quantitativen Beschreibung, nur über theoretische Ansätze erzielbar. In Kooperation mit Prof. Dr. Guido Germano und seinem Mitarbeiter Diplom-Physiker Edgar Martin wurde daher versucht, das vorgestellte Modellsystem auf computergerechnete Simulationen zu übertragen. Hierfür sprechen noch weitere Argumente: Wie eingangs geschildert, ist die Präparation der hochgeordneten Aluminiumoxid- oder der alternative zu verwendeten Siliziumtemplate sehr aufwendig und die Template nicht kommerziell erhältlich. Die Anzahl an Parametern, die bei der systematischen Analyse der Strukturbildung in einem solchen zylindrischen Confinement zu variieren sind, ist beträchtlich: Temperatur, Abkühlprogramm, Zusammensetzung der Probe, Porendurchmesser und -tiefe, Porenoberfläche, Umgebungsdruck etc. Bezüglich der resultierenden umfangreichen Probenanzahl ist also eine große Menge an Templaten notwendig, da diese auch nicht für mehrere Probenpräparationen verwendbar sind.

Dabei konnte auf umfangreiche Erfahrung des Arbeitskreises von Prof. Germano auf dem Gebiet der molekulardynamischen (MD) Simulationen von Flüssigkristallsystemen zurückgegriffen werden. Erste Simulationen zu diskotischen Flüssigkristallen waren ebenfalls bereits realisiert [6]. Im Folgenden soll zunächst kurz erläutert werden, um welche Art von Simulationen es sich handelt und dargestellt werden, wie das experimentelle Modellsystem in die Theorie umgesetzt wurde. Unter 3.4.3 werden daraufhin die ersten hier gewonnen Ergebnisse diskutiert.

3.4.1 Molekulardynamische Simulationen

Eigenschaften von Atomen und Molekülen sowie deren Wechselwirkungen lassen sich durch „ab initio MD“ Verfahren sehr genau berechnen. Im Gegensatz zu semiempirischen Verfahren werden dabei keine an experimentelle Daten angepasste Parameter verwendet um Ein- oder Zweielektronenintegrale zu approximieren. Damit benötigen umfangreiche ab initio Berechnungen wie die großer Moleküle mit entsprechend vielen Atomen oder Systemen aus mehreren Molekülen extrem

leistungsstarke Computer. Wenn man zudem die Dynamik in molekularen Systemen simulieren will ist das entweder sehr aufwendig oder in akzeptabler Zeitspanne ohne weiteres auch gar nicht möglich.

Im Gegensatz dazu stellen MD Simulationen eine wesentliche Reduzierung des Rechenaufwandes dar. MD Simulationen haben allgemein zum Ziel makroskopisches Verhalten aus mikroskopischen Wechselwirkungen, wie etwa zwischen Atomen bzw. Molekülen, zu erklären oder vorherzusagen. Exakte quantenmechanische Berechnungen unter Berücksichtigung aller elektronischen Freiheitsgrade in Form der ab initio Kalkulationen sind für viele Eigenschaftsvorhersagen solcher Systeme gar nicht notwendig. Molekulardynamische Simulationen vernachlässigen die elektronischen Freiheitsgrade und nutzen Potentialfunktionen, die nur von den Kernkoordinaten des betreffenden Atoms abhängen. Für diese atomaren Freiheitsgrade werden die klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen angewendet. Die Bewegungsgleichung aller N Atome der Moleküle oder des Ensembles von Molekülen werden gleichzeitig integriert, wodurch eine Trajektorie des Systems (Konfiguration als Funktion der Zeit) erzeugt wird. Die Integration erfolgt dabei in kleinen Zeitintervallen, typisch sind Größenordnungen von 1-10 fs, was einer Zeitskala von Molekülschwingungen entspricht. Durch Zugang zu modernen Computersystemen lassen sich MD Simulationen im Bereich bis zu μs realisieren, abhängig von der Größe des betrachteten Systems [1]. Zu den Pionierarbeiten auf dem Gebiet der MD Simulationen zählen die Arbeiten von Alder und Wainwright zu harten zweidimensionalen Scheiben [2] und von Rahman unter anderen zu flüssigem Argon [3].

Das Verfahren findet mittlerweile breite Anwendung in der Proteinmodellierung. Das zu betrachtende System von diskotischen Molekülen in zylindrischem Confinement stellt diesbezüglich ein einfacheres System dar. Zur Beschreibung der supramolekularen Strukturbildung ist dennoch eine hohe Anzahl an Molekülen zu simulieren, daher ist es selbst bei zur Verfügung stehender massiver Parallelrechnerkapazität vorteilhaft auf atomistische Details der Moleküle zu verzichten. Die diskotischen Mesogene wurden daher durch oblate Ellipsoide approximiert, deren Wechselwirkung untereinander mit dem winkelabhängigen Gay-Berne [7] Potential ausgedrückt wurden. Diese stellt prinzipiell eine anisotrope Erweiterung des Lennard-Jones Potentials dar. Für die intermolekularen Wechselwirkungen wurde die Bates Luckhurst Erweiterung von prolaten zu oblaten Form [8] verwendet, mit zugehörigen Parametern die

näherungsweise die Eigenschaften von Ada-PBT nachbildeten. Da symmetrische Moleküle diesbezüglich leichter modelliert werden können, wurde jedoch der Adamantanoylsubstituent vernachlässigt.

$$U_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 4\varepsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \left\{ \left[\frac{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) + \xi\sigma_0}{\xi\sigma_0} \right]^{-12} - \left[\frac{r_{ij} - \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) + \xi\sigma_0}{\xi\sigma_0} \right]^{-6} \right\}$$

Gl. 3.4: Gay-Berne Potentialgleichung

Der Term im Nenner ist der reduzierte Abstand, σ und ε sind Funktionen für die anisometrische Gestalt und die energetischen Anisotropie der Diskoten in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den molekularen Schwerpunkten r_{ij} und von den molekularen Orientierungen $\hat{\mathbf{e}}_i$ und $\hat{\mathbf{e}}_j$ (wobei ff „face to face“, ee „edge to edge“ und ss „side to side“ bedeutet):

$$\begin{aligned} \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) &= \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[\frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i + \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 + \chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 - \chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} \right] \right\}^{-1/2} \\ \varepsilon(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) &= \varepsilon_0 [\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]^\nu [\varepsilon_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]^\mu \\ \varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) &= \left[1 - (\chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2 \right]^{-1/2} \\ \varepsilon_2(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) &= 1 - \frac{\chi'}{2} \left[\frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i + \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 + \chi' \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 - \chi' \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} \right] \\ \chi &= \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1}, \quad \kappa = \frac{\sigma_{ee}}{\sigma_{ss}} \text{ for rods, } \kappa = \frac{\sigma_{ff}}{\sigma_{ee}} \text{ for disks, } \xi = \min(\kappa, 1) \\ \chi' &= \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1}, \quad \kappa' = \frac{\varepsilon_{ss}}{\varepsilon_{ee}} \text{ for rods, } \kappa' = \frac{\varepsilon_{ee}}{\varepsilon_{ff}} \text{ for disks.} \end{aligned}$$

Gl. 3.5: Funktionen für die anisometrische Gestalt und energetischen Anisotropie der Diskoten in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den molekularen Schwerpunkten und deren Orientierungen zueinander.

Es wurden folgende Parameter verwendet: $\mu = 1$, $\nu = 2$, für die anisometrische Gestalt $\kappa = 0.2$ und für die energetische Anisotropie $\kappa' = 0.1$ [6]. Für die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Wandoberflächen wurden, wie bereits erläutert nur Potentiale für planare Wände entwickelt. Das Integral über einen unendlichen Halbraum für Lennard-Jones Atome ist leicht zu lösen [4]. Die Ergebnisse sind von Wall and Cleaver [5] auf calamitische Flüssigkristalle erweitert worden, eine weitere Anpassung von Bellier Castella [6], die hier auch verwendet wurde, bezieht sich dagegen auf diskotische Flüssigkristalle. Normalerweise sind Lennard Jones Flüssigkeiten aufgrund ihrer gegebenen Kugelsymmetrie der Wechselwirkungszentren und nicht existenten kovalenten Bindungen gute Modelle für Edelgase. Winkelabhängige Erweiterungen des

Lennard-Jones Potentials erlauben es die anisometrische Form und anisotrope Wechselwirkungen von Flüssigkristallen nachzustellen und solche Systeme zu simulieren.

3.4.2 Transfer vom Experiment in die Theorie

Ähnlich wie bei den entsprechenden experimentellen Arbeiten sind für Systeme in planarem Confinement vielfach Computersimulationen realisiert worden, während Simulationen von Systemen in zylindrischen Confinement nur selten gemacht worden sind, bislang keine mit Flüssigkristallen. In Bezug auf Molekül-Oberflächen Wechselwirkungen sind daher auch bislang nur Potentiale für Wechselwirkungen mit planaren Oberflächen entwickelt worden, was sowohl für sphärische Partikel [4] als auch für prolate [5] bzw. oblate [6] Moleküle gilt. Das liegt insbesondere daran, dass für den Fall von Systemen in zylindrischem Confinement das Finden der exakten mesoskopischen funktionalen Form des Molekül-Oberflächen Wechselwirkungspotentials deutlich komplizierter ist. Selbst für Lennard-Jones Atome ergeben sich elliptische Integrale und hypergeometrische Funktionen, wenn man das Integral über den Festkörper exakt lösen möchte. Allerdings ist das aufgrund der benutzen coarse-graining-Näherung nicht wirklich nötig. Es reicht. Wenn das Potential korrekt die bevorzugte Oberflächenausrichtung der Moleküle beschreibt.

In den hier beschriebenen exploratorischen Simulationen wurden ca. 14.000 Moleküle in zylindrischem Confinement simuliert, wobei der Zylinder einen Durchmesser vom zwanzigfachen des Moleküldurchmessers besaß. Die damit verbundene relativ geringe Krümmung bezogen auf die molekularen Dimensionen wurde in diesen ersten Simulationen daher nicht berücksichtigt. Bezogen auf die Wechselwirkung mit der Zylinderwand wurde eine homeotrope Verankerung der Moleküle favorisiert, was entsprechend im Potential formuliert wurde. Dabei wurde die relative Stärke dieser Wechselwirkungen mit der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in etwa gleichgesetzt.

Aus einer modellierten diskotisch nematischen bulk-Phase wurde für die Simulation ein Zylinder herausgeschnitten, der mit dem oben erwähnten zwanzigfachen des betrachteten Moleküldurchmessers etwa 30 % kleiner im Durchmesser ist als die kleinsten betrachteten Poren mit 35 nm Durchmesser. Die Simulationen wurden im

kanonischen Ensemble, also bei konstanter Temperatur und Volumen durchgeführt bei periodischen Randbedingungen entlang der Zylinderlängsachse.

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Während der Simulation expandierte das System zunächst leicht bis die “Pore” vollständig gefüllt war, dabei verminderte sich der Druck und die Struktur änderte sich von ursprünglich nematisch zu isotrop. Darauf folgend bildete sich wie in Abbildung 3.1 dargestellt im Zentrum des Zylinders eine kolumnar hexagonale Struktur aus. Es lässt sich vermuten, dass das unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass sich die Diskoten in der Nähe der Zylinderwand umorientieren und nun planare Orientierung in Bezug auf die Oberfläche der Zylinderwand einnehmen, somit komprimieren sie die Diskoten zum Zentrum des Zylinders hin.

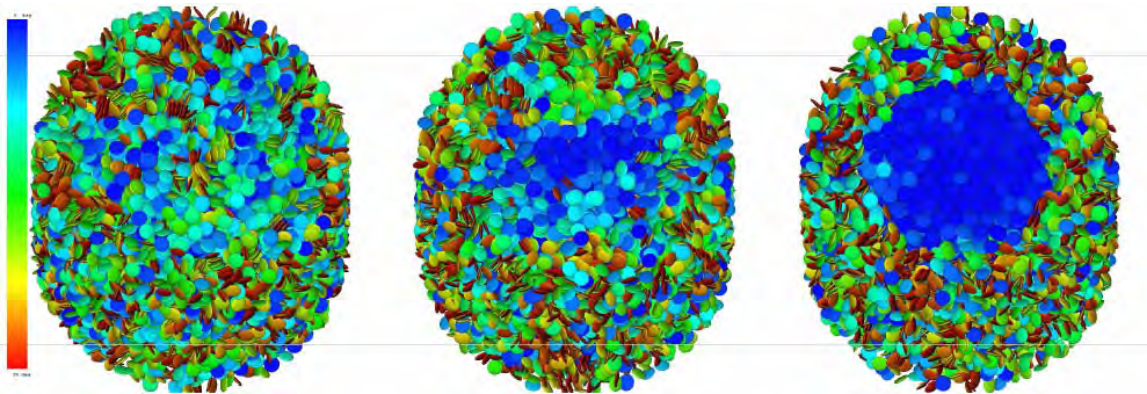


Abb. 3.18: Jeweilige Momentaufnahmen der MD Simulation nach 10.000, 25.000 und 275.000 Schritten: Deutlich wird die Bildung einer kolumnar hexagonalen Kernphase (blau), während die Struktur der umgebenden Phase eine höhere Unordnung aufweist.

Die in Abbildung. 3.18 gezeigte Struktur innerhalb des Zylinders stimmt ausserordentlich gut mit dem unter 4.2 diskutierten und vorgestellten Strukturmodell überein, welches aus den experimentellen Röntgendiffraktometriedaten abgeleitet wurde – vor allem wenn man bedenkt, dass in den Simulationen bisher nicht die Oberflächenkrümmung der Porenwände berücksichtigt wurde. Wie im Strukturmodell für Ada-PBT Moleküle in Aluminiumoxidporen dargestellt, ist die hoch geordnete zentrale kolumnar hexagonale Phase von einer Phase mit deutlich geringerer Ordnung ummantelt [9]. Die unterschiedlichen Ordnungsgrade werden in der Visualisierung der Simulation deutlich. In der Abbildung 3.18 sind die Molekülscheiben entsprechend ihrer Orientierung zur Porenachse eingefärbt. Die Visualisierung wurde durch das Programm

QMGA, hauptsächlich vom Diplom-Physiker Adrian Gabriel der Arbeitsgruppe von Professor Germano entwickelt, ermöglicht [10].

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, die Strukturbildung von diskotischen Flüssigkristallen in zylindrischem Confinement - mit weiterer Optimierung der Potentialgleichungen und insbesondere durch Entwicklung entsprechender Potentialgleichungen die die Wandkrümmung berücksichtigen – simulieren zu können. Weiterführende Simulationen mit Variation der Zylindergröße und Temperaturprofile und die Weiterentwicklung speziellerer Potentialgleichungen sind Gegenstand der aktuellen, viel versprechenden Arbeiten.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthesearbeiten

Im Folgenden wird zunächst auf die Ergebnisse der Synthesearbeiten eingegangen. Neben der Synthese von diskotischen Monomeren und deren Polymerisation wurden einige Syntheseoptimierungen durchgeführt. In Bezug auf die Polymerisation ließ sich feststellen, dass systematische Untersuchungen zu verschiedenen in Frage kommenden Polymerisationstechniken unerlässlich sind. Dabei bot es sich an, diese mit leichter zugänglichen Modellsubstanzen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden einige Alkoxy Styrolerivate synthetisiert, sowie ein calamitisches LC-Monomer und diese entsprechend polymerisiert. Darüber hinaus wurde über polymeranaloge Umsetzung ein diskotisches Blockcopolymer synthetisiert und bezüglich der Morphologie untersucht.

4.1.1 Synthese und Polymerisation diskotischer Monomere

Basierend auf dem Triphenylenmesogen wurden die Synthesewege für zwei potentiell polymerisierbare Derivate ausgearbeitet und die Zielmoleküle synthetisiert (Abb.4.1). Primäres Kriterium bei der Auswahl der Zielmonomeren ist deren chemische Reaktivität im Hinblick auf die anschließende Polymerisation. Ziel war der Aufbau von Monomeren, die sich potentiell mit verschiedenen Methoden polymerisieren lassen.

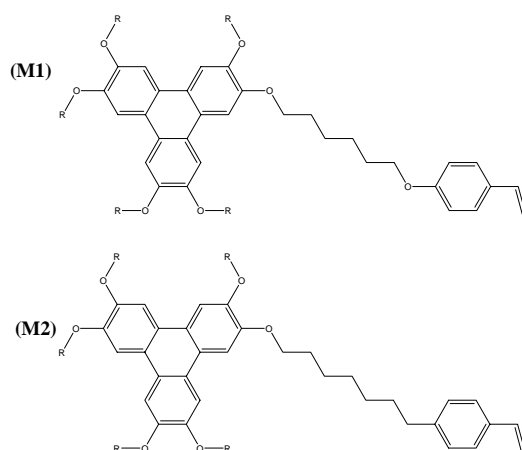


Abb.4.1: Schematischer Aufbau der synthetisierten Monomere

Die chemische Stabilität von Etherbrücken ist im Vergleich zu Esterbrücken höher, daher wurden Verknüpfungen im Molekül zwischen Mesogen und Spacer, sowie zwischen Spacer und polymerisierbarer Gruppe durch Etherbrücken realisiert. Die eingeschlagenen Synthesewege für die oben diskutierten Monomere sollen im

Folgenden kurz skizziert werden, die genauen Synthesebeschreibungen befinden sich im Experimentalteil.

Die Synthese des 2,3,6,7,10-Pentaalkoxy-11-[6-(4-vinyl-phenoxy)-hexyloxy]-triphenylen (M1) [1] folgt vom Ansatz zunächst der Biphenyl-Route [2]: Die Alkylierung des Catechols erfolgt unter Zugabe von Base und dem entsprechenden Bromalkan nach dem Mechanismus der Williamson'schen Ethersynthese. Über eine aromatische Iodierung des erhaltenen Dialkoxybenzolderivats erfolgt die Kupplung der resultierenden Iodoverbindung mit Kupfer nach Ullmann. Somit wird das entsprechend substituierte Biphenyl erhalten. Das Konzept der direkten Einbindung des späteren Spacers in den synthetischen Aufbau des Triphenylens verfolgend wurde Catechol mit lediglich einem Äquivalent an Bromalkan umgesetzt, darauffolgend wurde die einzelne Hydroxygruppe am monoalkylierten Catechol mit Dibromalkan alkyliert. Das erhaltene Bromohexyloxyalkoxiderivat wird mit dem Biphenyl über eine Oxidation mit FeCl_3 zum Triphenylen gekoppelt. Der oben beschriebene Syntheseweg hat zur erfolgreichen Darstellung des Monomers M1 geführt [1]. Differentialkalorimetrische Untersuchungen (DSC) zeigten keinerlei Anzeichen für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen, sondern lediglich einen endothermen Schmelzpeak bei 46°C .

Für die Darstellung des Monomers 2-(6-Styrolhexyloxy)-3,6,7,10,11-pentabutoxytriphenylen (M2) wurden zwei Synthesewege ausgearbeitet [3] und beschriftet – wie in den Abbildungen 4.2 (Syntheseweg 1) und 4.3 (Syntheseweg 2) dargestellt. Prinzipiell erfolgte die Darstellung ebenfalls über die bereits beschriebene Biphenylroute. Analog verlief auch die Einbindung des unsymmetrisch substituierten Dialkoxybenzols, wobei ein Substituent den späteren Spacer mit endständiger Bromfunktionalität darstellt. Diese Route hatte sich als ergiebiger herausgestellt als die nachträgliche Alkylierung des fertigen Triphenylengrundgerüsts. Mit dieser Spacereinheit wurde anschliessend der aus p-Chlorstyrol erzeugte Grignard geknüpft.

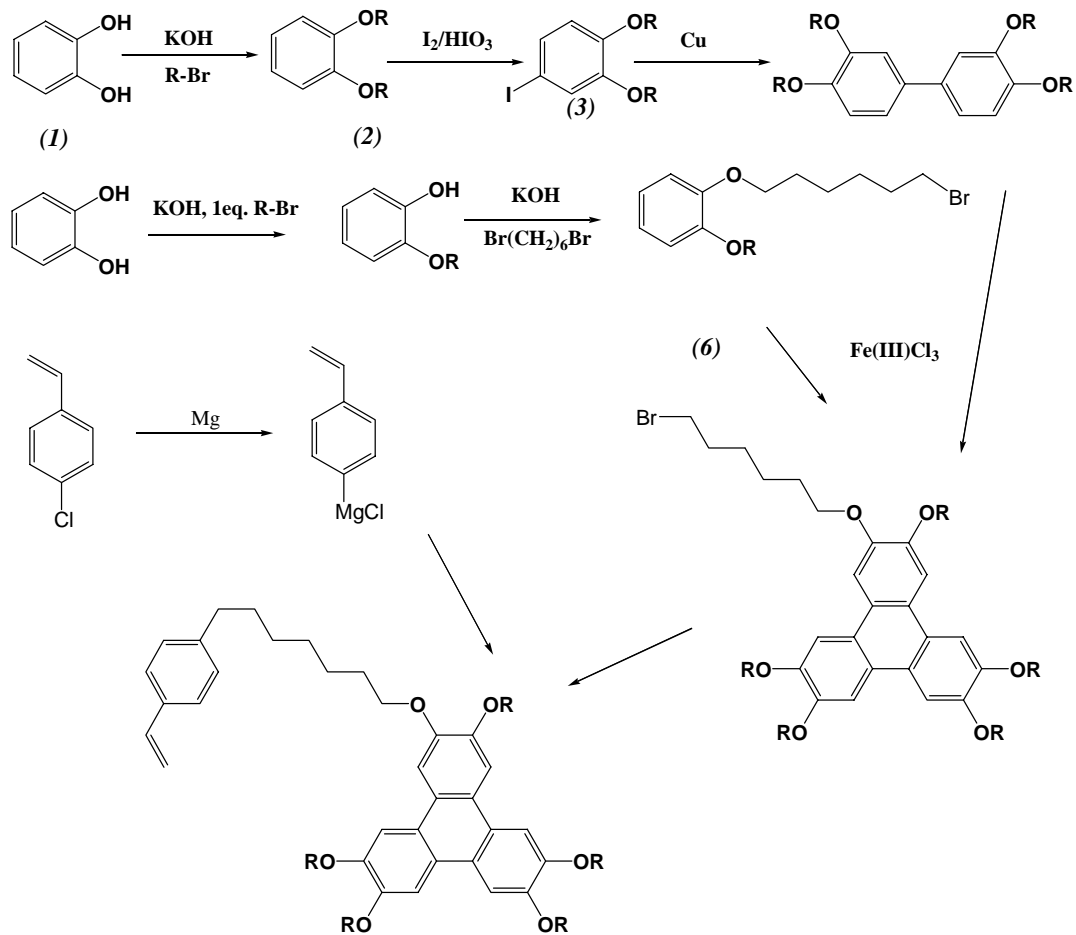


Abb.4.2: Syntheseweg I des Monomers M2

Das 2-(6-Styrollhexyloxy)-3,6,7,10,11-pentabutoxytriphenylen konnte über diesen Syntheseweg in geringer Ausbeute erhalten, aber nicht erfolgreich isoliert werden. Die Polaritäten des unumgesetzten 2-(6-Bromohexyloxy)-3,6,7,10,11-pentabutoxytriphenylen und des Nebenprodukts 2-Hexyloxy-3,6,7,10,11-pentabutoxytriphenylen waren für eine erfolgreiche säulenchromatographische Aufarbeitung der Polarität des Produkts vermutlich zu ähnlich. Das Zielmolekül konnte aber über ^1H - und ^{13}C - Kernresonanzspektroskopie sowie über Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden.

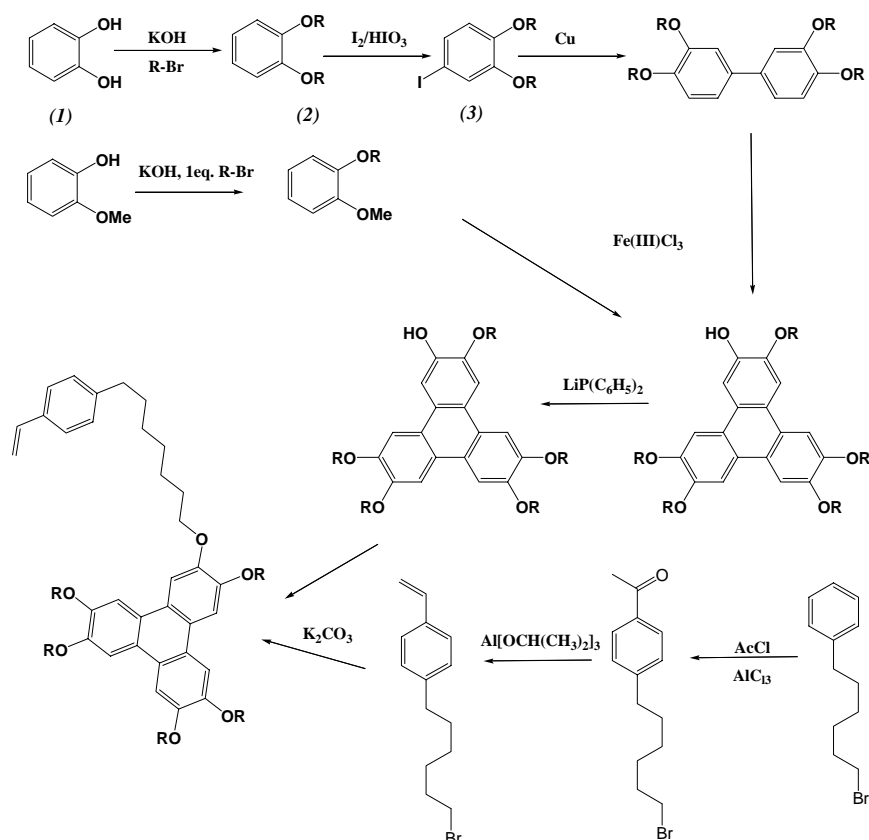


Abb. 4.3: Syntheseweg 2 des Monomers M2

Aufgrund der erfolglosen Trennungsversuche wurde die letzte Schnittstelle an den aromatischen Kern des Triphenylengrundgerüsts verlegt (Abbildung 4.3, Syntheseweg 2). Somit unterscheiden sich Produkt, Edukt und etwaige Nebenprodukte deutlicher voneinander. Das 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutoxytriphenylen wurde unter den beschriebenen Bedingungen erhalten. Bei der Synthese der Styroleinheit traten allerdings einige Probleme auf. Die Verbindung wurde zwar erhalten, aber in so geringen Mengen, dass eine weitere Umsetzung nicht möglich war, ohne zunächst intensive Reaktionsoptimierung zu realisieren. Es zeigte sich, dass die an der Alkylkette endständige Bromfunktion bei der Reaktion vom Aldehyd zur vinylicchen Verbindung als Abgangsgruppe fungiert und auch hier eine Vinylgruppe eingeführt wird.

Es wurde versucht das Monomer M1 über NMLFRP mittels Initiierung und Kontrolle durch TMPEA sowohl in Lösung [1] als auch in Substanz zu polymerisieren. Bei beiden Versuchen wurde ein Initiator:Monomerverhältnis von 1:1000 eingesetzt und für 30h bei 125°C in Substanz polymerisiert, bzw. im Falle der Lösungspolymerisation zunächst in 5ml Benzol gelöst, mehrfach entgast und ebenfalls für 30 h bei 125 °C polymerisiert.

In beiden Fällen konnten weder Oligomere noch Polymere gewonnen werden. NMR-Untersuchungen zeigten keinen Umsatz.

4.1.2 Syntheseoptimierungen und Polymerisationen an Modellschubstanzen

Die Synthese der Triphenylenmesogene ist sehr aufwendig und zudem bezüglich der Ausbeuten noch stark optimierungsbedürftig, um beispielsweise für systematische Polymerisationsversuche genügend Substanz zu erhalten. Solche systematischen Polymerisationsuntersuchungen sind offenbar essentiell, da bisher keine Polymerisation der synthetisierten Monomere realisiert werden konnte (siehe vorangehende Befunde). Neben der Optimierung des Syntheseweges für diskotische Monomere ist es daher sinnvoll, Polymerisationsmethoden unter Verwendung von Modellschubstanzen systematisch zu testen und gegebenenfalls zu optimieren, bevor die entsprechenden Reaktionen mit Triphenylenmonomeren selbst durchgeführt werden.

4.1.2.1 Syntheseoptimierungen

Bei der Reaktion von 2-Butyloxyanisol und 3,4,3'4'-Tetrabutylxybiphenyl mit Eisen(III)chlorid zum entsprechenden Triphenylen können verschiedene Reaktionsparameter, wie Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Oxidationskatalysator, Zugabemengen und Reihenfolge der Zugabe verändert werden. In der Literatur sind diesbezüglich wenig systematische Untersuchungen beschrieben worden. Hauptkriterium ist die Erhöhung der Ausbeute, darüber hinaus die Reaktion möglichst ohne Nebenprodukte durchzuführen, da so aufwendige chromatographische Reinigungsschritte vermeidbar sind. Hierfür wurde unter anderem getestet, ob das bisher verwendete Oxidationsmittel Eisen(III)chlorid besser geeignet ist als die in der Literatur vermerkten Oxidationsmittel Molybdän(V)chlorid und Vanadiumoxychlorid. Wie im Experimententeil detailliert beschrieben, wurden die Bedingungen bei der Synthese des 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutylxytriphenylens entsprechend systematisch variiert. Danach wurde über Dünnschichtchromatographie die Reinheit des Produktes überprüft und die Ausbeute bestimmt. In der folgenden Tabelle 1 sind die genaue Zugabemenge, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur der Versuche sowie die resultierenden Ausbeuten aufgeführt.

3.4.3'4'- Tetrabutyl- oxybiphenyl /g	Eisen(III)- Chlorid [Äq.]	2-Butyloxy- anisol [Äq.]	konz. H ₂ SO ₄ /mL	Temperatur/ Zeit	Ausbeute
1.90	12.8	2.74	0.1	1h 0°C 2½ refluxieren	45%
2.37	3.32 1.95	1.08 1.15	0.1	3h 0°C	33%
2.00	1.55	1.2	---	12h 20°C rühren	38%
2.29	3.17	1.59	1x 0.1	60h 20°C rühren	24%
1.97	5,25	1,18 0,77	---	3h 0°C 2h refluxieren	69%
2.01	5.35	1.19 0.66	2x 0.1	3h 0°C 2h refluxieren	77%
2.30	5.14	0.70 0.53 0.44 0.26	3x 0.1	6h refluxieren	35%
2.15	MoCl ₅ 3.60	1.16 0.67	2x 0.1	3h 0°C 2h Refluxieren	---

Tabelle 1: Versuche mit Zugabemengen und Versuchsbedingungen

Die ersten Versuche zeigen geringe Ausbeuten und zudem starke Verunreinigungen im Produkt. Es zeigte sich, dass durch Reaktionsführung bei niedrigen Temperaturen diese Verunreinigungen vermieden werden, wenn auch die Ausbeute dabei deutlich niedriger ausfällt. Dies wird durch den Ansatz in dem das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von sechs Stunden refluxiert wurde, bestätigt: Das Ergebnis war eine ebenso niedrige Ausbeute und zudem starke Verunreinigungen mit Nebenprodukten. Ein langes Refluxieren des Reaktionsgemisches scheint demnach zur starken Bildung von Nebenprodukten zu führen. Bei Versuch drei und vier wurde untersucht, ob eine Verlängerung der Reaktionszeit Einfluss auf die Reaktion hat. Bei beiden Versuchen wurden mit 38% und 24% geringe Ausbeuten erzielt, ebenfalls starke Verunreinigungen. Eine zu lange Reaktionszeit scheint zu dem Abbau des gebildeten Produktes und zur Bildung von Nebenprodukten zu führen. Eventuell ist das Produkt, bevor es reaktiv mit Methanol aufgearbeitet wird, nicht stabil und zersetzt sich langsam. Die besten Ausbeuten wurden bei den Versuchen fünf und sechs erzielt. Bei diesen zwei Versuchen wurde das 2-Butyloxyanisol zweimal zugespritzt. Einmal wurde der Versuch mit der Zugabe von Schwefelsäure und einmal ohne die Zugabe von Schwefelsäure durchgeführt. Bei dem Versuch mit Schwefelsäure wurde eine Ausbeute von 77% und bei dem ohne Schwefelsäure eine Ausbeute von 69% erzielt. Die Reaktion

läuft demnach auch ohne die Zugabe von Schwefelsäure ab, funktioniert aber mit Schwefelsäure etwas besser. Diese Reaktion hat aber nicht nur die besten Ausbeuten geliefert, sondern es waren wie bei dem Versuch bei 0°C keine Verunreinigungen festzustellen. Es können sicherlich auch bei einem größeren Ansatz diese oder noch bessere Ausbeuten erzielt werden, wenn das 2-Butyloxyanisol sehr langsam in eine mit Eis gekühlte Lösung zugetropft wird. Dadurch gibt man dem 2-Butyloxyanisol mehr Zeit, mit dem 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl zu reagieren, so dass es weniger mit sich selbst reagiert. Gleichzeitig sollte das Reaktionsgemisch nur kurz refluxiert werden, damit es nicht zum Abbau des Produktes kommt.

Die Versuche mit Molybdän(V)chlorid erbrachten keine befriedigende Ergebnisse. Es konnte zwar das Triphenylen hergestellt werden, aber die Ausbeute war bei den vier durchgeführten Versuchen sehr schlecht. Da sich auch viele Nebenprodukte gebildet hatten, wäre eine Aufreinigung bei niedriger Ausbeute sehr umständlich gewesen, außerdem ist Molybdän(V)chlorid ein wesentlich teureres Oxidationsmittel als Eisen(III)chlorid. Deshalb scheint Eisen(III)chlorid das sinnvollste Oxidationsmittel für den Aufbau von Triphenylenverbindungen zu sein. Die in Tabelle 1 grau hinterlegten Synthesebedingungen haben sich als sehr effizient erwiesen und wurden daher in allen folgenden Reaktionen dieses Typs auch so angewendet

4.1.2.2 Polymerisationen an Modellsubstanzen

Zur morphologischen Betrachtung von Mikrophasenseparation in flüssigkristallinen Blockcopolymeren und im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Materialien ist es unerlässlich, Polymer(-blöcke) mit definierter Struktur und sehr enger Molekulargewichtsverteilung herstellen zu können. Lebend ionische und lebend radikalische Polymerisationstechniken stellen daher die zu bevorzugenden Polymerisationsmethoden dar. Lebende Polymerisationen verlaufen übertragungs- und abbruchfrei, was sich in sehr engen Polydispersitäten und sehr guter Kontrolle der Molekulargewichte manifestiert.

Methoden wie Atomic Transfer Radical Polymerisation (ATRP) und Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerisation (NMLFRP) verbinden die Vorteile freier radikalischer Polymerisationstechnik mit der von pseudo-lebender Reaktionsführung. Bei der NMLFRP übernimmt TEMPO die Funktion der Übergangsmetallkomplexe in der ATRP. Diese beiden Methoden sind im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten

auch deswegen angewendet worden, weil die synthetisierten Monomere langfristig mit 4-Vinylpyridin blockcopolymerisiert werden sollen. Arbeiten anderer Gruppen haben gezeigt, dass die Copolymerisation von Styrol und Vinylpyridin prinzipiell auch durch NMLFRP durchgeführt werden kann [4].

Neben dem klassischen TEMPO wurde bei der NMLFRP das identisch wirkende Aminoxid 2,2,7,7-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)-4-Acetonon (TMPEA) eingesetzt [5]. Da TEMPO-Derivate im Gegensatz zum synthetisch aufwendig zu produzierenden TMPEA kommerziell erhältlich sind, wurden die Polymerisationen der Modellsysteme außer denen der aufwendiger zu synthetisierenden kalamitischen LC-Monomere mit TEMPO durchgeführt. TMPEA wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Professor Armido Studer, Universität Münster, von Diplom-Chemiker Christoph Knoop synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

4.1.2.3 Polymerisation von Modellsubstanzen über ATRP

Im Gegensatz zur NMRFLP wird bei der ATRP zur Kontrolle der Polymerisationsreaktion keine radikalische Spezies zugesetzt, sondern ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallsalz und einem Liganden. Bei der klassischen ATRP wird das Metallsalz in der reduzierten Form eingesetzt. Zur Initiierung der Polymerisation wird eine Organo-Halogen-Verbindung eingesetzt, die von dem Metallkatalysator über eine Einelektronen-oxidation in die initiiierende Radikalspezies umgewandelt wird. Bei der so genannten inversen ATRP wird zur Reaktionskontrolle das Metallsalz in der oxidierten Form eingesetzt. Als Initiator wird ein klassischer Radikalstarter wie z.B. AIBN eingesetzt. Diese Art der Reaktionsführung hat den Vorteil, dass die eingesetzten Katalysatoren weit weniger sauerstoffempfindlich und damit leichter zu handhaben sind. Der einzige mechanistische Unterschied im Vergleich zur klassischen ATRP liegt in der Initiierung. Der Erfolg einer ATRP hängt entscheidend davon ab, wie gut das gewählte Katalysatorsystem auf das zu polymerisierende Monomer abgestimmt ist.

Das Alkoxystryrolerivat 4-*tert*-Butoxystryrol wurde als Modellsubstanz für die synthetisierten Alkoxystryrolerivate auf Triphenylenbasis auf seine Polymerisierbarkeit unter Verwendung der klassischen und inversen ATRP untersucht. Entscheidendes Kriterium für den Einsatz als Initiatorsystem zur Herstellung der Blockcopolymere ist die erfolgreiche Kontrolle der Polymerisationsreaktion bez. der Molekulargewicht und Polydispersität. Aussagen hierüber wurden über die Gelpermeationschromatographie

getroffen. Zu Vergleichszwecken wurde zunächst Styrol unter Verwendung der ATRP- und inversen ATRP-Systeme homopolymerisiert. Für die klassische ATRP wurde Kupfer(I)bromid als Metallsalz eingesetzt. Der dreizählige Chelatligand 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin wurde zur Komplexbildung des Metallzentrums verwendet, da er sich bereits zur Polymerisation von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat als geeignet erwiesen hat. Benzylbromid wurde zur Initiierung der Polymerisationsreaktion eingesetzt.

Zur Initiierung der inversen ATRP wurde der klassische Radikalstarter AIBN verwendet. Eisen(III)chlorid und drei Äquivalente Triphenylphosphin bilden das Katalysatorsystem in der oxidierten Form. Die Initiatorbestandteile wurden in einer Glove-Box direkt in das Polymerisationsröhrchen eingewogen und das Monomer unter Argongegenstrom eingefüllt. Sowohl Reaktionsgemische in Substanz als auch entsprechende in Lösung wurden mehrfach entgast. Sämtliche Reaktionen wurden somit unter Argon Inertatmosphäre durchgeführt. Das Produktgemisch wurde jeweils in Chloroform bzw. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und zweimal in leicht angesäuertem Methanol umgefällt. Die erhaltenen Polymere wurden vor der Molekularmassenanalyse im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

ATRP von Styrol als Referenz

a) Inverse ATRP in Substanz und b) klassische ATRP in Substanz

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausbeute
1 : 2350	$2.83 \cdot 10^4$	$3.88 \cdot 10^4$	1.37	13 %
1 : 113	$2.34 \cdot 10^4$	$2.71 \cdot 10^4$	1.16	71 %

Mit Werten von 1.37 und 1.16 liegen die Polydispersitäten deutlich unterhalb der theoretischen Untergrenze für frei radikalische Polymerisationen von 1.5 und noch deutlicher unter dem für frei radikalische Polymerisationen häufig beobachteten Wert von 2. Das über klassische ATRP synthetisierte Polystyrol liegt sogar im Bereich anionisch polymerisierter Proben.

ATRP von 4-tert-Butoxystyrol

Analog der Vergleichspolymerisationen von Styrol, die zu den gewünschten wohldefinierten Polystyrolen geführt hat, wurde 4-tert-Butoxystyrol polymerisiert.

Klassische ATRP von 4-tert-Butoxystyrol in Substanz

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausbeute
1 : 80	1.43·10 ⁵	3.72·10 ⁵	2.59	33 %
1 : 100	1.37·10 ⁵	3.42·10 ⁵	2.50	12 %
1 :200	9.66·10 ⁴	3.20·10 ⁵	3.31	24 %

Die erhaltenen Ergebnisse sind in vielerlei Hinsicht unerwartet. Zum einen sind die Polydispersitäten bei allen drei Ansätzen weit von dem Bereich entfernt, in dem von einer kontrollierten Polymerisation gesprochen werden kann. Mit Werten ≥ 2.5 ist die Molekulargewichtsverteilung sogar breiter als bei vielen freien radikalischen Polymerisationen. Außerdem erwartet man normalerweise bei einer Verringerung der Initiatorkonzentration einen Anstieg des Molekulargewichts. Auch das ist hier nicht der Fall – im Gegenteil, das mittlere Molekulargewicht nimmt mit fallender Initiatorkonzentration trotz sonst gleicher Versuchbedingungen ab. Die GPC-Kurven der Proben 1:100 und 1:200 zeigen ein starkes Tailing, was auf einen zweiten Initiierungsschritt hinweist. Dabei handelt es sich ggf. um eine Autoinitiierung der Polymerisation analog der Autoinitiierung von Styrol.

Inverse ATRP von 4-tert-Butoxystyrol in Substanz

Die inverse ATRP lieferte kein Polymer, auch nach Erhöhung des Verhältnisses Initiatorsystem zu Monomer auf 1:200 und der Reaktionstemperatur auf 120 °C bei gleicher Initiatorkonzentration nicht. Erst bei zusätzlicher Verlängerung der Reaktionszeit auf 65.5 Stunden wurde Polymer erhalten.

M_n	M_w	M_w/M_n
4.09·10 ⁴	6.48·10 ⁴	1.59

Obwohl die Polydispersität mit einem Wert von 1.59 deutlich niedriger liegt als bei den vorangegangenen Polymerisationsansätzen, kann man keinesfalls von einer kontrollierten oder gar „lebenden“ Polymerisation sprechen. Mit einer Ausbeute von 3.5 % nach 65 h eignet sich diese Versuchsführung in keiner Weise zur weiteren Synthese.

Klassische ATRP von 4-tert-Butoxystyrol in Lösung

Auch bei der klassischen ATRP wurde kein Polymer erhalten. Ein zweiter Ansatz lieferte nur geringe Mengen an Polymer.

M_n	M_w	M_w/M_n
$4.07 \cdot 10^4$	$6.49 \cdot 10^4$	1.59

Mit einer Ausbeute von nicht einmal 12 % nach 65 h ist diese Polymerisation ebenfalls nicht für Synthesezwecke geeignet. Darüber hinaus ist die Molekulargewichtsverteilung immer noch zu breit für die geplante Anwendung in der Blockcopolymersynthese.

Vergleichspolymerisationen von 4-*tert*-Butoxystyrol

Zu Vergleichszwecken wurde eine freie radikalische Polymerisation des Alkoxytyrolderivats angesetzt. Da einige der gemessenen GPC-Kurven starkes Tailing aufwiesen, wurde zusätzlich überprüft, ob bei 4-*tert*-Butoxystyrol eine autoinitiierte Polymerisation ablaufen kann.

Freie radikalische Polymerisation von 4-tert-Butoxystyrol

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausbeute
1:200	$7.53 \cdot 10^4$	$2.34 \cdot 10^5$	3.10	95 %

Autoinitiierte Polymerisation von 4-tert-Butoxystyrol

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausbeute
Autoinitiiierung	$1.99 \cdot 10^5$	$3.96 \cdot 10^5$	1.99	54 %

Analog zu Styrol wurde 4-*tert*-Butoxystyrol mittels Autoinitiiierung ohne Zugabe eines Radikalstarters bei erhöhter Temperatur polymerisiert. Die Initiierung erfolgt dabei vermutlich durch eine thermisch induzierte Diels-Alder-Reaktion zweier 4-*tert*-Butoxystyrolmoleküle. Die Autoinitiiierung könnte das in einigen gemessenen GPC-Kurven auftretende Tailing erklären. In diesen Fällen kann neben der eigentlichen Initiierung durch den zugesetzten Radikalstarter auch Autoinitiiierung erfolgt sein.

Im Gegensatz zu unsubstituiertem Styrol, welches sich mittels klassischer und inverser ATRP problemlos „lebend“ polymerisieren lässt, konnte das Alkoxytyrolderivat auf diesem Weg nicht kontrolliert zu einem Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung polymerisiert werden. Der klassische ATRP-Ansatz in

Substanz lieferte zwar ein Polymer, der Reaktionsverlauf unterlag allerdings keinerlei Kontrolle durch das zugesetzte Katalysatorsystem. Die extrem hohe Uneinheitlichkeit ($M_w/M_n \geq 2.5$) der Polymerketten machte dies deutlich. Die Polymerausbeuten lagen nach 4.5 h maximal bei 32 % und sind verglichen mit der Substanzpolymerisation von Styrol unerwartet niedrig. Die inverse ATRP lieferte im gleichen Zeitraum kein isolierbares Produkt. Auch nach einer Reaktionszeit von über 65 h erhielt man nur eine minimale Menge Polymer. Obwohl die Polydispersität dieser Probe deutlich niedriger als zuvor bei den klassischen ATRP-Ansätzen war, ist sie für eine metallkatalysierte lebende radikalische Polymerisation deutlich zu hoch. Bei Durchführung der klassischen ATRP in Lösung konnten ebenfalls einheitlichere Polymerketten mit einer Polydispersität von ungefähr 1.6 erhalten werden. Aber auch hier sollte, sofern Reaktionskontrolle durch den Metallkatalysator gegeben ist, eine Polydispersität < 1.3 erreicht werden. Die elektronendonierende *tert*-Butoxygruppe könnte das π -System des Phenylrings so elektronenreich machen, dass es anstatt zu einer homolytischen zu einer heterolytischen Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung kommen kann. Ein kationischer Wachstumsmechanismus würde keiner Kontrolle durch den Metallkatalysator unterliegen, was vor allem bei den hohen Reaktionstemperaturen unweigerlich zu unkontrolliertem Kettenwachstum führt.

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass die ATRP zur kontrollierten Synthese von Polystyrol und akzeptorsubstituierten Derivaten geeignet ist. Alkoxystyrolerivate (donorsubstituierte Styrolerivate) lassen sich auf diesem Weg jedoch nicht ohne weitere Optimierungen zu wohldefinierten Makromolekülen aufbauen. Es ist zwar denkbar, dass die Verwendung spezieller Liganden die Polydispersität senken und die Ausbeute erhöhen könnte, aufgrund des hohen Entwicklungsaufwands, die entsprechend geeignete Kombination eventuell zu finden, wurde die Methode für den späteren Aufbau von Blockcopolymeren verworfen. Darüberhinaus ergibt sich generell bei der ATRP-Methode die Problematik, den Metallkatalysator vollständig aus dem erhaltenen Polymer zu entfernen. Dies ist sehr aufwendig, aber in Bezug auf die mit den Blockcopolymeren durchzuführenden optoelektronischen Charakterisierungen essentiell.

4.1.2.4 Synthesen von Modellsubstanzen und deren Polymerisation über NMFRLP

Nachdem ATRP als Polymerisationsmethode zur Herstellung der angestrebten Blockcopolymere auf Grund der Ergebnisse der vorangehenden Arbeiten verworfen

wurde, wurden im folgenden Polymerisationsversuche mit ähnlichen Modellsubstanzen über NMLFRP durchgeführt. Im Unterschied zu den vorangegangenen Arbeiten wurden hierfür die Modellsubstanz 1,4 Decyloxystyrol auf Basis von Acetoxystyrol synthetisiert. Damit sollte eine Modellsubstanz mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten, die dem Triphenylensystem etwas näher kommt als tert-Butoxystyrol, synthetisiert werden.

Auf Grund der direkt verfügbaren Reagenzien wurde die Synthese analog des von Turner *et al.* [6] angewandten „Ein-Pott“-Verfahrens durchgeführt. Dabei erfolgte die Esterspaltung mittels Kaliumhydroxid und Natriumethanolat in Ethanol, darauffolgend wurde das 1-Bromdekan zum Reaktionsgemisch zeitversetzt zugegeben. Dieser Weg erwies sich als erfolgreich durchführbar, ebenso wie die Esterverseifung mit reinem Natriumethanolat als Base. Ausbeuten von 70%, auch bei Ansätzen im 10g-Maßstab konnten somit erzielt werden.

Ein Syntheseweg in Tetrahydrofuran unter Einsatz eines Phasentransferkatalysators (18-Krone-6) und Kaliumhydroxid erwies sich als unbrauchbar, da dabei schon verfrüht eine anionische Polymerisation einzusetzen schien. Diese wurde wohl durch die vom Phasentransferkatalysator erhöhte Basenstärke des Kaliumhydroxid ausgelöst.

Polymerisation von Decyloxystyrol über NMFLRP

Die Polymerisation mit TEMPO, wie im Experimenterteil beschrieben, ergab hinsichtlich des polymeren Produkts folgende Ergebnisse:

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n
1:200	1.88·10 ⁴	2.52·10 ⁴	1.34
1:220	2.24·10 ⁴	3.00·10 ⁴	1.34

Prinzipiell eignet sich das hier verwendete Initiatorsystem für die Synthese von Polymeren mit relativ niedrigen Polydispersitäten aus Monomeren der Alkoxystyrolsubstanzklasse.

4.1.2.5 Synthesen von LC-Modellsubstanzen und deren Polymerisation mittels TMPEA

Um den TMPEA-Initiator in der Synthese von flüssigkristallinen Polymeren zu testen, wurde ein acrylatbasierendes Monomer mit einem Nitrobiphenylmesogen synthetisiert und mittels Einsatz von TMPEA polymerisiert. Abbildung 4.4 zeigt das Monomer 4-(1-Butoxyacrylat)-4'-nitrobiphenyl.

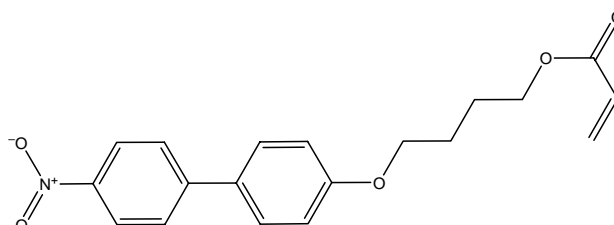


Abb.4.4: 4-(1-Butoxyacrylat)-4'-nitrobiphenyl

Ebenso wie bei den vorangegangenen Polymerisationen wurden Monomer und Initiator in einem Schlenkreaktionsgefäß unter Argon gefüllt und bei 105° C polymerisiert. Die folgende Tabelle fasst die Ansätze und die resultierenden Molekulargewichte sowie die Ausbeute zusammen.

Initiator/Monomer	t	M _n	M _w	M _w /M _n	Ausbeute
1 : 100	50 h	15600	19200	1,23	15 %
1 : 200	90 h	41740	48570	1,16	25 %
1 :200	90 h	40790	47790	1,17	25 %
1 :200	90 h	45260	53900	1,19	25 %

Es zeigte sich, dass TMPEA offensichtlich sehr gut und reproduzierbar für diesen Typ Monomer anwendbar ist. Insbesondere die Ansätze mit einem Initiator:Monomerverhältnis 1:200 weisen eine sehr enge Polydispersität auf und zeigen bei gleicher Reaktionszeit sehr ähnliche Molekulargewichte. Es kann definitiv von einer kontrollierten Polymerisation gesprochen werden. Lediglich die Ausbeuten sind optimierungsbedürftig, die Reaktion allerdings aufgrund der Viskosität und der Reaktionskontrolle auch sehr langsam.

4.1.3 Polymeranaloge Umsetzungen [7]

Mit der im folgenden Teil beschriebenen polymeranalogen Syntheseroute wurden die sich abzeichnenden Komplikationen beim direkten Polymerisieren von diskotischen LC-Monomeren umgangen. Somit konnten morphologische Untersuchungen realisiert werden, die bei der Definition der über die Polymerisation zukünftig zu synthetisierenden Blockcopolymere wichtige Informationen liefern werden. Vorteil ist hierbei, dass für die morphologischen Betrachtungen nicht erst die umfangreichen Arbeiten zur Optimierung der Polymerisationsmethode abgewartet werden mussten.

4.1.3.1 Anbindung des Alkylspacers

Ausgehend vom Hydroxypentabutoxytriphenylen musste zunächst an der Hydroxyfunktion ein Alkylspacer angebracht werden, der das Mesogen vom Polymerrückrat entkoppelt und die Ausbildung einer Mesophase ermöglicht. Eine Esteranbindung birgt gegenüber der Etheranbindung einige Vorteile: für die Veresterung bieten sich mehrere synthetische Varianten an. Für die Etherbindung bleibt im Wesentlichen nur die Williamson'sche Ethersynthese, welche oft den Nachteil der relativ langen Reaktionsdauer mit sich bringt. Angesichts der Tatsache, dass die polymeranaloge Veresterung durch eine Umsetzung des Triphenylensäurechlorids mit dem Polyalkohol erfolgen soll, könnte man bei der Anbindung des Alkylspacers an das Triphenylen von einem Dicarbonsäurebaustein ausgehen. Die nach der Anbindung entstehende freie Triphenylensäure kann durch Einsatz von Oxalylchlorid oder Thionylchlorid recht einfach in das entsprechende gewünschte Säurechlorid überführt werden. Zum Einsatz bei der Kupplung mit dem Mesogen kam ein Spacer mit vier Methyleneinheiten, entsprechend der fünf Butoxysubstituenten am Triphenylen.

Wenn das entsprechende Disäurechlorid des Spacers in genügend hohem Überschuss eingesetzt wird, sollte eine Monofunktionalisierung gewährleistet sein. Allerdings konnte dabei beobachtet werden, dass es bei Zugabe von Aminbasen zum Disäurechlorid sehr schnell zu Feststoffbildung kam, wodurch der Überschuss reduziert wurde und sich das Dimer bildete. Auch unter Einsatz von bekannten Katalysatoren, wie zum Beispiel DMAP [8], lieferte diese Methode keine befriedigenden Resultate. Der Einsatz des Kupplungssystems DCC/DMAP lieferte zwar das gewünschte Produkt, allerdings war die Ausbeute dabei unbefriedigend. Bei der notwendigen

säulenchromatographischen Aufreinigung der freien Säure trat ein weiteres praktisches Problem auf: Aufgrund der Säurefunktion wurde ein Teil der Substanz auf der Säule retardiert, so dass das Volumen der Produktfraktion wesentlich vergrößert wurde. Dieses blieb auch nach Laufmitteloptimierung mit protischen Lösungsmitteln bestehen, wodurch eine säulenchromatographische Reinigung erschwert wurde. Zur Vermeidung dieses Problems kann mit einer Schutzgruppe gearbeitet werden, die zum einen die Bildung des Dimers verhindert und zum anderen dafür sorgt, dass keine freie Säurefunktion mehr im Molekül vorhanden ist. Durch Einsatz einer monobenzylgeschützten Dicarbonsäure wurde der Aufreinigungsschritt somit wesentlich erleichtert. Die Benzylschutzgruppe wurde ausgewählt, da sie anschließend durch Hydrierung einfach entfernt werden kann. Das Entfernen der Schutzgruppe verläuft dabei quantitativ. Aus diesen Gründen wurde die Kupplung, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, mit DCC/DMAP unter Einsatz eines Adipinsäuremonobenzylesters (Abb. 4.5, IX) durchgeführt.

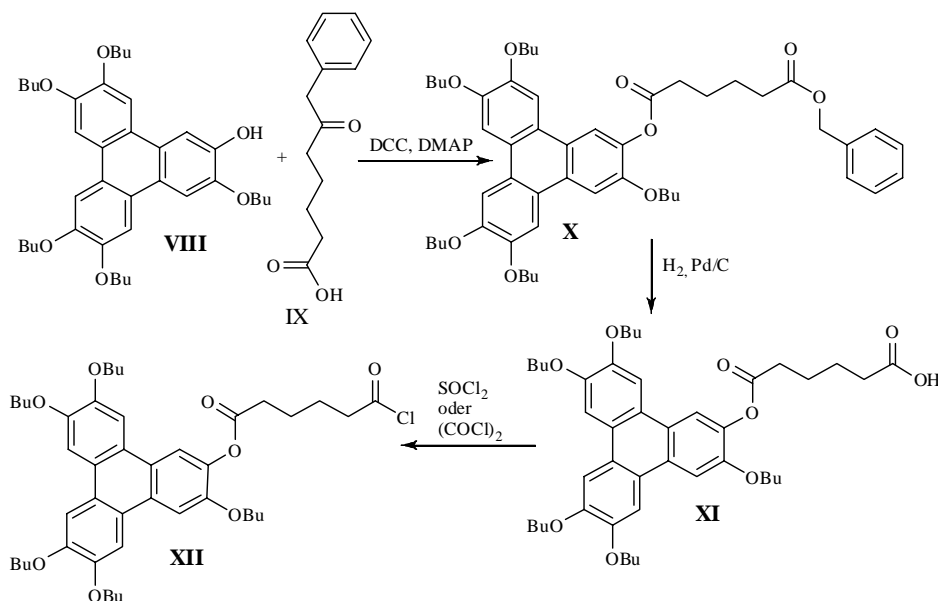


Abb.4.5: Syntheschema des fertigen Mesogens mit Spacer

Das resultierende Säurechloridderivat 3,6,7,10,11- Pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-adipat wurde daraufhin wie im Experimentaltel beschrieben zur polymeranalogen Umsetzung verwendet. Als Polymerrückgrate wurden Poly(but-3-en-1-ol) und Poly(but-3-en-1-ol)-*block*-polystyrol mit einer Zusammensetzung von P(B-OH)/PS 1:17.9 eingesetzt. Die Polymerrückgrate wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Hans Werner Schmidt, Universität Bayreuth, synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Abbildung 4.6 skizziert den Reaktionsweg der polymeranalogen Umsetzung.

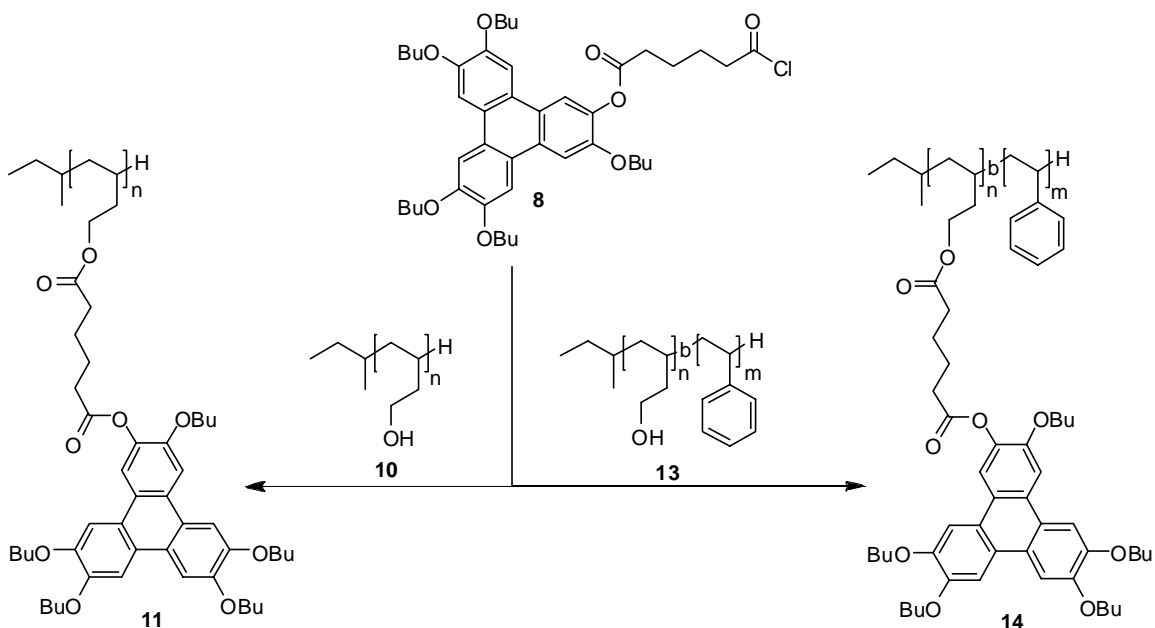


Abb.4.6: polymeranaloge Umsetzung zur Synthese von diskotischen Homo- und Blockcopolymeren

Der Umsatz der polymeranalogen Reaktion war dabei wie erwartet unvollständig. Auch stieg die Polydispersität D bei der polymeranalogen Veresterung auf $D(\text{Homopolymer}) = 1.27$ bzw. $D(\text{Blockcopolymer}) = 1.19$. Das ist auf Vernetzungsreaktionen zwischen den Ketten, welche in Di- und Trimeren resultierten, zurückzuführen. Der Grund für diese Nebenreaktion ist noch zu untersuchen.

4.1.4 Charakterisierung der resultierenden Polymere

Von dem dargestellten Blockcopolymer und dem Homopolymer wurden DSC-Messungen angefertigt. In Abb.4.7 sind zwei DSC-Kurven des Blockcopolymers, aufgenommen mit einer Heizrate von 5 K/min, dargestellt. Gemessen wurde im Bereich von -20 °C bis 200 °C .

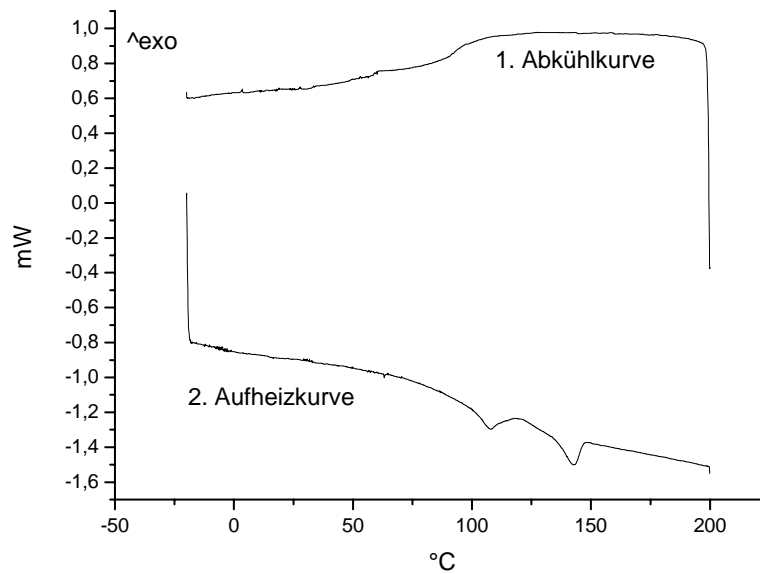


Abb.4.7: DSC-Kurven für das Blockcopolymer, 1. Abkühl- und 2. Aufheizkurve [7]

In der zweiten Aufheizkurve ist bei 107,9 °C der Glasübergang des Polystyrolblocks zu erkennen. Die gemessene Temperatur stimmt mit Messungen an anderen flüssigkristallinen Blockcopolymeren überein [9]. Bei 142,8 °C ist der Übergang von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Schmelze zu erkennen. Die DSC-Untersuchungen für das Homopolymer lieferten keine eindeutigen und reproduzierbaren Phasenübergangstemperaturen. Bei den folgenden Probenpräparationen wurde daher das Homopolymer analog zum Blockcopolymer behandelt

Beide Polymere wurden im Temperaturbereich zwischen RT und 200 °C unter dem Polarisationsmikroskop untersucht.

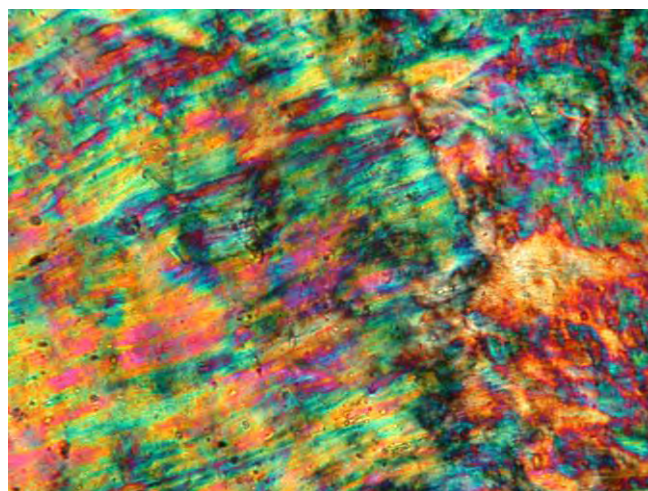


Abb. 4.8: Polarisationsmikroskopaufnahme vom LC-Blockcopolymer [7]

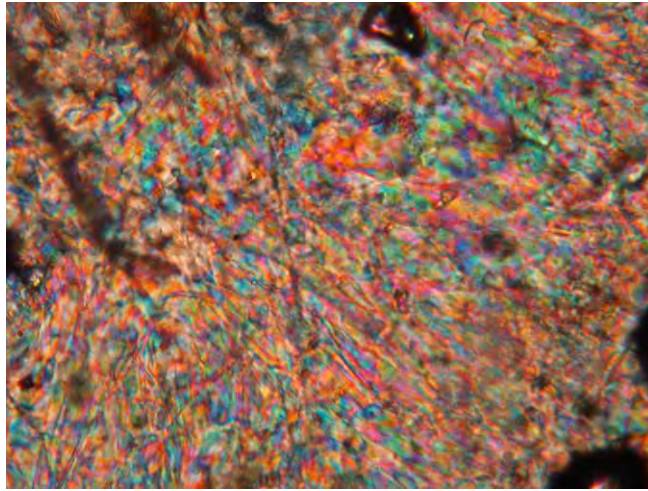


Abb. 4.9: Polarisationsmikroskopaufnahme vom LC-Homopolymer [7]

Beim Aufheizen zwischen $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dem Klärpunkt bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten die in Abbildung 4.8 (Blockcopolymer) abgebildeten Farbeffekte beobachtet werden. Beim Abkühlen trat die flüssigkristalline Phase erst ab $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, wobei sie aber, bedingt durch die Fixierung im amorphen Glas des Polystyrolblocks, auch bei RT erhalten blieben. Im Fall des Homopolymers (Abb. 4.9) konnte lediglich der Klärpunkt bei $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. Während der Heizzyklen änderte sich nur die Intensität der Farben bei beiden Proben, es konnten keine typischen Texturen für spezifische flüssigkristallinen Phasen beobachtet werden. Die zu erkennenden Streifen sind vermutlich auf die Probenpräparation zurückzuführen, während die verschiedenen Farbmuster vermutlich durch Schichtdickenunterschiede in der Probe hervorgerufen werden. Es kann lediglich die Existenz einer flüssigkristallinen Phase unterhalb von $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Blockcopolymer) bzw. $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Homopolymer) festgestellt und damit die mittels DSC gemachten Befunde im Fall des Blockcopolymers untermauert werden.

Um Röntgenbeugungsexperimente am Blockcopolymer und Homopolymer durchzuführen, wurde aus 8%iger Lösung des betreffenden Polymers in Toluol jeweils ein Film auf jeweils ein Stück Siliziumwafer gegossen. Das Lösungsmittel wurde über zwei Tage bei RT verdampft und die Filme anschließend für einen weiteren Tag unter Vakuum bei RT getrocknet. Beide Filme wurden nach Aufheizen auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 4 h für 15 h bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ getempert, über 48 h auf RT abgekühlt und danach per Röntgenbeugung untersucht. Dabei wurde der Winkel jede Minute um 0.02 ° erhöht. Das erhaltene Diffraktogramm für den Blockcopolymerfilm ist in Abbildung 4.10 dargestellt, das entsprechende Diffraktogramm für das Homopolymer in Abbildung 4.11.

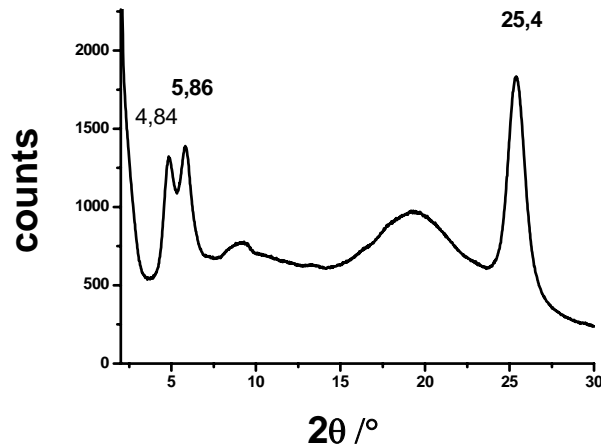


Abb. 4.10: Röntgendiffraktogramm vom LC-Blockcopolymer

Zu erkennen sind zwei Reflexe im Kleinwinkelbereich bei $2\theta = 4.84^\circ$ und 5.86° , ein breiter Halo zwischen $2\theta = 15-25^\circ$, sowie ein Reflex im Weitwinkelbereich bei $2\theta = 25.4^\circ$.

Der Halo ist dabei dem amorphen Polystyrolblock des Copolymers zuzuordnen. Die drei Reflexe in Abbildung 4.10 resultieren aus der offenbar kolumnaren Anordnung der diskotischen Mesogene in den LC-Blöcken des Blockcopolymers. Da für das Blockcopolymer der (001) Reflex im Verhältnis zum (100) Reflex stark ausgeprägt ist, kann von einer Vorzugsorientierung der Kolumnen senkrecht zur Probenträgeroberfläche ausgegangen werden. Der intrakolumnare Abstand d_{001} der Diskoten berechnet sich dabei nach der *Bragg*-Gleichung zu $d_{001} = 0.35$ nm. Die fwhm-Halbwertsbreite (full width at half maximum) des Reflexes bei $2\theta = 25.4^\circ$ wurde zu $fwhm = 1.28^\circ$ bestimmt. Aus der Halbwertsbreite kann über die Scherrer-Gleichung [10, 11] die Korrelationslänge (L) der Kolumnen zu $L = 12.1$ nm berechnet werden. Damit ergibt sich eine Korrelationszahl von ca. 35 Diskoten pro Kolumne, was einer deutlich verkürzten Korrelationslänge im Vergleich mit der Korrelationslänge des Ada-PBT darstellt. Der erste Reflex im Kleinwinkelbereich bei $2\theta = 4.84^\circ$ könnte nach der obigen Diskussion dem (100) Reflex in der hexagonal kolumnaren (col_h) Phase zugeordnet. Der interkolumnare Abstand d_{100} errechnet sich nach der *Bragg*-Gleichung zu $d_{100} = 1.82$ nm. Dieser Abstand läge etwas über dem für Ada-PBT ($d_{100} = 1.6$ nm) gefundenen. Dies wäre aufgrund des längeren lateralen Substituenten beim Polymer zu erwarten. Allerdings spricht gegen diese Annahme, dass beim Blockcopolymer ein Doppelreflex um die $2\theta = 5^\circ$ beobachtet wird. Zwar kann ein solcher Doppelreflex auf das Einsetzen der Kristallisation hindeuten [12], allerdings sollten dann weitere Reflexe

bei höheren 2θ - Werten zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall ist, könnte der Doppelreflex ebenso einer kolumnar rechtwinkligen (col_r) Phase der Diskoten zugeordnet werden. In der Literatur [11, 13] wurden bei niedermolekularen Triphenylenderivaten zwei Kleinwinkelreflexe im Bereich von $2\theta < 5^\circ$ gefunden, welche dem intrakolumnaren Abstand der Diskoten in der col_r Phase zugeordnet wurden. Diese Reflexe lagen aber wesentlich näher beieinander als beim vorliegenden Blockcopolymer, so dass auch diese Aussage nicht eindeutig ist. Mit dem Programm DataSqueeze zum Fitten von experimentellen Röntgenweitwinkeldaten lässt sich mit dem Modell einer kolumnar rechtwinkligen Anordnung bzw. einer kolumnar rechtwinklig zentrierten Anordnung eine Indizierung erzielen, eine eindeutige Aussage ist dies jedoch nicht, dafür müssten aufgrund der nur wenigen Reflexe genauere Untersuchungen erfolgen – diese sind Gegenstand aktueller Arbeiten.

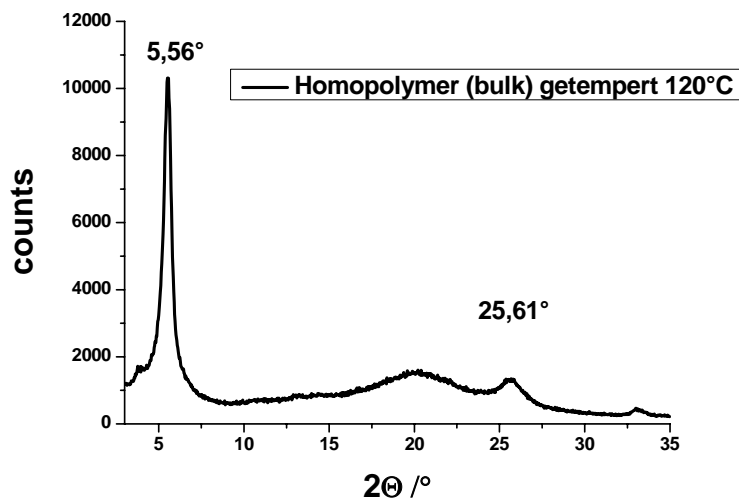


Abb. 4.11: Röntgendiffraktogramm vom LC-Homopolymer

Das Diffraktogramm für das Homopolymer (Abb.4.11) ähnelt in der Struktur dem von niedermolekularen Diskoten. Die für die bei Ada-PBT gefundenen Reflexe einer kolumnar hexagonalen Phase finden sich auch hier in Form des (100) bei $2\theta = 5.56^\circ$ und des (001) bei $2\theta = 25.61^\circ$. Auch die über die *Bragg*-Gleichung berechneten intra- bzw. interkolumnaren Abstände entsprechen mit $d_{100} = 1.59$ nm und $d_{001} = 0.37$ nm denen von Ada-PBT in Volumenproben. Für den (100)-Reflex konnte zudem die fwhm Halbwertsbreite bestimmt werden. Diese beträgt 0.53° was einer Korrelationslänge von 11.1 nm entspricht, ebenfalls berechnet nach der Scherrer-Gleichung. Diese liegt im Fall des Homopolymers deutlich unter der von niedermolekularen Triphenylenen. Aus den

diskutierten Gründen kann die vorliegende flüssigkristalline Phase für das Blockcopolymer nicht exakt ermittelt werden. Es wird jedoch im Fall des Blockcopolymers im Folgenden von einer kolumnar rechtwinkligen Phase ausgegangen, im Fall des Homopolymers kann von einer kolumnar hexagonalen Struktur ausgegangen werden. Die kolumnaren Strukturen weisen bei beiden Polymeren eine deutlich verminderte Ordnung auf, was sich an den stark verkürzten Korrelationslängen festmachen lässt.

Morphologieuntersuchungen

Wie unter 2.3 dargestellt, ist die Untersuchung von dünnen Blockcopolymerfilmen hinsichtlich der Morphologie auftretender Mikrophasenseparation bei entsprechender Kontrastierung der Blöcke mittels Rastertunnelelektronenmikroskopie (TEM) möglich. Vorhergegangene AFM Analysen haben zwar Anzeichen für eine Mikrophasenseparation gegeben, es konnte jedoch keine eindeutige Morphologie erkannt werden, daher wurde das Blockcopolymer eingehender mittels TEM untersucht. Für die TEM Untersuchungen wurde ein Film auf analoge Weise präpariert wie für die Röntgendiffraktometrie unter 6. beschrieben. Ein kleines herausgeschnittenes Stück des Films wurde in AGAR 100 Epoxidharz eingebettet und mittels eines Leica Ultracut UCT/FCS Mikrotom in dünne Sektionen (ca. 80 nm) geschnitten, die auf ein 100 mesh TEM grid platziert wurden. Zur Kontrastierung wurden die Filmsektionen Rutheniumtetroxid für 5 Minuten ausgesetzt, welches die Blöcke mit Triphenylen in der Seitengruppe aufgrund der höheren Anzahl an Doppelbindungen einfärbt und unter dem TEM somit dunkler erscheinen lässt. Die Verwendung eines TEM des Typs JEOL JEM-3010 bei 80 kV Spannung im Hellfeldmodus brachte die in Abbildung 4.12 gezeigten Aufnahmen des Blockcopolymerdünnchnitts.

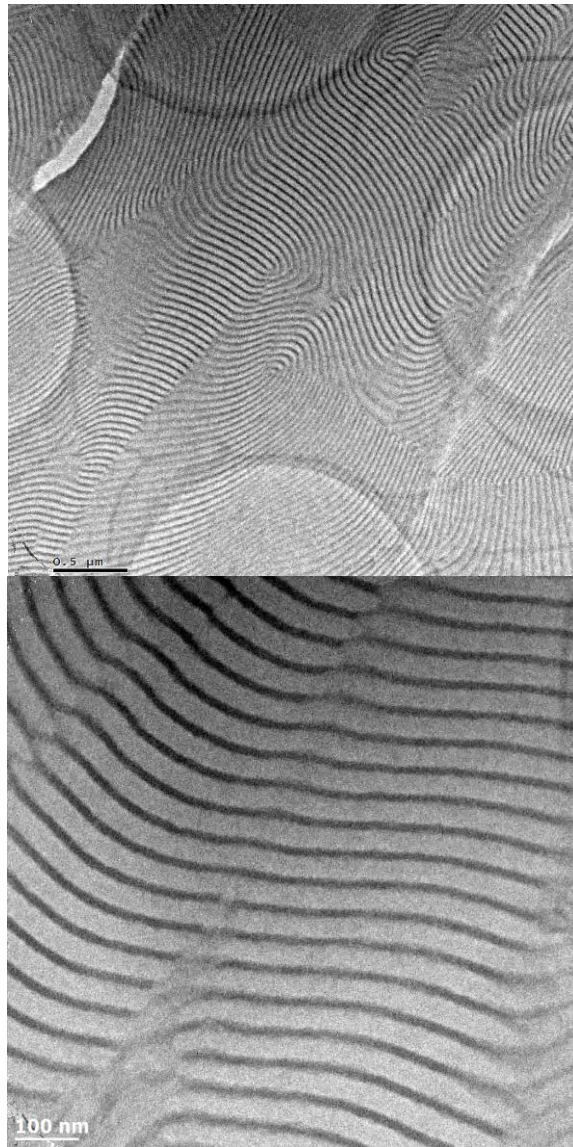


Abb. 4.12: TEM-Aufnahmen von Dünnschnitten des Blockcopolymers, kontrastiert mit Rutheniumtetroxid – die dunklen Bereiche stellen die Phasen der die diskotischen Seitengruppen tragenden Blöcke dar.

Deutlich sichtbar ist eine lamellare Morphologie der Mikrophasenseparation. Aus den zuvor erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurde ein Umsetzungsgrad von 86 % ermittelt, daraus lässt sich bei Gleichsetzung der Dichten der beiden Blöcke ein Volumenanteil des LC-Blocks von ca. 45 % berechnen. Dieser abgeschätzte Volumenanteil liegt in dem Bereich, für welchen man eine Lamellenstruktur erwartet, siehe Abb. 2.7.

Die Dünnschnitte sind so erfolgt, dass aus den TEM-Aufnahmen eine bevorzugte Orientierung der Lamellenschichten parallel zur Trägeroberfläche identifizierbar ist. Aus den oben beschriebenen Röntgenstrukturdaten des Blockcopolymers lässt sich ableiten, dass die Kolumnen in größerem Maß senkrecht zu Lamellen und Trägeroberfläche ausgerichtet sind, daher die im Vergleich zu niedermolekularen

Triphenylenen hohe Intensität des (001) Reflex bei $2\theta = 25.4^\circ$. Innerhalb der Lamellen des flüssigkristallinen Blocks sollte eine col_h Phase ausgebildet werden. Da die Grenzflächen der beiden Phasen eine unregelmäßige Struktur besitzen, könnte es zu lateralem Druck auf die hexagonal-kolumnaren Strukturen kommen. Dadurch könnten die Kolumnen gegeneinander verschoben werden, so dass sie eine col_r Phase bilden. Allerdings lässt sich über die in den Lamellen vorliegende geordnete kolumnare Phase auf Grundlage des Diffraktogramms selbst keine eindeutige Aussage treffen.

4.2 Strukturbildung von diskotischen Flüssigkristallen in zylindrischem Confinement

Frühere Arbeiten zu diskotischen Flüssigkristallen im Confinement verwendeten polymerdispergierte Systeme, nanoporöse Gläser [14] oder auch die hier verwendeten Aluminiumoxidtemple [15]. Dabei konnte immer gezeigt werden, dass Ada-PBT im Confinement zwar die Col_{ho} -Phase ausbildet, aber nicht die höher geordnete Col_{hp} -Phase. Wie unter 3.2 diskutiert, erfolgt durch den niedermolekularen Flüssigkristall erwartungsgemäß ein vollständiges Befüllen der mit Substanz (Schmelze) in Kontakt gebrachten Poren. Vorarbeiten von Steinhart und Zimmermann [15] zu Strukturuntersuchungen von Ada-PBT in den hier verwendeten porösen Aluminiumoxidtemplaten stellten eine uniaxiale Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen entlang der Porenachsen fest. Das konnte aus den in Abbildung 4.13 dargestellten Röntgenstrukturuntersuchungen gefolgert werden. Im Gegensatz zur Pulverprobe (Abb. 4.13 b) von Ada-PBT fällt im Fall des aufgeschmolzenen Ada-PBT Films auf Siliziumwafer die Dominanz des (001) Reflexes (intrakolumnarer Abstand) gegenüber dem (100) Reflex (interkolumnarer Abstand) auf, der für eine homeotrope Orientierung der Kolumnen auf dem Substrat spricht (Diskoten liegen planar auf der Oberfläche). Eine ebensolche Dominanz konnte, wie im Folgenden noch näher beschrieben, bei Ada-PBT in Nanoporen der Aluminiumoxidtemple gefunden werden.

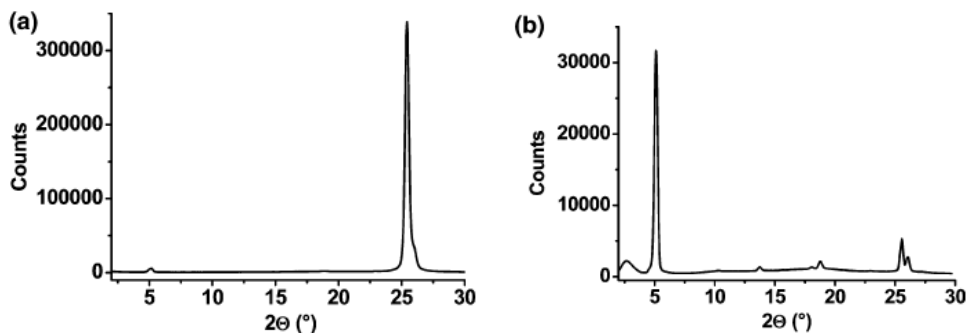


Abb. 4.13: a) $\Theta/2\Theta$ Diffraktogramm von aufgeschmolzenem Ada-PBT auf Siliziumwafer, b) $\Theta/2\Theta$ Diffraktogramm Ada-PBT Pulverprobe [15]

Die Untersuchungen führten zu folgendem Strukturmodell (Abb. 4.14) der kolumnaren Orientierungen innerhalb des zylindrischen Confinements der Poren:

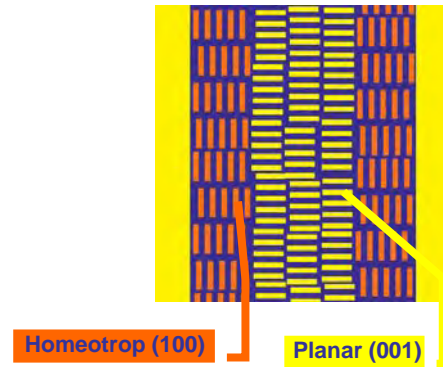


Abb.4.14: Orientierung der Kolonnen innerhalb der Poren, (Abbildung von Martin Steinhart); (100) interkolumnarer Abstand, (001) intrakolumnarer Abstand

Deutlich wird die planare Orientierung im Porenkernbereich und eine homeotrope Orientierung der Diskoten im Bereich der Porenwand, bedingt durch die Wechselwirkung des aromatischen Kerns des Diskots mit der Porenoberfläche, was in diesem Bereich zu einer parallelen Ausrichtung der Diskoten zur der Porenwand führt. Die im Diffraktogramm auftretenden Reflexe bei $2\Theta \sim 5^\circ$ (100) und $2\Theta \sim 25^\circ$ (001) können, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, den entsprechenden Phasen zugeordnet werden. Die Intensität der Reflexe gibt durch die Röntgenmessung an den hochgeordneten Templaten jeweils Aufschluss über die Ausdehnung der korrespondierenden Phase.

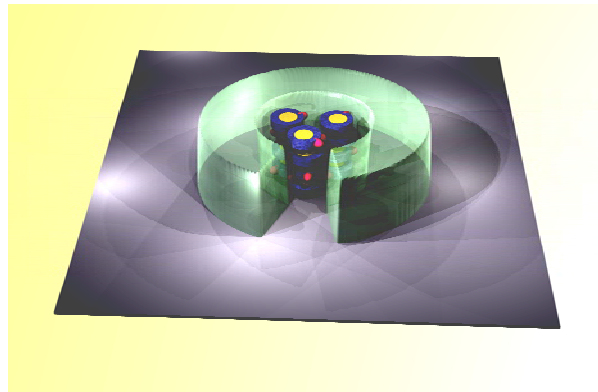
Intensivere Messungen zeigten, dass der Grad der Orientierung bei Verkleinerung des Porendurchmessers (von 400 nm auf 60 nm) abnimmt, was sich in einer Vergrößerung der Halbwertsbreite und somit in einer Verringerung der Korrelationslänge niederschlägt. Für die Proben mit einem Porendurchmesser von 25 nm trat keiner der Reflexe, die üblicherweise für Ada-PBT beobachtet werden können, auf. Es ist zu vermuten, dass die Oberfläche der Aluminiumoxidporen die Phasenbildung des kolumnar-diskotischen Flüssigkristalls stört. Da ein solcher Effekt nur für einen Bereich von wenigen 10 nm an der Porenoberfläche zu erwarten ist, ließe sich so nachvollziehen, warum die Strukturbildung in den 400 nm Poren deutlich besser erfolgt als bei den 60 nm Poren, wohingegen die Strukturbildung bei den 25 nm Poren offenbar so stark beeinflusst wurde, dass die üblichen kolumnar-diskotischen Reflexe nicht zu beobachten waren. Die Proben wurden Ψ -Messungen (6.) zur Untersuchung der Orientierungsordnung der Texturen unterworfen. Es ließ sich feststellen, dass die planare Phase eine engere Orientierungsverteilung aufweist als die jeweilige homeotrope Phase. Bezüglich der Orientierungsordnung lässt sich nach Auftragen der Halbwertsbreiten (fwhm) für die Ψ -Scans feststellen, dass der Orientierungsgrad

generell in der planaren Phase höher ist. Wiederum wird durch die geringeren fwhm-Werte gezeigt, dass die Nanodrähte mit 400 nm Durchmesser eine höhere intrinsische Ordnung besitzen als die mit 60 nm Durchmesser.

Bezogen auf eine potentielle Anwendung des diskotischen Materials ist eine maximale uniaxiale Orientierung entlang der Porenachse von großem Interesse. Es wurde daher systematisch untersucht, welche Parameter einen Einfluss auf die Strukturbildung in den Poren haben. Dabei wurden die in Abbildung 4.15 dargestellten Einflussfaktoren zu Grunde gelegt und versucht, diese in entsprechenden Experimenten hinsichtlich ihrer Auswirkung zu untersuchen.

Krümmung >> Porendurchmesser

Temperaturprofil



**Komposition
(intrinsisch)**

Wechselwirkung mit der Porenoberfläche

Abb.4.15: Einflussfaktoren auf die Strukturbildung im zylindrischen Confinement von diskotischen Flüssigkristallsystemen in porösem Aluminiumoxid.

Die Arbeiten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Steinhart am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. Als niedermolekulares kolumnar diskotisches Modellsystem wurde das bereits vorgestellte Triphenylenderivat Ada-PBT verwendet. Als Templat diente hoch geordnetes poröses Aluminiumoxid - welches sich durch hohe Ordnung und Einheitlichkeit der Poren auszeichnet - mit Porengrößen von 400 nm und 35 nm und einer Porentiefe von 100 µm. Zunächst wurde der Einfluss der Porengröße untersucht, danach die Komposition mittels Dotierung variiert, sowie verschiedene Temperaturprofile angewendet. Durch eine aus der Dampfphasenabscheidung erfolgte Beschichtung der Templatporen mit Poly(paraxylylen) konnte zudem die Oberfläche modifiziert werden. Schließlich wurden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymere ebenfalls dem Confinement ausgesetzt.

4.2.1 Ada-PBT in Aluminiumoxidtemplate

Ada-PBT wurde zur Benetzung von Templaten mit 400 nm und 35 nm Porendurchmesser verwendet, die Benetzung erfolgte bei 225° C, deutlich über dem Klärpunkt der Substanz. Die Proben wurden unter Argongegenstrom präpariert und in kaltem destilliertem Wasser abgeschreckt. Abbildung 4.16 a) und b) zeigen die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme.

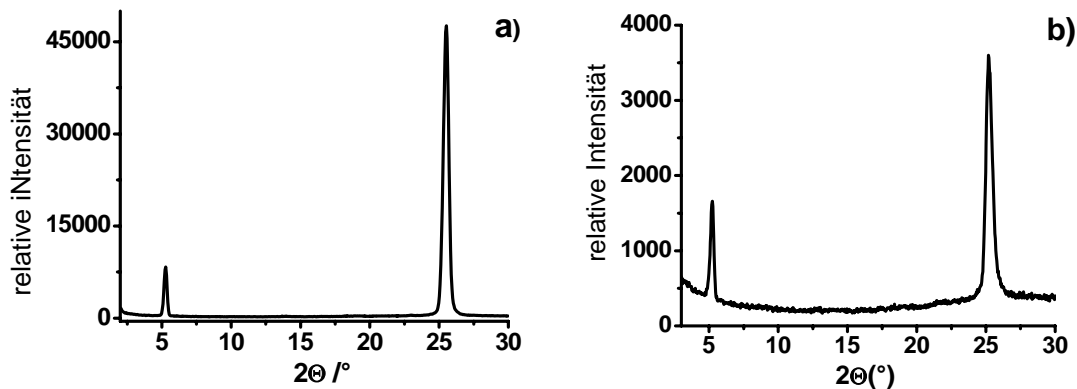


Abb. 4.16: a) Röntgendiffraktogramm von Ada-PBT in 400 nm Poren, b) Röntgendiffraktogramm von Ada-PBT in 35 nm Poren

Sowohl die Ada-PBT-Nanodröhte mit 35 nm, als auch die mit 400 nm Durchmesser weisen eine planare Textur auf, deren Ausdehnung offensichtlich größer als die der homeotropen Phase ist. Allerdings ist in der Probe mit 400 nm Poren die planare Phase stärker ausgeprägt in Relation zur Homeotropen als im Fall der 35 nm Poren. Für die verschiedenen Porendurchmesser lässt sich festhalten, dass die Poren mit 35 nm Durchmesser ein höheres Oberflächen zu Volumen Verhältnis aufweisen und demzufolge eine ausgeprägtere homeotrope Orientierung der Diskoten im Bereich der Porenwand auch zu erwarten ist. Die Poren mit 400 nm Durchmessern dagegen weisen ein geringeres Oberflächen zu Volumen Verhältnis auf und eine entsprechend weniger ausgeprägte homeotrope Orientierung. Weniger Auswirkung hat die Verringerung des Porendurchmessers auf die Halbwertsbreiten und demnach auf die Korrelationslängen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht:

	$2\Theta \sim 5^\circ$ (100)		$2\Theta \sim 25^\circ$ (001)	
	35 nm	400 nm	35 nm	400 nm
Ada-PBT	0.3	0.3	0.5	0.6

Tabelle 1: Halbwertsbreiten, Ada-PBT in Poren mit 35 bzw. 400 nm Durchmesser

Hier konnten vorherige Befunde nicht eindeutig gestützt werden: die Korrelationslängen sind im Fall der Poren mit 400 nm Durchmesser nicht messbar größer. Somit ist der Schluss, dass die intrinsische Ordnung in diesen größer ist als in den Ada-PBT-Nanodrähten mit kleinerem Durchmesser, nicht eindeutig zu ziehen. Alle Proben wurden zudem bezüglich der (001) und (100)-Reflexe über Ψ -Scans untersucht, was zu folgenden, die Vorarbeiten bestätigenden Ergebnissen geführt hat: In allen Messungen lässt sich feststellen, dass die planare Phase eine schärfere Orientierungsverteilung aufweist als die jeweilige homeotrope Phase. Bezüglich der Orientierungsordnung lässt sich nach Ablesen der Halbwertsbreiten der Ψ -scans (fwhm) erkennen, dass der Orientierungsgrad generell in der planaren Phase höher ist.

4.2.2 Dotierte Ada-PBT-Nanodrähte

Es ist bekannt, dass die Dotierung mit Elektronenakzeptoren starken Einfluss auf das Phasenverhalten diskotischer Substanzen und damit auch auf deren optoelektronische Eigenschaften hat. In den hier beschriebenen Arbeiten wurden Elektronenakzeptoren vom Typ der Nitrofluorenone verwendet, deren Molekülstrukturen in Abbildung 4.17 dargestellt sind. Bei Ausbildung der Charge-Transfer-Komplexe werden die Nitrofluorenone in die kolumnaren Strukturen eingebaut, so beobachtet man für binäre Mischungen im Verhältnis 1:1 eine alternierende Abfolge von Diskot und Nitrofluorenonderivat in den Kolumnen.

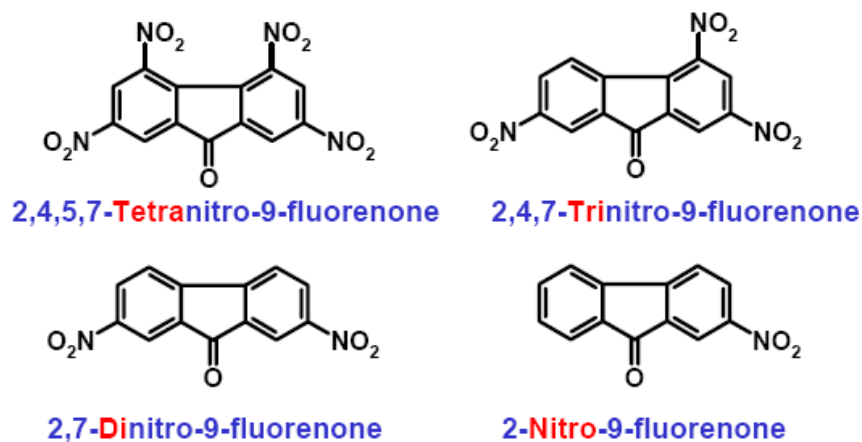


Abb.4.17: Verwendete Nitrofluorenonderivate, systematische Variation der Anzahl an Nitrosubstituenten und somit der Elektronenakzeptorqualität

Im Folgenden sollte der Einfluss der Dopandenart auf die Mesophasenstruktur in den Poren systematisch untersucht werden. Hierzu wurden zunächst Template mit 400nm Porendurchmesser mit verschiedenen Mischungen aus Ada-PBT und den in Abbildung 4.17 gezeigten Nitrofluorenderivaten benetzt. Sie unterscheiden sich in der Anzahl an Nitrogruppen am aromatischen Kern und somit in ihrer Elektronenakzeptorqualität sowie ihrem Raumbedarf. Für die Probenpräparation wurde in allen Fällen ein Mischungsverhältnis von 80 mol% Ada-PBT und 20 mol% Nitrofluorenderivat verwendet. Die Präparation erfolgte analog der Proben mit reinem Ada-PBT, ebenso die Röntgenbeugungsexperimente.

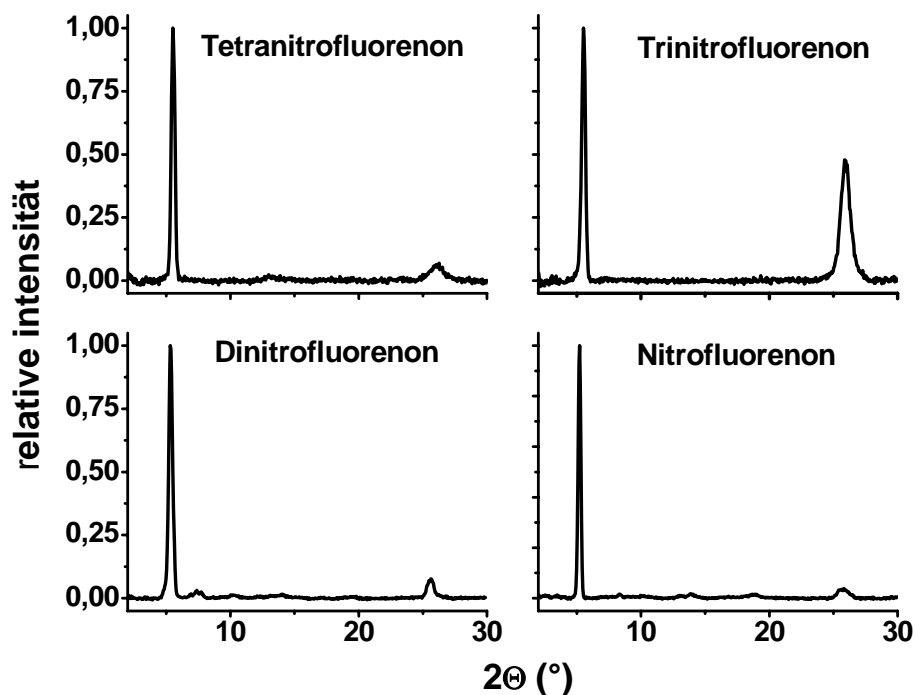


Abb.4.18 : 2θ -Scan von dotiertem Ada-PBT in 400 nm Poren

Im Gegensatz zu den Röntgenbeugungsexperimenten am reinen Ada-PBT in 400 nm Poren lässt sich bei allen dotierten Systemen keine Dominanz des intrakolumnaren Reflexes (001) feststellen (Abb. 4.18). Daraus lässt sich schließen, dass die Ausbildung der planaren Phase im Porenkern durch die Dotierung mit Elektronenakzeptoren des dargestellten Typs gestört wird. Lediglich bei Dotierung mit Trinitrofluorenon lässt sich eine ausgeprägte planare Phase feststellen. Um der Frage nachzugehen, inwieweit bei dotierten Systemen die Verringerung des Porendurchmessers, bzw. die damit verbundene erhöhte Krümmung, einen Einfluss auf die Struktur hat, wurden auf analoge Weise Template mit 35 nm Porendurchmesser präpariert. Die Template wurden

ebenfalls durch Röntgenweitwinkelstreuung charakterisiert, Abbildung 4.19 zeigt die dadurch erhaltenen Diffraktogramme.

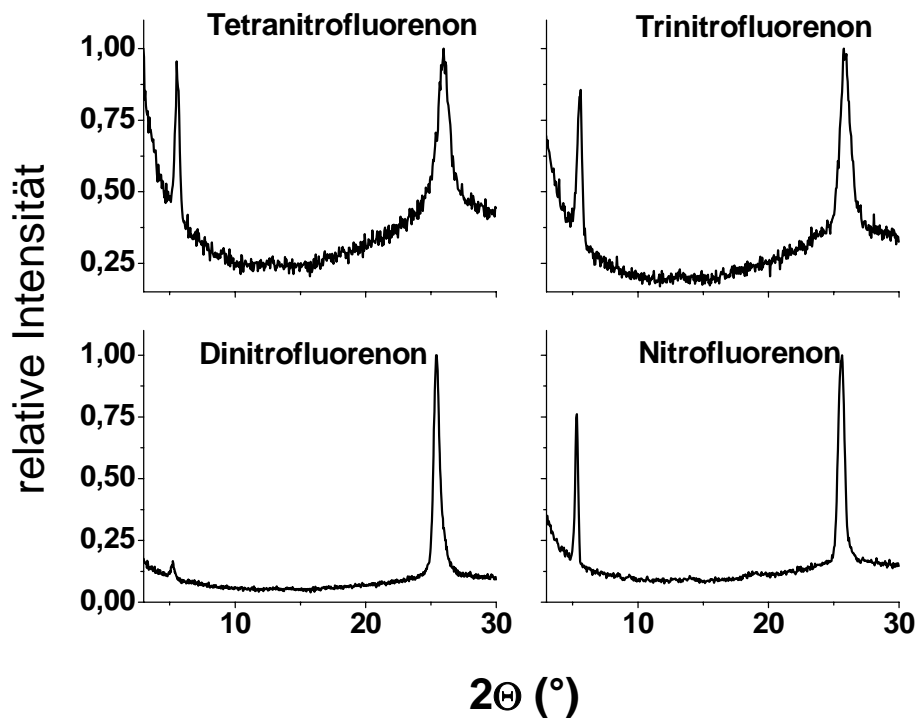


Abb.4.19 : 2Θ -scan von dotiertem Ada-PBT in 35 nm Poren

Offenbar geht vom Dopanden auch bei kleineren Poren eine die Bildung der planaren Phase unterdrückende Wirkung aus, aber bei weitem nicht so stark wie für den Fall von Poren mit 400 nm. Das ist insofern überraschend, als dass genau das Gegenteil für reines Ada-PBT beobachtet wurde (hier ist die planare Phase in kleinen Poren etwas weniger stark ausgeprägt). Besonders fällt die Dotierung mit Dinitrofluorenon (DNF) auf – hier ist die planare Phase sehr stark dominierend. Tabelle 2 fasst die Reflexlagen aller dotierten Proben zusammen.

	35 nm Poren		400 nm Poren	
	(100)	(001)	(100)	(001)
TetraNF	5.5 °	26.0 °	5.5 °	26.1 °
TNF	5.6 °	25.8 °	5.5 °	25.9 °
DNF	5.2 °	25.4 °	5.3 °	25.6 °
NF	5.3 °	25.6 °	5.2 °	25.7 °
Ada-PBT	5.2 °	25.2 °	5.2 °	25.2 °

Tabelle 2: Lage der auftretenden Reflexe (2Θ) für Ada-PBT und dotierte Systeme in Templaten mit 35 nm und 400 nm Porendurchmesser

Deutlich wird, dass lediglich Trinitrofluorenon (TNF) und Tetranitrofluorenon (TetraNF) einen signifikanten Effekt auf die inter- und intrakolumnaren Abstände haben. In beiden Fällen sind diese im Vergleich zu Ada-PBT und den Dotierungen mit Nitrofluorenon (NF) und Dinitrofluorenon leicht verkürzt, was auf die stärkere Elektronenakzeptorqualität hinweist. Tabelle 3 fasst die ermittelten Halbwertsbreiten für die (100) und (001) Reflexe aller Proben zusammen.

	$2\Theta \sim 5^\circ$ (100)		$2\Theta \sim 25^\circ$ (001)	
	35 nm	400 nm	35 nm	400 nm
TetraNF	0.4	0.3	1.0	1.0
TNF	0.4	0.3	0.9	0.9
DNF	0.3	0.4	0.5	0.6
NF	0.3	0.3	0.6	0.9
Ada-PBT	0.3	0.3	0.5	0.6

Tabelle 3: Halbwertsbreiten von Ada-PBT und dotierten Systemen in Templaten mit 35 nm und 400 nm Porendurchmesser.

Um Aussagen über den jeweiligen Orientierungsgrad machen zu können, wurden Ψ -Scans sowohl der homeotropen als auch der planaren Phase durchgeführt (Abb. 4.20 a) und b)).

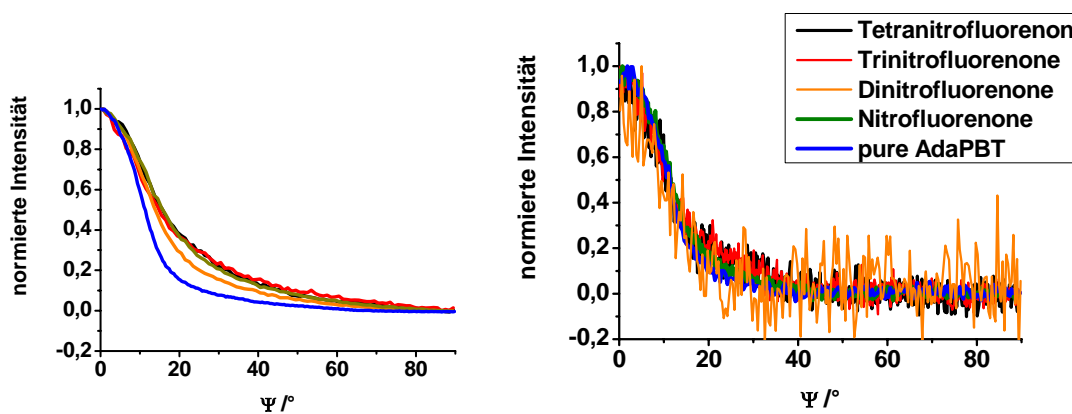


Abb.4.20: Ψ -Scans (100)-Reflexe (homeotrope Phase) a) 400 nm Poren b) 35 nm Poren

Abbildung 4.20 a) und b) zeigen deutlich, dass unabhängig vom Dopanden kein signifikanter Unterschied im Orientierungsgrad der jeweiligen homeotropen Phasen festzustellen ist. Auch im Vergleich zwischen dotiertem Ada-PBT zur Reinsubstanz ist kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Bei den Proben mit 400 nm

Porendurchmesser (Abb. 4.20 a)) ist lediglich ein leicht niedriger Orientierungsgrad für die dotierten Systeme festzustellen.

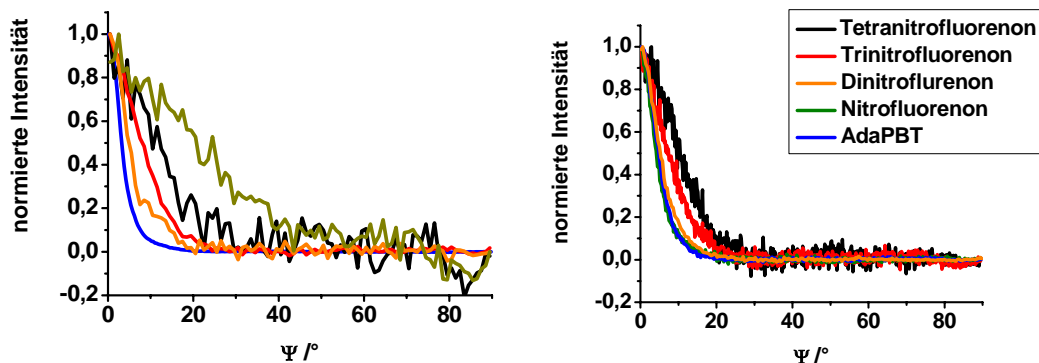


Abb.4.21: Ψ -Scans (001)-Reflexe (planare Phase) **a)** 400 nm Poren **b)** 35 nm Poren

Abbildung 4.21 a) und b) zeigen die Ψ -Scans zum intrakolumnaren Reflex (001), also für die planare Phase. Hier ist durchaus ein signifikanter Unterschied festzustellen, sowohl in Bezug auf die Art des beigemischten Dopanden als auch im Vergleich mit dem reinen Ada-PBT. Die Dotierung führt im Vergleich zum reinen Ada-PBT zu einer Verringerung des Orientierungsgrades in Abhängigkeit vom Substitutionsschema des beigemischten Dopanden. Abbildung 4.21 b) zeigt die entsprechenden Messungen für die Proben mit 35 nm Porendurchmesser. Auch hier zeigt sich ein Einfluss des Dopands auf den Orientierungsgrad der planaren Phase, allerdings ist der Effekt bei kleineren Poren offenbar deutlich geringer. Grundsätzlich lässt sich im Vergleich mit den Auswertungen bezüglich der homeotropen Phase auch hier feststellen, dass die planare Phase grundsätzlich auch bei den dotierten Systemen eine höhere intrinsische Ordnung aufweist.

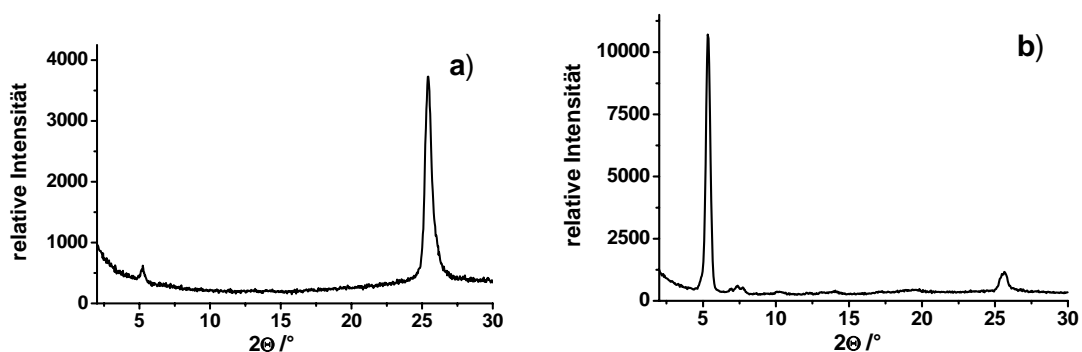


Abb.4.22: Ada-PBT dotiert mit 20mol% DNF **a)** 35 nm Poren **b)** 400nm Poren

Abbildung 4.22 zeigt nochmals die besonders hervorstechenden Proben des mit Dinitrofluorenon dotierten Ada-PBT. Die Diffraktogramme zeigen im Fall b) bei Einbringen der Mischung in 35 nm eine nahezu vollständig planare Orientierung der Kolumnen. Im Fall a), das Einbringen in 400 nm, jedoch genau entgegengesetzte Orientierung – die Kolumnen sind nahezu vollständig homeotrop orientiert. Bei dieser Ada-PBT/Dopanden Kombination ist die Strukturbildung offenbar besonders anfällig gegenüber dem Porendurchmesser, denn sowohl der Benetzungsprozess als auch die Mischung selbst waren identisch. Die Kombination wurde daher auch in die folgenden Untersuchungen neben dem reinen Ada-PBT als Modellsystem verwendet.

4.2.3 Temperatur

In den zuvor beschriebenen Versuchen wurde das Templat nach der Benetzung mit Ada-PBT bzw. mit dem mit 20 mol% DNF dotierten Ada-PBT in kaltem Wasser abgeschreckt. Die Vorarbeiten von Zimmermann und Steinhart [15, 16] hatten bereits gezeigt, dass die Abkühlrate einen deutlichen Einfluss auf die Strukturbildung von Ada-PBT hat. Sie stellten fest, dass sowohl Abschrecken als auch sehr langsames Abkühlen (1 K/h Abkühlrate) zu einer besonders dominierenden planaren Phase führte, während mittlere Abkühlraten (10 K/h und 60 K/h) keine Dominanz der planaren Phase erzeugte. Diese Versuche sollten nun auf das dotierte System ausgeweitet werden um festzustellen, ob hier ebenfalls ein solcher Temperatureffekt zu erzielen ist. Dazu wurden neben dem oben beschriebenen abgeschreckten Proben weitere Proben in 35 und 400 nm Templaten präpariert und mit Raten von 10 K/h und 60 K/h abgekühlt. Im Folgenden sind die Ergebnisse für das dotierte System aufgeführt und diskutiert (Abb. 4.23 und 4.24).

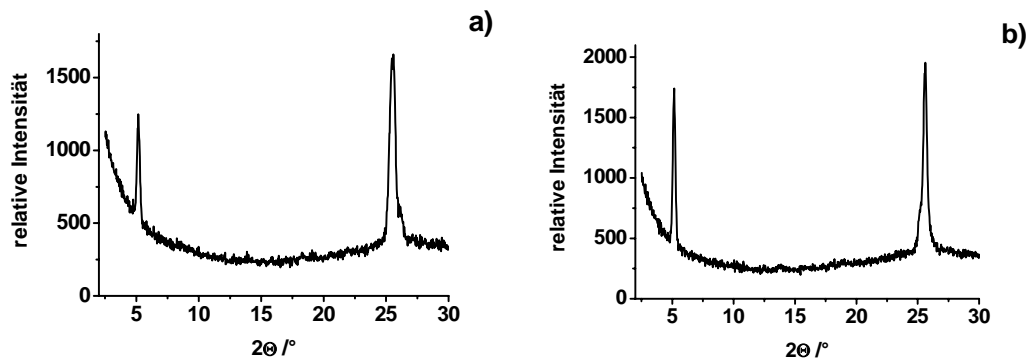


Abb.4.23: Ada-PBT dotiert in a) 35 nm Poren, 60 K/h; b) 35 nm, 10 K/h

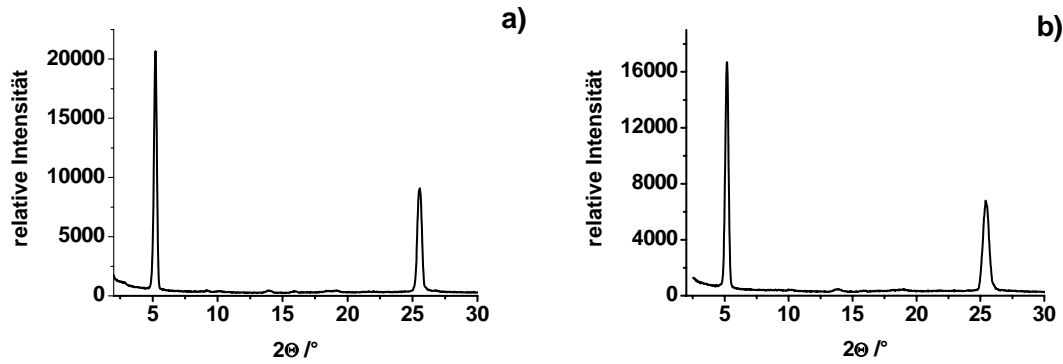


Abb.4.24: Ada-PBT dotiert a) 400 nm Poren, 60 K/h; b) 400 nm, 10 K/h

Die für das reine Ada-PBT gemachten Beobachtungen lassen sich auf das dotierte System ansatzweise übertragen: die Abkühlraten von 10 K/h bzw. 60 K/h führen im Vergleich zum Abschrecken nicht zu einer besonders bevorzugten Bildung einer der Phasen (bei 35 nm wäre das die planare Phase, bei 400 nm die homeotrope Phase, siehe Abb. 4.16 a) und b)). Interessant ist, dass das Verhalten auch hier zwischen 35 nm und 400 nm Porendurchmesser genau entgegengesetzt ist: bei 35 nm führen mittlere Abkühlraten zu einem größeren Anteil an homeotroper Phase als beim Abschrecken, bei 400 nm zu einem größeren Anteil an planarer Phase im Vergleich zum Abschrecken. Tabelle 4 fasst die abgelesenen fwhm Halbwertsbreiten und die nach der Scherrer-Gleichung berechneten Korrelationslängen für die (100) und (001) Reflexe zusammen.

Ada-PBT + 20mol% DNF		(100)		(001)	
		fwhm /°	Korr.L /nm	fwhm /°	Korr.L /nm
Quenchen	400 nm	0.4	17	0.6	11
	35 nm	0.3	20	0.5	13
60 K/h	400 nm	0.3	20	0.4	17
	35nm	0.3	20	0.4	17
10 K/h	400 nm	0.3	20	0.6	11
	35 nm	0.3	20	0.4	17

Tabelle 4: Abgelesene Halbwertsbreiten und die nach Scherrer entsprechend berechneten Korrelationslängen für Ada-PBT dotiert mit 20 mol% DNF in 400 und 35 nm Poren, unterschiedliche Abkühlraten

Bezüglich der Halbwertsbreiten und Korrelationslängen lässt sich kein signifikanter oder systematischer Unterschied feststellen. In Anbetracht einiger absoluter Intensitäten für die betrachteten Reflexe sind die teils leicht erhöhten Werte für die fwhm Halbwertsbreiten im Rahmen der Messungenauigkeiten. Offenbar ist der Effekt der Abkühlrate auf die Ausbildung der planaren oder homeotropen Phase beschränkt und wirkt nicht auf die Korrelationslängen. Alle Proben wurden zudem bezüglich der (001) und (100)-Reflexe über Ψ -Scans untersucht, was zu den bereits beschriebenen Ergebnissen geführt hat: In allen Messungen lässt sich feststellen, dass die planare Phase eine schärfere Orientierungsverteilung aufweist als die jeweilige homeotrope Phase. Bezüglich der Orientierungsordnung lässt sich wie zuvor feststellen, dass der Orientierungsgrad generell in der planaren Phase höher ist.

4.2.4 Oberflächenmodifikation durch PPX-n

Nach dem beschriebenen Verfahren (3.3) wurde ein Aluminiumoxidtemplat mit 400 nm Porendurchmesser mit einem ca. 50 nm dicken PPX-n Film beschichtet. Die Oberfläche wurde somit von polar (Aluminiumoxid) zu unpolar (PPX-n) modifiziert. Das Templat ist daraufhin analog zu den oben beschriebenen Proben mit Ada-PBT benetzt worden. Abbildung 4.25 a) zeigt Ada-PBT in 400 nm Aluminiumoxidporen, Abbildung 4.25 b) Ada-PBT in 300- 400 nm PPX-n Poren.

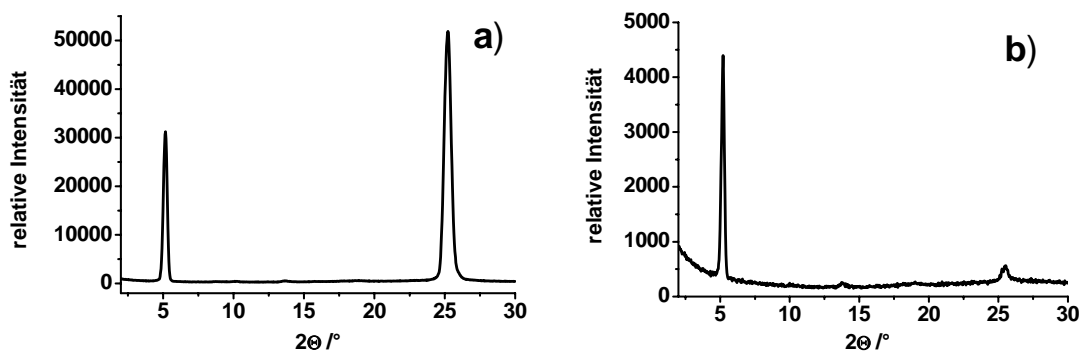


Abb.4.25: a) Ada-PBT in Aluminiumoxidtemplat mit 400 nm Porendurchmesser b) Ada-PBT in mit 50 nm PPX-n beschichtetem Templat mit 400 nm Porendurchmesser

Deutlich wird, dass die planare Phase bei unpolarer Porenoberfläche nahezu vollständig unterdrückt wird. Auswirkungen auf Halbwertsbreiten und Korrelationslängen hat die Oberflächenmodifikation jedoch nicht – sie entsprechen der von Ada-PBT in Aluminiumoxidporen.

4.2.5 Diskotische Polymere im Confinement

Unter den gleichen Bedingungen wie für die niedermolekularen diskotischen Flüssigkristalle wurden auch die synthetisierten diskotischen Polymere zur Benetzung von porösen Aluminiumoxidtemplaten verwendet. Allerdings wurden die benetzten Template nach der Benetzung einem Temperschnitt unterworfen, entsprechend dem bei den Polymeren bereits in Volumenproben zur Induzierung einer flüssigkristallinen Phase erfolgreich angewendetem Tempern bei 120° C für 15 h. Danach wurde langsam (innerhalb von 48 Stunden) bis auf 40°C abgekühlt. Es wurden Aluminiumoxidtemplate mit 400 nm Porendurchmesser und 35 nm Porendurchmesser jeweils mit dem Blockcopolymer und Homopolymer benetzt und mittels Röntgenbeugung wie vorhergehend erläutert untersucht.

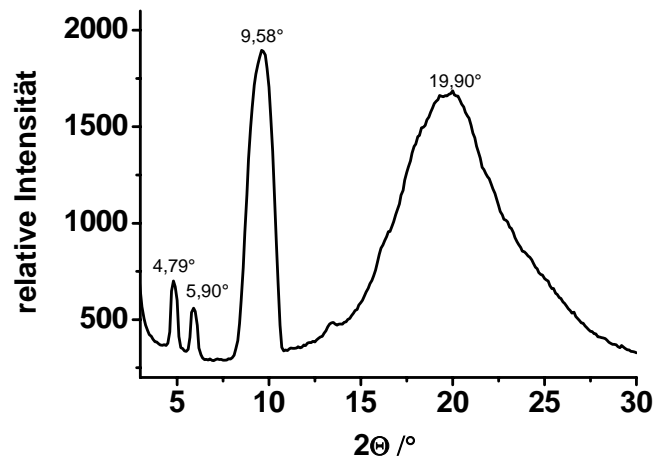


Abb.4.26: Röntgendiffraktogramm des Aluminiumoxidtemplats mit 400 nm Porendurchmesser, benetzt mit diskotischem Blockcopolymer.

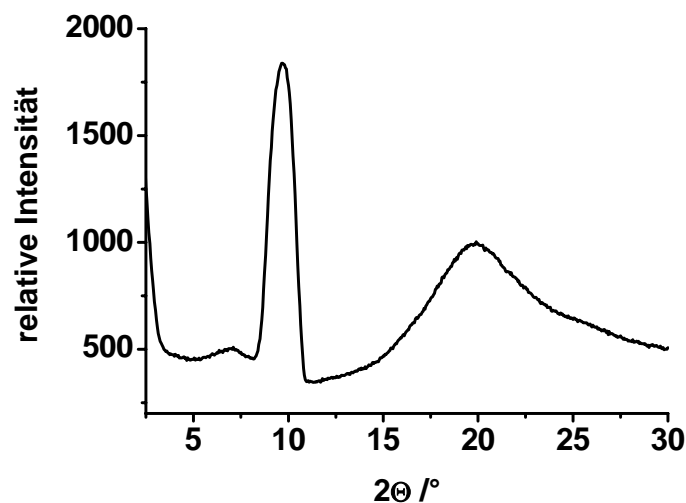


Abb.4.27: Röntgendiffraktogramm des Aluminiumoxidtemplats mit 35 nm Porendurchmesser, benetzt mit diskotischem Blockcopolymer.

Das für das Blockcopolymer in 400 nm Poren erhaltene Diffraktogramm (Abb.4.26) entspricht weitgehend dem der bulk Probe des Blockcopolymers wie vorangehend gezeigt. Deutlich sichtbar sind die zwei Reflexe bei kleinen Winkeln und der breite Halo bei ca. 20°. Der starke Reflex bei 9.6° tritt bei allen Proben auf und ist dem Aluminiumprobenträger zuzurechnen. Ähnlich wie im präparierten Film scheint hier eine kolumnar rechtwinklige Mesophase vorzuliegen. Im Vergleich dazu enthält das Diffraktogramm des Blockcopolymers in 35 nm Poren (Abb. 4.27) keine Reflexe im Bereich kleiner Winkel, lediglich der für das Polymerrückgrat charakteristische Halo ist detektierbar. Offenbar wird die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase durch Verringerung der Porengröße unterdrückt. Im Fall des Homopolymers ist schon bei einem Porendurchmesser von 400 nm keine flüssigkristalline Phase detektierbar (Abb. 4.28).

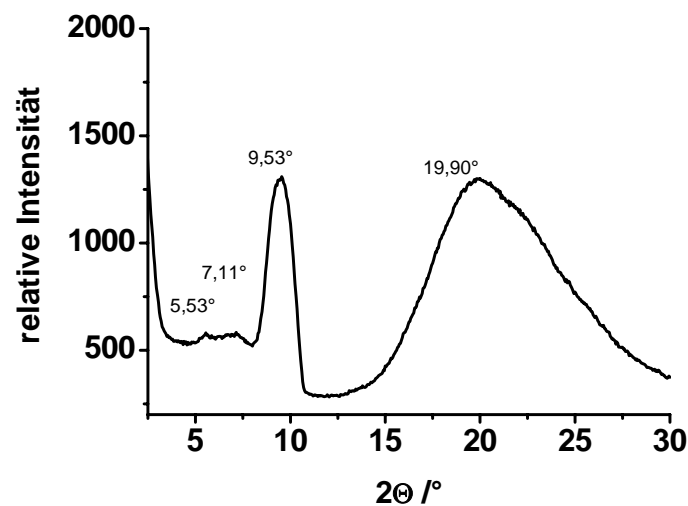


Abb.4.28: Röntgendiffraktogramm des Aluminiumoxidtemplats mit 400 nm Porendurchmesser, benetzt mit diskotischem Homopolymer.

5. Anhang zu Ergebnissen und Diskussion

5.1 Methodenentwicklungen DSC

Aus den vorhergegangenen Strukturuntersuchungen geht eindeutig hervor, dass sowohl das durch die lamellare Mikrophasenseparation induzierte nanoskalige Confinement im Blockcopolymer, als auch das durch die verwendeten porösen Aluminiumoxidtemplate gesetzte nanoskalige Confinement einen erheblichen Einfluss auf die Strukturbildung der betrachteten diskotischen Flüssigkristalle hat. Es ist davon auszugehen, dass daher auch ein entsprechender Effekt auf die thermodynamischen Eigenschaften der Substanzen im Confinement erzielt wird. Insbesondere bezüglich Glas- und Phasenübergangstemperaturen ist eine Änderung zu erwarten. Es ist daher sinnvoll, die bisherigen Strukturuntersuchungen durch differenzkalorimetrische Untersuchungen zu ergänzen. Dabei stellt sich die Problematik, die Substanzen im Templat selbst zu vermessen. Hierfür muss zunächst eine Methodenentwicklung erfolgen, um repräsentative, reproduzierbare Ergebnisse erhalten zu können. Das gilt insbesondere dann, wenn die relevanten Phasenübergangsenthalpien quantitativ untersucht werden sollen. Im Folgenden ist die entsprechende Methodenentwicklung beschrieben. Zunächst sind die Modellsysteme in Form von Volumenproben vermessen worden, um Referenzmessungen zu haben und um geeignete Heiz- und Kühlraten zu definieren. Daraufhin werden die verschiedenen Ansätze beschrieben, die Modellsysteme im Aluminiumoxidtemplat zu untersuchen. Abschließend wird eine geeignete Methode dargestellt, Template so zu modifizieren, dass die DSC-Messungen von Substanzen in Aluminiumoxidtemplaten reproduzierbar durchgeführt und quantitativ ausgewertet werden können.

5.1.1 DSC-Untersuchungen an reinem und dotierten Ada-PBT

Als Modellsysteme dienen wie zuvor in den Strukturuntersuchungen der diskotische Flüssigkristall Ada-PBT sowie eine Mischung aus 80 mol% Ada-PBT mit 20 mol% des Dopanden Dinitrofluorenon. Von beiden Systemen sind zunächst DSC-Messungen in Form von Volumenproben durchgeführt worden. Abbildung 5.1 zeigt das resultierende DSC-Diagramm des reinen Ada-PBT, Abbildung 5.2 das entsprechende Diagramm für das dotierte System.

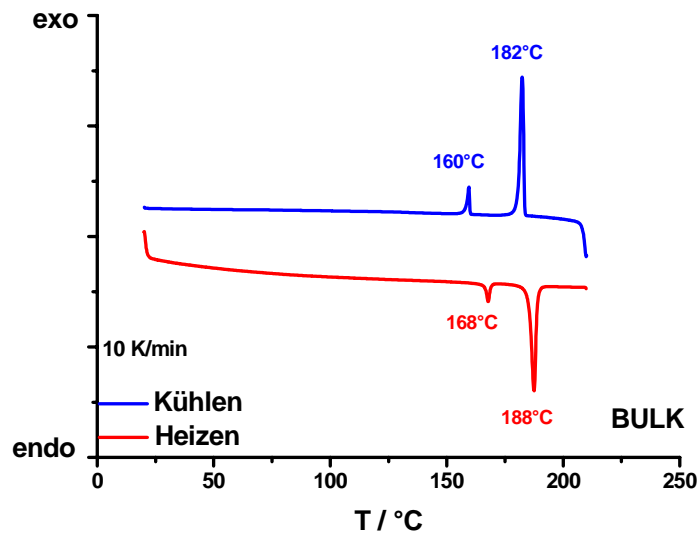


Abb.5.1: DSC Diagramm von reinem Ada-PBT, Volumenprobe, 10K/min Kühl- bzw. Heizrate

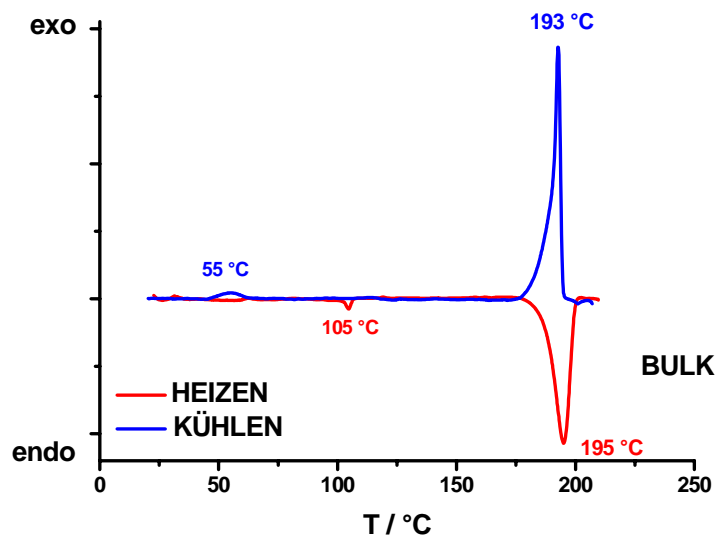


Abb.5.2: DSC Diagramm von Ada-PBT dotiert mit 20 mol% Dinitrofluoren, Volumenprobe, 10K/min Kühl- bzw. Heizrate, basislinienkorrigiert

Bei den Messungen erwies sich eine Substanzmenge von ca. 5-10 mg sowie eine Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min als geeignet. In beiden Fällen konnten auch bei höheren Heizraten keine Glasübergangstemperaturen bestimmt werden, wobei diese bei den betrachteten Systemen ohnehin schwierig über DSC zu detektieren sind, da der Übergang von einer sehr hoch geordneten Mesophasenstruktur erfolgt. Das DSC-Diagramm des Ada-PBT (Abb. 5.1) gibt die bekannten thermodynamischen Eigenschaften wieder: die kolumnar hexagonal plastische Phase, die bei 168°C übergeht

in die kolumnar hexagonal geordneten Mesophase. Der Klärpunkt liegt bei 188°C. Bei Dotierung mit 20 mol% des Elektronenakzeptors wird das thermodynamische Verhalten stark verändert, wie in Abbildung 5.2 deutlich wird. Deutlich wird hier die Ausdehnung des Mesophase der kolumnar hexagonal geordneten Phase auf den Temperaturbereich zwischen 105° bis 195° C. Die deutliche Erhöhung des Klärpunkts ist ein weiteres Indiz für die Stabilisierung der Mesophase. Die beschriebenen Messungen dienen im Folgenden als Referenzmessungen.

5.1.2 DSC Untersuchungen an reinem und dotierten Ada-PBT im Templat

Wie bereits erläutert, lassen sich die verwendeten Aluminiumoxidtemplate problemlos mittels wässriger Kaliumhydroxidlösung selektiv vom Probenmaterial wegätzen. Somit sind die präparierten diskotischen Nanodrähte als Pulver zugänglich. Allerdings würde bei der DSC-Messung beim Aufheizen einer solchen Probe spätestens bei Erreichen der isotropen Schmelztemperatur die Nanostruktur unwiderruflich zerstört sein. Auf diese Art sind keine Messungen mehr im Confinement möglich. Es ist zur Untersuchung von möglichen Auswirkungen des Confinement auf die thermodynamischen Eigenschaften der Substanzen also notwendig, die Substanzen im Templat selbst messen zu können. Hierfür bieten sich die Standardaluminiumtiegel von 40 µl Volumen für die DSC allerdings nicht an, da der Querschnitt relativ klein ist und in den Templatproben trotz der hohen Porosität vergleichsweise wenig Probensubstanz vorliegt.

Die geringe Probenmenge ist bei temperaturmodulierten DSC Messungen („Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry“, TMDSC) normalerweise kein Problem. Bei dieser Methode wird dem sonst linearen Temperaturprofil für Heiz- und Kühlzyklus ein moduliertes periodisches Temperaturprofil überlagert. Neben der Probenmenge die damit messbar ist, birgt das Verfahren noch einige andere Vorteile, wie unter anderem ein besseres Auflösungsvermögen, die Separation komplexer und überlappender Übergänge in leichter zu deutende Anteile, die direkte Bestimmung von Wärmekapazität und Wärmestrom in einem Experiment und die Trennung von reversiblen und irreversiblen Vorgängen. In dem hier zu bearbeitenden Fall beschränkt sich das Interesse auf die deutliche Erhöhung des Auflösungsvermögens verbunden mit der damit einhergehenden möglichen Verringerung der Probeneinwaage. Nach wie vor stellt sich jedoch das Problem, wie die Template in einen Standardtiegel zu positionieren sind. Die benetzten Template lassen sich sehr gut mit einer Hebelschere in kleinere Stücke schneiden. Allerdings sind diese Stücke keinesfalls in ihrer Größe und

damit auch nicht in ihrem Probengewicht reproduzierbar zu erhalten. Die Standardtiegel sind zudem so klein, dass nur winzige Stück hineinpassen, ein Pulverisieren der Template zur optimalen Volumenausnutzung der Tiegel, würde ebenso wie das Weglösen des Aluminiumoxids zur Zerstörung der Nanostruktur führen.

Es wurden daher Kupferplatten als Probenhalter konzipiert, die auf ihrer Oberfläche völlig plan sind und die die maximal möglichen Radien aufweisen, die auf den Thermoelementen positionierbar sind. Diese sollten die herkömmlichen Standardtiegel ersetzen und die Positionierung von größeren, handgeschnittenen Templatstücken direkt auf den Telleroberflächen ermöglichen. Diese Kupferteller wurden von Herrn Friedbert Bepperling in der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität gefertigt. Zusammen mit der thermomodulierten Messmethode schien dieser Ansatz viel versprechend. Die resultierenden Messungen waren jedoch nicht reproduzierbar. Zum Einen lag das aus unersichtlichen Gründen in der Messroutine des Geräts, zum anderen ist möglich, dass die Templatstücke beim Schneiden leicht verbiegen und somit kein idealer thermischer Kontakt zwischen Probe und Kupferteller hergestellt werden konnte. Inhomogenitäten im Kupfer selbst sind ebenfalls nicht auszuschließen, darüber hinaus stellen die über hundert Milligramm schweren Kupferteller im Vergleich zur eigentlichen Probe von maximal zwei Milligramm ein für genaue Messungen zu großes Übergewicht dar.

Die Kupferprobenhalter wurden daher wieder verworfen. Die manuell zugeschnittenen Templatstücke wurden sehr genau auf außen anhaftende Verunreinigungen überprüft und gegebenenfalls entsprechend mit einem Skalpell gesäubert. Danach wurden die in ihrer Größe maximal dem Radius der sonst üblichen Aluminiumtiegel entsprechenden Templatstücke direkt auf die Probenfläche des Kalorimeters gelegt. Dabei fungierte ein benetztes Templatstück als Probe und ein unbenetztes Stück in zumindest ähnlicher Größe als Referenz. Mit dieser Vorgehensweise liessen sich reproduzierbare DSC-Diagramme aufnehmen, sowohl von Templatstücken mit 400 nm Porendurchmesser als auch von Templatstücken mit 35 nm Porendurchmesser. Es wurden sowohl mit reinem Ada-PBT benetzte Template als auch mit Ada-PBT/Dinitrofluorenol benetzte Template gemessen. Die resultierenden DSC-Diagramme sind im Folgenden zunächst für das reine Ada-PBT aufgeführt (Abbildungen 5.3 und 5.4).

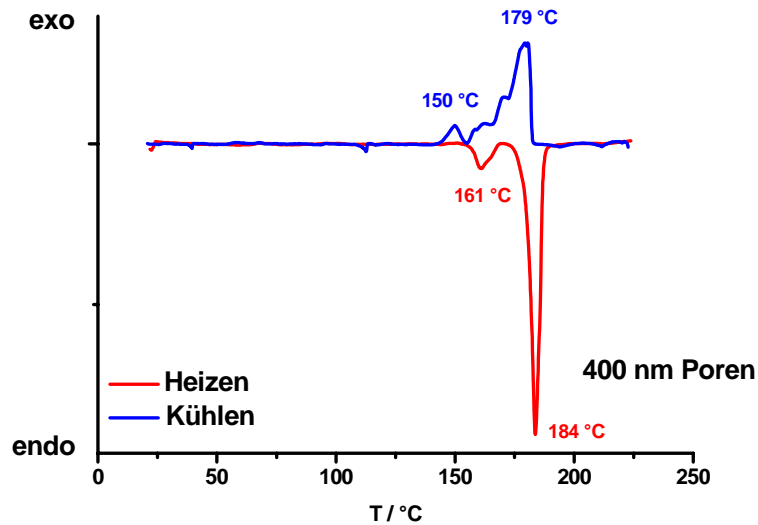


Abb.5.3: DSC Diagramm von reinem Ada-PBT, Messung in Aluminiumoxidtemplat mit 400 nm Porendurchmesser, 10K/min Kühl- bzw. Heizrate, basislinienkorrigiert

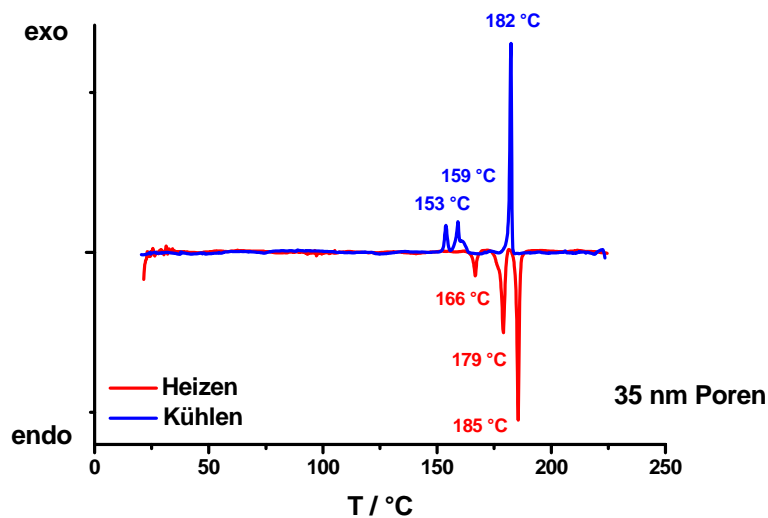


Abb.5.4: DSC Diagramm von reinem Ada-PBT, Messung in Aluminiumoxidtemplat mit 35 nm Porendurchmesser, 10 K/min Kühl- bzw. Heizrate, basislinienkorrigiert

Im Vergleich zur Ada-PBT Volumenprobe ergibt sich bereits bei 400 nm Porendurchmesser (Abb. 5.3) ein verändertes Phasenverhalten, wenn auch nur geringfügig. Im Fall der 35 nm Porendurchmesser ist ein deutlicher Unterschied zur Volumenprobe und zur Probe mit 400 nm Porendurchmesser gegeben. Hier erscheint sowohl im Heiz- als auch im Kühlvorgang ein zusätzlicher reproduzierbarer Phasenübergang bei 179° C (Heizen) bzw. 160° C (Kühlen). Eine reproduzierbare quantitative Untersuchung der Phasenübergangsenthalpien war jedoch nicht möglich.

Die folgenden Abbildungen zeigen die ebenso erhaltenen Messungen für das mit 20 mol% dotierte Ada-PBT, in 400nm Poren (Abb.5.5) und 35 nm Poren (Abb.5.6)

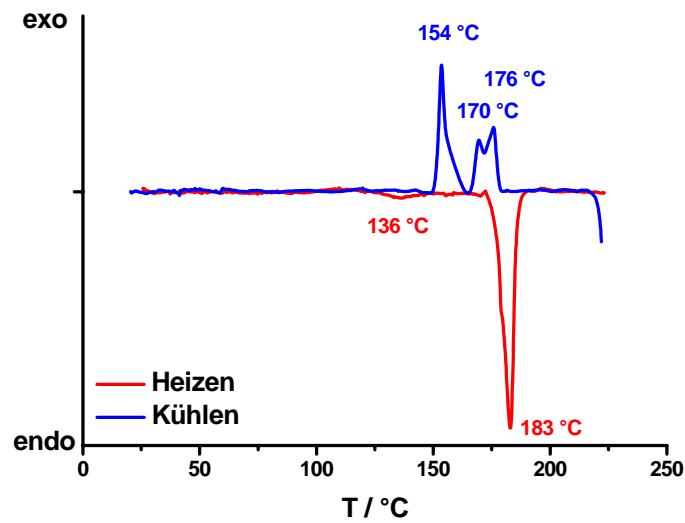


Abb.5.5: DSC Diagramm von Ada-PBT dotiert mit 20 mol% Dinitrofluorenon, Messung in Aluminiumoxidtemplat mit 400 nm Porendurchmesser, 10K/min Kühl- bzw. Heizrate, basislinienkorrigiert

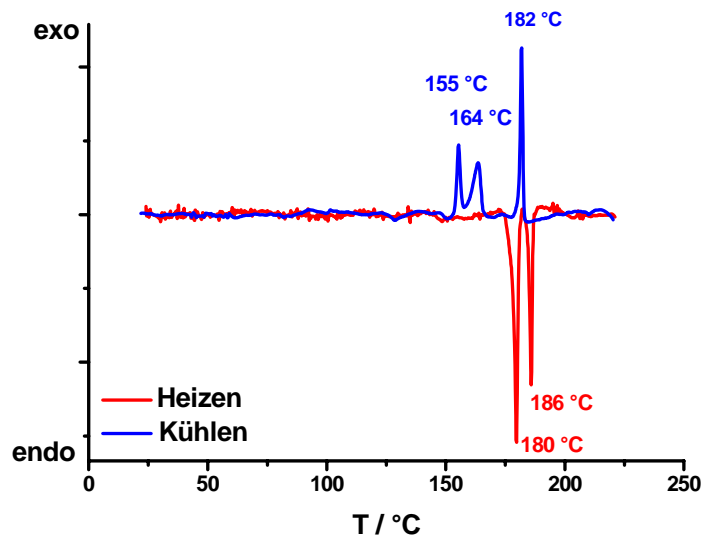


Abb.5.6: DSC Diagramm von Ada-PBT dotiert mit 20 mol% Dinitrofluorenon, Messung in Aluminiumoxidtemplat mit 35 nm Porendurchmesser, 10K/min Kühl- bzw. Heizrate, basislinienkorrigiert

Auch beim dotierten Ada-PBT ist ein Einfluss des Confinements auf das thermodynamische Verhalten deutlich nachweisbar. Im Vergleich zur Volumenprobe (Abb.5.2) fällt auf, dass bei der Messung im Templat mit 400 nm Porendurchmesser die Übergänge im tieferen Temperaturbereich (ca. 50° C) nicht mehr zu detektieren sind.

Der Klärpunkt ist deutlich zu tieferen Temperaturen verschoben (176°C, Kühlen bzw. 183°C, Heizen), zudem werden bei 154°C und 170°C (Kühlen) bzw. bei 136°C (Heizen) neue reproduzierbare Phasenübergänge detektiert. Im Fall der Templatproben mit 35 nm Porendurchmesser (Abb.5.6) ist dieser Effekt ebenso wie beim reinen Ada-PBT noch stärker. Hier sind ebenfalls neue Phasenübergänge bei 155°C und 164°C (Kühlen) bzw. bei 189°C (Heizen) ersichtlich, außerdem ist die Klärtemperatur zu tieferen Temperaturen verschoben (186°C Heizen bzw. 182°C Kühlen). Auch hier sind quantitativ reproduzierbare Untersuchungen der Phasenübergangsenthalpien nicht möglich.

Das lässt sich bei beiden Modellsystemen vermutlich darauf zurückführen, dass die manuellen Zuschnitte mittels Hebelschere nicht genau genug reproduzierbar sind und somit schon zwischen Probe und Referenz große Unterschiede vorhanden sind (abgesehen von der reinen Probenmenge selbst). Normalerweise werden, wie erwähnt, standardisierte Aluminiumtiegel verwendet, die alle derselben Spezifikation genügen. Somit sind also in dem hier betrachteten Fall keine quantitativen Untersuchungen möglich.

5.1.3 Entwicklung einer neuen Variante zur DSC Messung von Templatproben

In Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereichs Chemie (Friedbert Bepperling und Andreas Hedderich) wurde versucht, die zur Benetzung verwendeten Template maschinell zuzuschneiden. Dies sollte eine höhere Reproduzierbarkeit im Zuschnitt gewährleisten und quantitative Aussagen bezüglich der Phasenübergangsenthalpien ermöglichen. Problematisch erwies sich bei ersten Versuchen, dass die resultierenden Stücke verbogen wurden. Das zerstört zum einen die Poren, zum anderen ist kein optimaler thermischer Kontakt im Kalorimeterofen mehr gewährleistet. Schließlich brachten Versuche auf der CNC-Fräse (computer numerical control) den gewünschten Erfolg.



Abb.5.7: a) CNC-Fräsmaschine der Firma Deckel Maho, Modell DMU 50 T b) Einsatz für Fräsmaschine zur Positionierung der Template, im Vordergrund Templat (rechts) vor Bearbeitung und Templat nach der Fräsung (links) mit resultierenden Scheibchen

Bei der in Abbildung 5.7 a) gezeigten CNC-Fräsmaschine handelt es sich um eine computergesteuerte Werkzeugmaschine der Firma Deckel Maho, Modell DMU 50 T. Die Maschine verfügt über 3 getrennte simultan bewegliche Achsen zum Fräsen, deren Steuerung computerkontrolliert erfolgt. Die Eingabe der Fräsaufgaben erfolgt entweder computerunterstützt durch CAD-Software oder manuell direkt am Gerät. Die Wiederholungs- und Positioniergenauigkeit bezüglich aller drei Achsen beträgt $10\ \mu\text{m}$. In Abbildung 5.7 b) ist die Fräsbasisplatte (oben) gezeigt in der das Templat mit Zweikomponentenkleber fixiert wird. Aus jedem Templat werden wie in Abbildung 5.7 b) gezeigt sieben Stücke herausgefräst die exakt auf die Probenfläche des Kalorimeters passen. Als Schmiermittel dient dabei Ethanol. Durch Fixierung und Schmierung sind die resultierenden Stücke absolut Plan und durch die Genauigkeit der Maschine absolut reproduzierbar zu fertigen. Pro Templat sind somit eine Referenz und sechs verschiedene Proben zu verwenden.

Die entsprechenden Messungen mit diesen neuen Templatstücken zur quantitativen DSC-Auswertung sind Gegenstand aktueller Arbeiten im Rahmen der Diplomarbeit von Jens Paraknowitsch im Arbeitskreis von Prof. Wendorff. Dabei wird die Methode nicht nur auf die beschriebenen Modellsubstanzen angewendet, sondern auch auf polymere Systeme.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Probenpräparation durch WASTE Verfahren

Alle Proben, ausgenommen die Vergleichs-Volumenproben, wurden über das bereits beschriebene Wetting assisted templating (WASTE)-Verfahren präpariert. Das Verfahren ist in Kapitel 3.2 erläutert. Als Template standen die ebenfalls in Kapitel 3.2 beschriebenen Aluminiumoxidtemplate mit einer Porentiefe von ca. 100 μm und einem Porendurchmesser von 35 nm und 180 nm zur Verfügung. Die Probenpräparation erfolgte sowohl an der Philipps-Universität Marburg im Arbeitskreis von Prof. Wendorff, als auch am Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik in Halle in der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Steinhart, in speziell für diesen Zweck konstruierten Öfen, die über eine Computersteuerung mittels Software OPC-scope von iTools und einem Thermoelement Eurotherm 2604 sehr genau temperiert werden können. Vor dem Benetzen wurden die Template jeweils zwei Stunden im Vakuum bei mindestens 200 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Der beim Benetzen zwangsläufig nach dem Abkühlen entstandene Oberflächenfilm wurde durch mechanische Reinigung mit einem Skalpell entfernt.

6.1.1 Probenpräparation Ada-PBT und dotiertes Ada-PBT im Templat

Die hier beschriebenen Präparationen von flüssigkristallinen Nanoröhrchen oder -stäben wurden alle über Schmelzbenetzung von Aluminiumoxidtemplaten durchgeführt. Hierzu wurde das Templat im Ofen unter Vakuum auf 240 $^{\circ}\text{C}$, also deutlich über der Übergangstemperatur in die isotrope Schmelze von Ada-PBT, erhitzt. Das zu verarbeitende Material wurde auf die Oberfläche des Templats aufgebracht, was zum sofortigen Schmelzen des Materials führte. Mit einem Spatel wurde die Schmelze sorgfältig über die Templatoberfläche verteilt und das Templat danach in kaltem Wasser abgeschreckt. Alternativ wurde das benetzte Templat im Ofen unter Argonatmosphäre über ein entsprechendes Temperaturprofil langsam abgekühlt (10 K/h und 60 K/h). Da trotz sorgfältigen Abkratzens des benetzenden Materials von der Oberfläche der Template mittels eines Skalpells nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil dieser Schicht auf der Oberfläche verbleibt, wurden die Messungen an der Rückseite der nanoporösen Aluminiumoxidmembranen durchgeführt. Hierzu wurde die Trägerschicht aus Aluminium selektiv weggeätzt, wonach nur die etwa 100 μm dicke Al_2O_3 -Membran selbst verblieb, deren freigelegte Unterseite im Anschluss vermessen werden konnte. Da die Aluminiumoxidmatrix amorph ist, sind lediglich die Reflexe der flüssigkristallinen Ada-PBT-Phasen zu erwarten. Mit den zuvor präparierten präparierten Ada-PBT/

Nitrofluorenon-Mischungen wurde analog verfahren. Die Mischungen wurden durch Lösen des Ada-PBT und des entsprechenden 20mol% Nitrofluorenonderivats in THF/DCM hergestellt, so dass nach Vermengen der Einzellösungen und Eintrocknen homogene Mischungen erhalten wurden. Die verwendeten Nitrofluorenonderivate sind im Ergebnisteil dargestellt.

6.1.2 Templatproben Homo- und Blockcopolymer

Blockcopolymer und Homopolymer wurden in analoger Weise auf Aluminiumoxidtemple mit 400 nm und 35 nm Porendurchmesser bei 200° C aufgeschmolzen und gründlich auf der Oberfläche verrieben. Danach wurden die Proben langsam auf 120° C abgekühlt und für 15 Stunden getempert. Innerhalb von 48 Stunden wurden die Proben dann bis auf 40° C abgekühlt und vom Oberflächenfilm befreit. Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde wie bei den anderen Templaten durchgeführt.

6.1.3 PPX-Templatmodifizierung Proben

Aus den unter 3.3. genannten Gründen erfolgte die präparative Darstellung der Templatbeschichtungen mit PPX nach dem Gorham-Verfahren. Hierfür stand eine kommerziell erhältliche Beschichtungsapparatur des Herstellers SCS (Special Coating Systems, USA) Modell Labcoater 1, PDS 2010 zur Verfügung. Die Darstellung und Beschichtung kann in die drei Teilprozesse Verdampfung (Sublimation), Pyrolyse und Abscheidung (Beschichtung) unterteilt werden, wie in Abbildung 6.1 dargestellt.

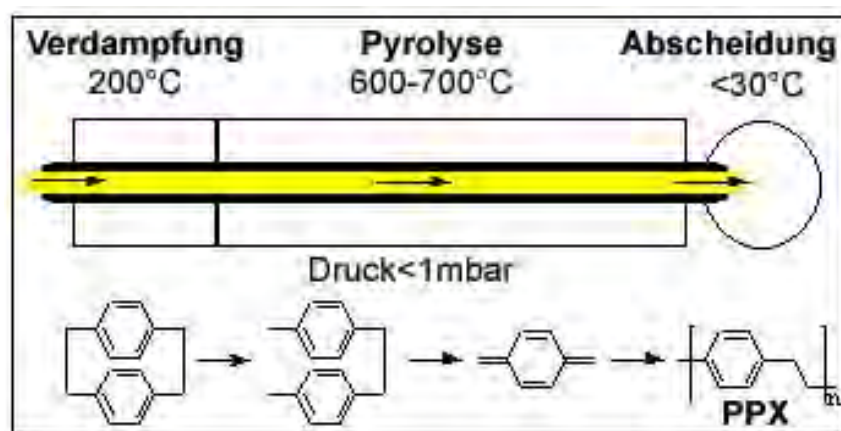


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der PPX Beschichtung, Prozess nach Gorham

Wie dargestellt, wurde das Paracyclophan bei 175° C sublimiert und wird in der Pyrolysekammer bei 650°C quantitativ in die reaktiven Monomere gespalten. In der Beschichtungskammer physisorbieren die reaktiven Monomere bei Raumtemperatur auf die positionierten Substrate sowie aller anderen exponierten Oberflächen. Die gesamte Apparatur wurde dabei vakuumiert und die Zuleitungen auf 140°C geheizt.

Zur Beschichtung wurden Aluminiumoxidtemplate mit 400 nm und 180 nm Porendurchmesser sowie einer Porentiefe von 100 µm bzw. 10 µm verwendet. Alle Template wurden vor der Beschichtung bei 230 ° C in einem Ofen für 2 Stunden unter Vakuum getrocknet. Danach wurden sie in die Beschichtungskammer gelegt. Bei jedem Beschichtungsprozess wurde ein Glasobjektträger dazugelegt, um später mittels des Oberflächenprofilometers die Schichtdicken der entstandenen PPX-Filme bestimmen zu können. Die eingewogene Menge PPX (bzw. Derivate) wurde in einem Aluminiumwägeschälchen in den Sublimationsofen platziert. Danach wurde vom Beschichtungsprozess her verfahren wie oben beschrieben. Die beschichteten Template wurden ohne weitere Behandlung zur Beschickung mit Polymer bzw. Flüssigkristall verwendet, die Objektträger zur Messung der Filmdicke mittels Oberflächenprofilometer herangezogen. Template mit einem Porendurchmesser von 180 nm wurden mit einem ca. 25 nm dicken PPX-n Film beschichtet, was einer Paracyclophaneinwaage von ca. 44 mg entspricht. Template mit Porendurchmessern von 400 nm wurden mit einem ca. 50 nm dicken PPX-n Film beschichtet, was einer Einwaage von ca. 85 mg Paracyclophan entspricht.

6.1.4 Probenpräparation für Neutronenstreuexperimente

Für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente (SANS) zur Bestimmung der Molekülkonformation von Polystyrol in zylindrischem Confinement wurden drei prinzipiell verschiedene Arten von Proben präpariert. Dafür standen drei verschiedene Polystyrol- bzw. deuterierte Polystyrolstandards mit ca. 38.000, 90.000 und 600.000 g/mol Molekulargewicht und jeweils einer sehr engen Polydispersität von deutlich unter 1.2 zur Verfügung, die von Polymer Standard Services (PSS) bzw. Polymer Source Inc. bezogen wurden.

Polymer	Mw	Mn	Polydispersität	Lieferant
H-Polystyrol	37.600	36500	1.03	PSS
	95.500	91000	1.05	Polymer Source Inc.
	319.000	305000	1.05	PSS
D-Polystyrol (D8)	39.600	37500	1.04	PSS
	100.300	92000	1.09	Polymer Source Inc.
	307.000	290000	1.06	PSS

Tabelle 1: Verwendete Polymerstandards H- und D-Polystyrole und deren Lieferanten

Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Polymeren wurden Blends des H-Polystyrols und D-Polystyrols mit (nahezu) gleichem Molekulargewicht hergestellt, um in der mit den Blends präparierten Probe einen intrinsischen Kontrast zwischen Protonen und Deuterium zu erzeugen. Hierfür wurden insgesamt drei Blends mit den jeweils zueinander passenden Molekulargewichten hergestellt. Die Polymere wurden im Verhältnis 1:1 bezogen auf die Stoffmenge im Blend gemischt, die Einwaage an D-Polystyrol also mit dem Faktor 0.933 multipliziert, um die notwendige Einwaage des H-Polystyrols zu erhalten. Beide Polymere wurden daraufhin in Dichlormethan gelöst, zu einer homogenen konzentrierten Lösung vermengt und in großem Überschuss an kaltem Methanol umgefällt. Die erhaltenen Blends wurden für 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet

Alle Proben, ausgenommen die Vergleichs-Volumenproben, wurden über das bereits beschriebene Wetting assisted templating (WASTE)-Verfahren präpariert. Als Template standen die in Kapitel 3.2 beschriebenen Aluminiumoxidtemplate zur Verfügung, mit einer Porentiefe von ca. 100 µm und einem Porendurchmesser von 35 nm und 180 nm. Die Probenpräparation erfolgte sowohl an der Philipps Universität Marburg im Arbeitskreis von Prof. Wendorff, als auch am Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik in Halle in der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Steinhart. Das Benetzen mit Polystyrol erfolgte bei 200 °C unter Argongegenstrom, die Proben wurden 10 Minuten bei 200° C getempert und daraufhin kontrolliert innerhalb von 4 Stunden auf 40 °C mit einer Abkühlrate von 40 °C/h abgekühlt.

Der beim Benetzen zwangsläufig nach dem Abkühlen entstandene Oberflächenfilm wurde zunächst durch mechanische Reinigung mit einem Skalpell grob entfernt. Um

sicher zu gehen, wurden alle Template zusätzlich unter Anwendung eines Plasmaätzers von Resten des Oberflächenfilms gereinigt. Kontrollen mittels SEM-Untersuchung zeigten ein vollständiges Entfernen des Oberflächenfilms durch eine 8 minütige Sauerstoffplasmaätzung bei 0.9 mbar Sauerstoff und 100 W Leistung. Dieser Prozedur wurden alle Template unterworfen. Dazu wurde ein Plasmaätzer vom Typ Tepla 100 mit einem Technics 100E Plasmaprozessor am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle verwendet.

6.1.4.1 Nanoröhrchen – Pulverproben

Es wurden insgesamt zwei Pulverproben aus Polystyrol Nanoröhrchen hergestellt. Hierfür wurden Polystyrol und der 1:1 Blend aus Polystyrol und deuteriertem Polystyrol mit jeweils ca. 90.000 g/mol Molekulargewicht verwendet. Das Benetzen der verwendeten Aluminiumoxidtemplate mit einem Porendurchmesser von 180 nm und einer Porentiefe von 100 µm erfolgte wie oben beschrieben. Es wurden jeweils 16 Template für die Probe aus Blend-Nanoröhrchen und die Probe aus H-Polystyrol verwendet. Die Template wurden dem oben beschriebenen Temperprogramm unterworfen, die Behandlung mittels Plasmaätzer erfolgte ebenfalls analog dem Beschriebenen. Die Template wurden in etwa 1 cm lange und wenige Millimeter breite Stück geschnitten und in 20%iger Natriumhydroxidlösung getaucht um das Aluminium und Aluminiumoxid wegzuzüßen und die Polystyrolnanoröhrchen freizulegen. Nach etwa 50 Min wurde mit dest. Wasser verdünnt und immer wieder abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert, wieder verdünnt und wieder abpipettiert bis die überstehende Lösung neutral gewaschen war (etwa 8 Verdünnungs-Zentrifugations Zyklen). Das ist erforderlich, um die Bildung schwer löslicher Aluminiumsalze zu vermeiden, die später bei den Strukturuntersuchungen stören könnten. Die freigelegten Polystyrolnanoröhrchen wurden daraufhin mehrfach mit Methanol gewaschen (ebenfalls mit Zentrifugation) und schließlich bis zum späteren Gebrauch in Methanol aufbewahrt. Es konnten nach Sammeln aller Portionen getrennt nach Blendproben und rein protonierter Polystyrolproben zwei Proben bestehend aus jeweils 80 mg Nanoröhrchen in Form eines farblosen Pulvers gewonnen werden. Für die Messungen wurden die Nanoröhrchensuspensionen jeweils auf runde Quarzgläser (mit 2 mm Spacerscheiben versehen) getropft, das Methanol verdampft und ein weiteres rundes Quarzglas aufgelegt. Die Probe wurde dann in einem speziellen Aluminiumprobenhalter eingespannt.

6.1.4.2 Templatproben

Für die Messung an orientierten Polystyrolnanoröhrchen im Templat zur Untersuchung anisotroper Molekülkonformationen wurden wie zuvor beschrieben Aluminiumoxidtemplete mit 180 nm und 35 nm Porendurchmesser verwendet und jeweils mit den drei zur Verfügung stehenden protonierten Polystyrolen und den entsprechenden 1:1 Blends unter den gleichen Bedingungen wie zuvor benetzt. Die Template wurden ebenfalls im Plasmaätzer vom Oberflächenfilm gereinigt und danach mit einer Hebelschere in schmale Streifen von 1 cm Länge und maximal 5 mm Breite geschnitten. Diese Streifen wurden in eine gekühlte Lösung von 6.8g CuCl_2 in 200 ml dest. Wasser und 200 ml Salzsäure getaucht, um das überstehende Aluminium selektiv wegzuzüßen. Nach vollständigem Wegzügen (sichtbar am Ausbleiben der beim Prozess gebildeten Wasserstoffbläschen) wurden die Templatstücke vorsichtig mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Die Stücke wurden dann so für die Messungen im Templat in Form von Aufsicht- und Seitenansicht-Messungen eingesetzt.

6.1.4.3 Bulk-Proben

Die Vergleichs-Volumenproben der verwendeten Polystyrole wurden durch Aufschmelzen des betreffenden Polymers auf einem runden Quarzglas mit aufgelegtem Spacerring hergestellt. Dafür wurde das Glas mit dem Polymer auf einer Heizplatte mit Vakuumblock erhitzt und durch Einwirken von Vakuum und anschließendem Verschmieren in mehreren Zyklen von eingeschlossenen Luftbläschen befreit. Danach wurde auf den Spacerring ein zweites rundes Quarzglas gelegt und fest angedrückt. Somit erhielt man Volumenproben mit ca. 20 mm Durchmesser und einer Dicke von etwa 1 mm.

6.2 Weitwinkelröntgenbeugung (WAXS) an Templaten

Die flüssigkristallinen Nanodrähte aus Ada-PBT bzw. den dotierten Systemen wurden über Schmelzbenetzung von porösen Aluminiumoxidtemplaten wie unter 6.1 beschrieben präpariert. Eine für die Untersuchung sowohl der Morphologie der Nanostrukturen auf Basis des kolumnar-diskotischen Ada-PBTs, als auch der Orientierung der flüssigkristallinen Kolumnen in den Systemen geeignete Methode ist die Röntgenbeugung. Die resultierenden Nanodrähte wurden hierzu direkt nach der Präparation in den Templatstrukturen vermessen, was den Vorteil hatte, dass deren einheitliche Ausrichtung gewährleistet war. Die Längsachsen der Röhren waren dabei parallel zur durch Primärstrahl und gestreutem Strahl definierten Ebene, während die Templatober- bzw. Unterseiten senkrecht zu dieser angeordnet waren. Da trotz sorgfältigen Abkratzens des benetzenden Materials von der Oberfläche der Template mittels eines Skalpell nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil dieser Schicht auf der Oberfläche verbleibt, wurden die Messungen von der Rückseite der nanoporösen Aluminiumoxidmembranen durchgeführt. Hierzu wurde die Trägerschicht aus Aluminium selektiv weggeätzt, wonach nur die etwa 100 μm dicke Al_2O_3 -Membran selbst verblieb, deren freigelegte Unterseite im Anschluss vermessen werden konnte. Da die Aluminiumoxidmatrix amorph ist, sind lediglich die Reflexe der flüssigkristallinen Ada-PBT-Phasen zu erwarten. Aus den auftretenden Reflexen lassen sich über dieses Verfahren direkt Rückschlüsse auf die Struktur des flüssigkristallinen Materials und die Orientierung der Kolumnen (Textur) gewinnen. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 6.2 dargestellt. Darüber hinaus lässt sich mit sogenannten Ψ -scans (ebenfalls in Abb. 6.2 eingezeichnet), Verkippung der Probe um Ψ - Achse bei fixiertem Winkel $\Theta/2\Theta$, der Ordnungsgrad innerhalb der jeweiligen Textur in den Poren bestimmen.

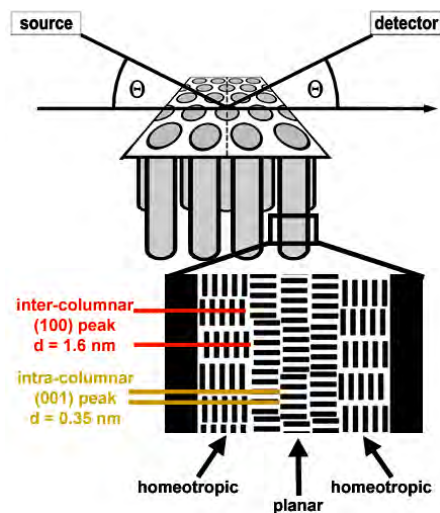


Abb.6.2: Röntgenbeugung an Aluminiumoxidtemplaten: 2Θ -scans und Ψ -scans

Aus den Reflexen lassen sich durch eine genauere Analyse der Reflexform Informationen gewinnen: Nach Scherrer [1] kann aus der Halbwertsbreite (fwhm) eines Reflexes auf die Korrelationslänge bzw. Kristallitgröße geschlossen werden. Die Korrelationslänge L berechnet sich über die Scherrer-Gleichung wie folgt:

$$L = (0.9 * \lambda) / \text{fwhm} \cos(2\theta) \quad \text{Gl.6.1}$$

Fwhm = Halbwertsbreite (full width at half maximum)
 λ = verwendete Wellenlänge
 2θ = Streuwinkel
 L = Korrelationslänge

Für die Messungen im Templat stand am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik ein Halle in der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Steinhart ein Philipps X'pert MRD Diffraktometer (Cu $K\alpha$) zur Verfügung mit dem auch die beschriebenen Ψ -winkelabhängigen Messungen durchgeführt werden konnten. Alle Messungen wurden in Reflektion durchgeführt. Die Volumenproben (Filme) wurden präpariert und getempert. Anschließend wurden sie mit doppelseitigem Klebeband auf einem Aluminiumträger fixiert und im Goniometer befestigt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem *Siemens* D5000 Goniometer mit nickelgefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (1.5404 Å) bei Raumtemperatur durchgeführt.

6.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC), nach DIN 53765 [2] als „Dynamische Differenzkalorimetrie“ bezeichnet, handelt es sich um ein thermoanalytisches Verfahren. Dabei wird die Differenz der Wärmeströme zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe (Referenz) als Funktion der Temperatur aufgezeichnet, während die Probe einem kontrolliertem Temperatur-Programm unterworfen wird [3]. Der Aufbau des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wärmestrom-DSC (engl. heat-flux DSC) des Typs ADSC 821^e der Firma *METTLER-TOLEDO* ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

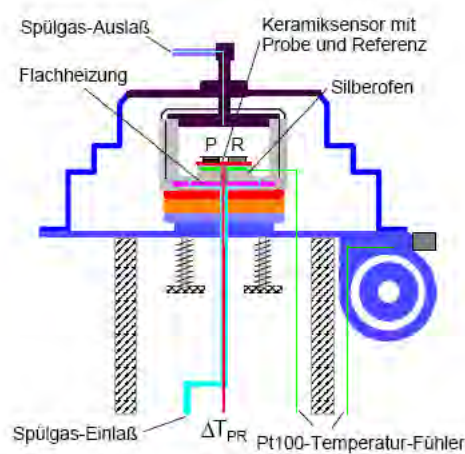


Abb. 6.3: Dynamisches Differenz-Wärmestromkalorimeter, schematischer Aufbau [4]

Deutlich wird an Hand von Abbildung 6.3, dass Referenz und Probe sich in einem Ofenraum befinden, es wird um die Probe herum geheizt. Die Messung der Temperatur erfolgt durch einzelne Thermoelemente, die um die Probe angeordnet sind. Dadurch fließt die Wärme hauptsächlich durch diese Thermoelemente und wird nicht undefiniert an die Umgebung abgegeben, was eine hohe Empfindlichkeit ermöglicht. Wenn nicht anders angegeben, wurden Heiz- bzw. Kühlraten von 10 K/min verwendet. Die Untersuchungen der Standardproben erfolgten mit Substanzmengen von 2 bis 8 mg in 40 µl-Aluminiumtiegel; als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Zur Auswertung werden jeweils der 2. Heiz- und der 1. Kühlvorgang herangezogen, soweit nicht anders beschrieben.

Differentialkalorimetrische Untersuchungen wurden zur Analyse des Phasenverhaltens durchgeführt. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Greiner an der Philipps-Universität-Marburg an einem Wärmestrom-DSC-Gerät der Firma *Mettler*, Modell ADSC 821^e durchgeführt. Die Methodenentwicklung für DSC-Messungen an den hier verwendeten Aluminiumoxidtemplaten ist unter 5.1 genauer beschrieben.

6.4 Analytikmethoden und Chemikalien

6.4.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die durchgeführten GPC-Messungen zur Ermittlung der Molmassenverteilung wurden an der Philipps-Universität-Marburg in der Arbeitsgruppe Prof. A. Greiner und in der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie I (Prof. H. W. Schmidt) an der Universität Bayreuth durchgeführt. Gemessen wurde zum einen in THF mit Polystyrol- und Polybutadienstandards, zum anderen in NMP mit Polystyrolstandards. Detektiert wurde über UV-Absorption und Änderung des Brechungsindex.

6.4.2 Optische Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung der Proben auf flüssigkristalline Eigenschaften wurden diese polarisationsmikroskopisch betrachtet. Durch optische Polarisationsmikroskopie können Proben hinsichtlich ihrer doppelbrechenden Eigenschaften untersucht werden. Mesophasen zeichnen sich aufgrund ihrer anisotropen optischen Eigenschaften durch Farbeffekte und spezifische Texturen aus. Anhand der Texturen können in einigen Fällen die vorliegenden Mesophasen identifiziert werden. Dazu wird die Probe zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren positioniert und per Orthoskopie oder Konoskopie betrachtet. Zur Untersuchung wurden wenige Milligramm der Substanz zwischen Objektträger und Deckglas gebracht und unter Verwendung eines Heiztisches der Firma *Mettler*, Modell FP 802, orthoskopisch mikroskopiert. Als Mikroskop wurde ein *Leitz* Laborlux 12PolS mit adaptierter Digitalkamera *Nikon Coolpix 995* eingesetzt.

6.4.3 Oberflächenprofilanalyse

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte mit dem Oberflächenprofilometer DEKTAK₃ST der Firma Veeco Instruments. Für die Schichtdickenbestimmung der PPX-Filme wurde bei jedem Beschichtungsprozess ein Glasobjektträger in die Beschichtungskammer gelegt. Der auf dem Objektträger abgeschiedene Film musste zur Filmdickenbestimmung zunächst mit einem Skalpell angeschnitten werden. Pro Objektträger wurden drei Schnitte gemacht. Daraufhin wurde die Oberfläche des Films mit einer Diamantnadel (Spitzenradius 1 µm) und einem Aufgewicht von 2 mg abgefahren. Das aufgezeichnete Profil wurde am Computer vermessen und die Schichtdicke bestimmt.

6.4.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die meisten Kernresonanzspektren wurden in der zentralen NMR-Analytikabteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität-Marburg aufgenommen. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um *Bruker AVANCE 300*, mit denen sämtliche 300 MHz ^1H - und 75 MHz ^{13}C -Messungen durchgeführt wurden.

Die 250 MHz ^1H -NMR-Kernresonanzspektren der Polymere mit Ausnahme von **BP-PBT** wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. W. Schmidt an der Universität Bayreuth an einem *Bruker AC 250* Spektrometer aufgenommen. Die zu vermessenden Substanzen wurden in Chloroform-D1 der Firma *Deutero GmbH* (Deuterierungsgrad 99.8%) und DMSO-D6 der Firma *Carl Roth GmbH* (Deuterierungsgrad 99.8%) gelöst.

6.4.5 Massenspektroskopie (MS)

Sämtliche Massenspektren wurden in der Massenspektroskopieabteilung der zentralen Analytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um ein Massenspektrometer Typ CH 7 der Firma *Varian* zur Elektronenstoßionisation bei 70 eV, sowie um ein Massenspektrometer Typ LTQ FT der Firma *Finnigan* zur Elektronensprayionisation.

6.4.6 Chemikalien

Es wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel der Klassifizierung „zur Synthese“ bzw. „p.a.“ ohne weitere Aufbereitung verwendet, sofern nicht anders angegeben. Bei den Synthesestufen unter Argonatmosphäre wurden entsprechend trockene und entgaste Lösungsmittel und Reagenzien eingesetzt. Styrol, Eisen(III)chlorid, Triphenylphosphin, 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), Kupfer(I)bromid, Anisol und Benzylbromid wurden vom AK Greiner bereitgestellt und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. AIBN wurde aus Ethanol umkristallisiert. 4-*tert*-Butoxystyrol wurde durch Vakuumdestillation ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet und vom Inhibitor befreit (Sdp. 24-25 °C).

Die zur Säulenchromatographie und zum Umkristallisieren eingesetzten Lösungsmittel stammten aus dem zentralen Chemikalienlager der Universität Marburg und wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck destilliert.

6.4.7 Flashchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) der Firma *Merck* verwendet. Die Elution erfolgte bei Raumtemperatur unter Verwendung eines leichten Überdrucks (Handblasebalg). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

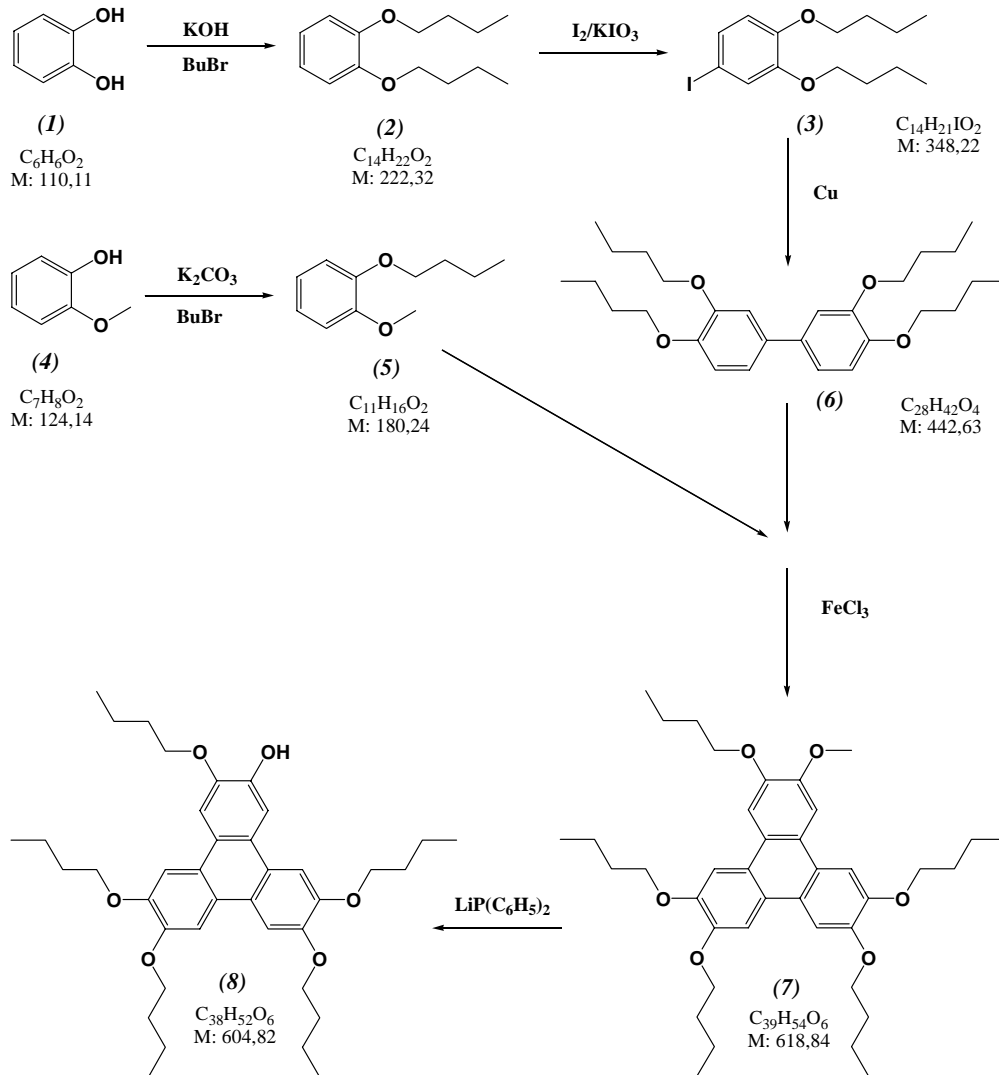
6.4.8 Dünnschichtchromatographie (DC)

Verwendet wurden Aluminium-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F_{254} der Firma *Merck*. Die Detektion der Substanzflecken erfolgte durch Fluoreszenzauslöschung unter UV-Licht ($\lambda=254\text{ nm}$).

6.5 Synthesen

6.5.1 Synthese der Diskoten

6.5.1.1 Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-Penta(1-Butoxy)triphenylen



Synthese von 1,2-Di-Butyloxybenzol (2)

[5]

1 Äq. 1,2-Dihydroxybenzol (**1**) (100g), 2,2 Äq. 1-Brombutan (274.31g) wurden in 400 ml Ethanol gelöst und die Lösung entgast. Zur entgasten Lösung wurde im Argongegenstrom eine Lösung von 2,2 eq. Kaliumhydroxid in 60 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch für 5-6 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde 200 ml dest. Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde daraufhin viermal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen mit 50 ml 10%ige

Natriumhydroxidlösung gewaschen (Phenol und Katechol können nächsten Reaktionsschritt - Stufe 2 - inhibieren, falls enthalten, färben sie Natriumhydroxidlösung grün bis schwarz), über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nicht umgesetztes 1-Brombutan wurde im Hochvakuum abkondensiert. Zurück blieb Rohprodukt in Form eines gelben bis orangenen Öls, welches über fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt wurde (Produktabnahme bei 82-90° C / 2×10^{-2} mbar). Es wurden 153.76 g Produkt (2) in Form eines klaren farblosen Öles erhalten, was einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 6.93$ (s, 4H), 4.02 (t, 2H, $^3\text{J} = 6.6$ Hz), 1.83 (m, 4H), 1.53 (sex, 4H), 1.00 (t, 6H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 149.4, 121.0, 114.4, 69.1, 31.4, 19.2, 13.8$

Synthese von 1,2-Dibutyloxy-4-iodbenzol (3)

[6]

Zu einem Zweiphasengemisch von 1 eq. 1,2-Dibutyloxybenzol 2 (90.00 g) in 200 ml Eisessig, 70 ml dest. Wasser und 3 ml konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren 0.5 eq. Iod zugegeben (53.30 g) und das Reaktionsgemisch auf ca. 40° C erhitzt. Anschließend wurden insgesamt 0.25 eq. Iodsäure (16.58 g) in fünf gleichen Portionen innerhalb von 2 h zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde durch DC verfolgt und war nach etwa 4-5h beendet, im DC konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nach Abkühlen wurden 150 ml dest. Wasser und 250 ml Diethylether zugegeben, extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wäßrige Phase wurde insgesamt zweimal mit 100 ml bzw. 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organische Phasen daraufhin mit 100 ml, danach mit 50 ml 10%iger Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen, bis die Lösung iodfrei war. Die Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und Lösungsmittel sowie ein möglichst großer Teil der Essigsäure am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in 200 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit jeweils 50 ml Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen. Nach nochmaligem Trocknen über Natriumsulfat, Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 126.5 g Rohprodukt in Form eines braunen öligen Feststoffs erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Nach Trocknen erhielt

man 111.43 g des Produkts **3** in Form eines leicht gelb-orangen Öls in 80 % Ausbeute der Theorie. Bei Lagerung des Produkts im Kühlschrank bilden sich hellgelbe Kristalle.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 7.17$ (dd, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 2.0$ Hz), 7.14 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 6.60 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 3.95 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz), 1.76 (m, 4H), 1.46 (m, 4H), 0.97 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz), 0.96 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 150.3, 149.4, 129.9, 123.0, 116.0, 82.6, 69.2, 31.3, 19.2, 13.8$

Synthese von 3,4,3',4'-Tetrabutylloxypbiphenyl (6)

[7]

In einem gut aufgeheizten Stickstoffkolben wurden 1 Äquivalent (60.00 g) 1-Jod-3,4-Dibutoxybenzol **3** zusammen mit 5.2 Äquivalenten Kupferpulver (56.94 g) bei starkem Rühren unter Argon 2.5 Stunden auf 230°C in einem Ölbad erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt, damit ein „Verbacken“ der Reaktionsmischung vermieden werden konnte. Danach wurde die Lösung extrahiert bzw. abdekantiert und über einen mit Kieselgel präparierten Büchnertrichter abgesaugt. Dabei sollten Reaktionsgefäße und Trichter sorgfältig nachgewaschen werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde 45.9 g des Produkts **6** in Form eines leicht braunen bis farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 82% entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 7.06$ (s, 2H,), 7.05 (d, 2H, überlagert), 6.92 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 4.06 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz), 4.02 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz), 1.81 (m, 8H), 1.51 (sex, 8H, $^3J = 7.4$ Hz), 0.98 (t, 12H, $^3J = 7.3$ Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

$\delta(\text{ppm}) = 149.3, 148.5, 134.4, 119.3, 114.2, 113.2, 69.3, 69.2, 31.5, 31.4, 19.2, 13.9$

Synthese von 2-Butyloxylanisol (5)

1 Äq. Methoxyphenol **4** (71 ml) und 1.01 Äq. 1-Brombutan (70.2 ml) wurden in 350 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1.7 Äq. Kaliumcarbonat (150 g) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde solange dest. Wasser zugegeben, bis der entstandene Niederschlag aus Kaliumbromid vollständig gelöst war und die homogene Lösung fünfmal mit jeweils 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Vom erhaltenen

Zweiphasengemisch wurde die Phase höherer Dichte (1-Brombutan) im Hochvakuum abkondensiert und das erhaltene hellbraune Rohprodukt fraktioniert destilliert (Produktabnahme bei 70°- 75°C / 1 mbar). Man erhält ca. 0.6 mol des Produkts **5** (106 g) in Form eines schwach gelben Öls in 91 % Ausbeute.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 6.90 (s, 4H), 4.02 (t, 2H, ³J = 6.8 Hz), 3.86 (s, 3H), 1.84 (quin, 2H, ³J = 7.2 Hz), 1.51 (sex, 2H, 3J = 7.5 Hz), 0.98 (t, 3H, ³J = 7.4 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 149.5, 148.6, 120.8, 120.7, 113.2, 111.9, 68.6, 55.9, 31.2, 19.1, 13.7

Synthese von 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen (7**) [8]**

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 1 Äq. 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl **6** (33.3 g) und 2.3 Äq. 2-Butyloxyanisol **5** (37.8 g in 400 ml Dichlormethan) wurden schnell 1.1 ml konz. Schwefelsäure und 10 Äq. Eisen(III)chlorid (148.5 g) hinzugegeben. Die Reaktion wurde anfangs weiter im Eisbad gekühlt, später für ca. 2 ½ h refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1 l Methanol eingegossen und über Nacht im Kühlschrank gekühlt. Der dabei entstandene grüne sehr voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit kaltem Methanol nachgewaschen, was nach Trocknen zum grauen Rohprodukt führte. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst, unlöslicher Rückstand über Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt ein schwach fliederfarbendes Produkt, das mittels Säulenchromatographie (1:5 Dichlormethan/Petrolether als Laufmittel) gereinigt wurde. Man erhielt 33.4 g des Produkts **7** in Form eines schwach gelben Feststoffs, entsprechend einer Ausbeute von 67 %.

Folgend aufgeführt sind Variationen des oben beschriebenen Ansatzes, die zwecks Reaktionsoptimierung durchgeführt worden sind, die Ergebnisse sind unter 4.1 diskutiert:

Synthese bei 0°C

1 Äq. 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl (2.37 g) wurden in 50 mL Dichlormethan gelöst und 3.33 Äq Eisen(III)chlorid (2.94 g) hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt, mit 0.1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Rühren 1.04 g 2-Butyloxyanisol (1.08 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch 3 Stunden unter Eiskühlung gerührt. Danach wurden weitere 1.72 g Eisen(III)chlorid

(1.95 Äq.) und 1.11 g 2-Butyloxyanisol (1.15 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 90 min. bei 0°C gerührt, in 400 ml eisgekühltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das grünliche Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und so lange mit Pentan gewaschen, bis sich das Pentan nicht mehr verfärbte. Die entstandene Lösung wurde anschließend wieder eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.1 g Produkt in Form eines grün-weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 33% erhalten.

Synthese mit langer Reaktionszeit

2.0 g 3,4,3'4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 1.16 g Eisen(III)chlorid (1.55 Äq.) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt und mit 0.1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Unter Rühren wurden 0.988 g 2-Butyloxyanisol (1.2 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in 400 ml eisgekühltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das violette Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und so lange mit Pentan gewaschen, bis sich das Pentan nicht mehr verfärbte. Die entstandene Lösung wurde anschließend wieder eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.08 g Produkt in Form eines leicht violetten Pulvers mit einer Ausbeute von 38% erhalten.

Synthese mit sehr langer Reaktionszeit

2.29 g 3,4,3'4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 2.705 g Eisen(III)chlorid (3.17 Äq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt, mit 0.1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Rühren 1.48 g 2-Butyloxyanisol (1.59 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur im Wasserbad 60 Stunden gerührt, danach in 400 ml eisgekühltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das violette Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und mit viel Pentan gewaschen. Die entstandene Lösung wurde anschließend wieder eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.8 g (1,26 mmol) Produkt in Form eines violetten Pulvers erhalten mit einer Ausbeute von 24% erhalten.

Synthese mit zweimaliger Zugabe von 2-Butyloxyanisol

1.97 g 3,4,3',4'-Tetrabutylbiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 3.81 g Eisen(III)chlorid (5.25 Äq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt und 0.936 g 2-Butyloxyanisol (1.18 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 0°C gerührt und dann 0.61 g 2-Butyloxyanisol (0.77 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei 0°C gerührt und anschließend 2 Stunden refluxiert. Nachdem es sich abgekühlt hatte, wurde es in 400 ml 0°C kaltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das leicht violette Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und so lange mit Pentan gewaschen, bis sich das Pentan nicht mehr verfärbte. Die entstandene Lösung wurde anschließend wieder eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.89 g Produkt in Form eines sehr leicht violetten fast weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 69% erhalten.

Synthese mit zweimaliger Zugabe von 2-Butyloxyanisol mit H₂SO₄

2.01 g 3,4,3',4'-Tetrabutylbiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 4.01 g Eisen(III)chlorid (5.35 Äq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt, 0.1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 0.97 g 2-Butyloxyanisol (1.19 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei 0°C gerührt, weitere 0.1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 0.54 g 2-Butyloxyanisol (0.66 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 0°C gerührt und 2 Stunden refluxiert. Nachdem es sich abgekühlt hatte, wurde es in 400 ml 0°C kaltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das leicht violette Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und so lange mit Pentan gewaschen, bis sich das Pentan nicht mehr verfärbte. Die entstandene Lösung wurde anschließend wieder eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.16 g Produkt in Form eines sehr leicht violetten Pulvers mit einer Ausbeute von 77% erhalten.

Synthese mit viermaliger Zugabe von 2-Butyloxyanisol

2.3 g 3,4,3',4'-Tetrabutylbiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 4.4 g Eisen(III)chlorid (5.14 Äq.) hinzugegeben. Zu dem Gemisch wurden mit einem Abstand

von einer Stunde 0.1 ml konzentrierte Schwefelsäure und die in der Tabelle aufgeführte Menge 2-Butyloxyanisol zugeben:

1.	0.65 g	0.7 Äq.	3.61 mmol
2.	0.5 g	0.53 Äq.	2.77 mmol
3.	0.41 g	0.44 Äq.	2.27 mmol
4.	0.24 g	0.26 Äq.	1.33 mmol

Das Reaktionsgemisch wurde während der ganzen Zeit refluxiert. Nach der letzten Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 2 Stunden refluxiert. Nachdem sich das Gemisch abgekühlt hatte wurde es in 400 ml 0°C kaltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurde. Das stark violette Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan gelöst, über Kieselgel abfiltriert und mit ca. 1 l Pentan gewaschen. Die entstandene immer noch stark violette Lösung wurde anschließend wieder eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,11 g Produkt in Form von stark violetten, leicht ölig schimmernden Blättchen mit einer Ausbeute von 34% erhalten.

Reaktion mit äquimolaren Mengen:

1.45 g 3.4.3'4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und 0.91 g Eisen(III)chlorid (1.02 Äq.) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde mit Eiswasser auf 0°C heruntergekühlt und 0.65 g 2-Butyloxyanisol (1.1 Äq.) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min. bei 0°C gerührt und anschließend 30 min. refluxiert. Die entstandene Lösung wurde in 100 mL eisgekühltes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tag wurden zu der Lösung 50 ml Wasser gegeben und die Lösung dreimal mit 100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen. Da das Produkt über die Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden konnte, wurde versucht das Produkt aus 200 ml Methanol umzukristallisieren. Es konnte jedoch kein Produkt gewonnen werden.

Synthese mit MoCl₅ als Oxidationsmittel

2.15 g 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 2.9 g Molybdän(V)chlorid (3.6 Äq.) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf 0°C heruntergekühlt. es wurden 0.1 ml konzentrierte Schwefelsäure und 1.02 g 2-Butyloxyanisol (1.16 Äq.) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei 0°C gerührt. Danach wurden 0.1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 0.59 g 2-Butyloxyanisol (0.67 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei 0°C gerührt und anschließend 2 Stunden refluxiert. Nachdem es sich abgekühlt hatte wurde es in 400 ml 0°C kaltes absolutes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das braun-schwarze Gemisch wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Das zurückbleibende schwarze Pulver wurde in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel abfiltriert. Das Kieselgel wurde mit viel Dichlormethan gewaschen und die Lösung eingengt. Der zurückbleibende braun-schwarze Rückstand wurde nicht weiter aufgearbeitet. Das Produkt konnte jedoch über die Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden.

Weitere Versuche mit MoCl₅ als Oxidationsmittel

Es wurden noch drei weitere Versuche mit MoCl₅ als Oxidationsmittel gemacht. Beim Ersten wurden die Reaktionspartner in nahezu äquimolarer Menge zugegeben, beim Zweiten wurde das Oxidationsmittel Katalysator im doppelten Überschuß und das 2-Butyloxyanisol in zwei Portionen zugegeben und beim Dritten wurden die Reaktionspartner wieder in nahezu äquimolaren Mengen zugegeben, aber das Reaktionsgemisch wurde zunächst bei -78°C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei allen drei Versuchen konnte zwar das in geringen Ausbeuten 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentabutylxytriphenylen synthetisiert, aber nicht isoliert werden.

Reaktion mit doppeltem Überschuss am Molybdän(V)chlorid:

1.74 g 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und 2.2 g Eisen(III)chlorid (2.7 Äq.) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde mit Eiswasser auf 0°C heruntergekühlt und 1.2 g 2-Butyloxyanisol (1.7 Äq.) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min. bei 0°C gerührt und anschließend weitere 0.39 g 2-Butyloxyanisol (0.36 Äq.) zugegeben. Nach 30 min. rühren bei 0°C wurde das Reaktionsgemisch noch 30 min. refluxiert. Die entstandene Lösung wurde in 200 ml eisgekühltes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am

nächsten Tag wurden zu der Lösung 50 ml Wasser gegeben und die Lösung dreimal mit 100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen. Da das Produkt über die Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden konnte wurde versucht das Produkt aus 100 ml Methanol auszukristallisieren. Es konnte jedoch kein Produkt gewonnen werden.

Reaktion bei -78°C mit äquimolaren Mengen:

1.11 g 3,4,3',4'-Tetrabutylxybiphenyl wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst und 0.91 g Eisen(III)chlorid (1.3 Äq.) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde mit Trockeneis auf -78°C heruntergekühlt und 0.54 g 2-Butylxyanisol (1.16 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur gebracht und dann in 100 ml eisgekühltes Methanol gegossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tag wurden zu der Lösung 50 ml Wasser gegeben und die Lösung dreimal mit 100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen. Da das Produkt über die Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden konnte wurde versucht das Produkt aus 200 ml Methanol auszukristallisieren. Es konnte jedoch kein Produkt gewonnen werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 7.84 - 7.80 (m, 6H), 4.30 - 4.22 (m, 10H), 4.10 (s, 3H), 2.00 - 1.89 (m, 10H), 1.67 - 1.55 (m, 10H), 1.06 (t, 15H, ³J=7.6 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 149.4, 149.1, 148.5, 123.7 - 123.4, 107.6, 106.6, 105.3, 69.5, 69.5, 69.2, 56.4, 31.5, 31.4, 30.8, 19.4, 13.9

Synthese von 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutylxytriphenylen (8) [9-10]

1.5 Äquivalente HPPH₂ (279.2 mg) wurden unter Ar-Schutzgasatmosphäre in 5 mL THF (abs.) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 1.5 Äq BuLi (1.6 M, 0.937 ml) zugetropft, wobei sich die Lösung tief rot färbte. Nach Erwärmen auf RT wurde 2-Methoxy-3,6,7,10,11-pentakis(butylxy)triphenylen **7** (625.82 mg, 1.0 Äq) zugegeben und die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem

Abkühlen wurden 20 ml Wasser (demin.) und 2.5 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben, wobei sich die Lösung von rot nach gelb verfärbte. Am Rotationsverdampfer wurde zunächst das THF unter reduziertem Druck entfernt und anschließend die wässrige Phase mit 3x10 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lsg. Gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt unter Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus Ethanol und anschließender Trocknung unter Vakuum erhielt man das Produkt **8** (0.61 g, quantitativ) in Form eines weißen Feststoffs.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 7.95 - 7.76 (m, 6H), 4.29 (t, 2H, ³J= 6.6 Hz), 4.25 - 4.18 (m, 8H), 1.92 (quin, 10H, ³J=6.8 Hz), 1.66-1.54 (m, 10H), 1.07 - 1.01 (m, 15H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ(ppm) = 149.4, 149.1, 148.5, 145.9, 145.3, 123.8 - 123.2, 107.6, 106.6, 104.6, 69.5, 69.5, 69.0, 68.9, 31.5, 31.4, 31.3, 19.4, 13.9, 13.8

Massenspektrometrie: M⁺ [EI-MS] = 603.8.

3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-(1-adamantanoyl-methanoat) Ada-PBT

Zu einer Lösung von 1 Äq. (2.5 g) 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen in 5 ml trockenem Pyridin wurden 1.2 Äq. (0.8 g) 1-Adamantansäurechlorid gelöst in 2 ml THF unter Argonatmosphäre zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe des Säurechlorids wurde 1 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 30 ml Diethylether versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit jeweils 20 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt zweimal in je 10 ml Ethanol umkristallisiert. So wurden nach dem Trocknen 2.4 g weißes Pulver erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 90% der Theorie.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

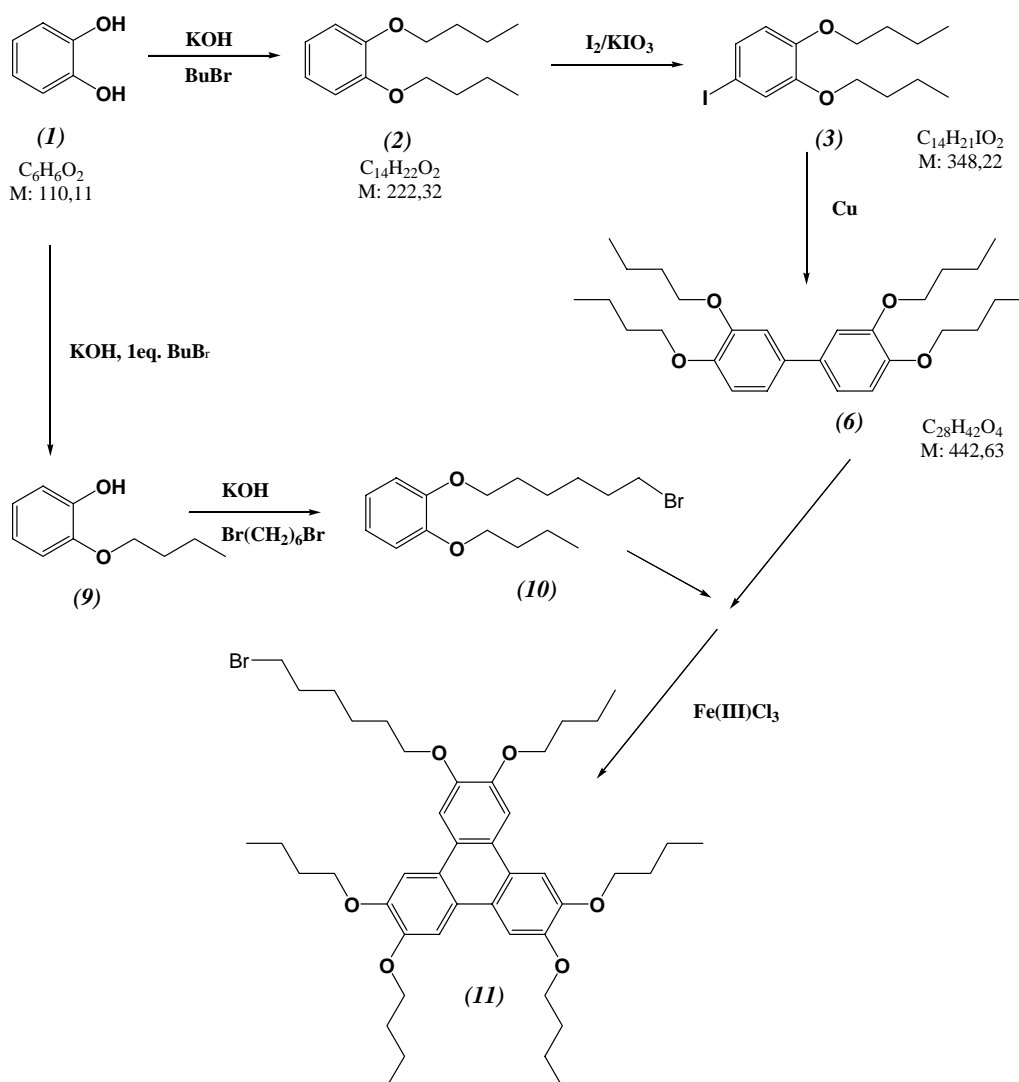
δ (ppm) = 8.03 (s, 1H), 7.84 - 7.75 (m, 5H), 4.23 (m, 11H), 2.16 (d, 10H), 2.58 (td, 15H), 1.58 (m, 10H), 1.06 - 1.02 (m, 15H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) = 149.7 - 148.8, 127.9 - 123.0, 116.6, 115.6, 108.1 - 106.0, 69.6 - 68.5, 38.9, 36.4, 31.3, 27.8, 19.2, 13.7

6.5.1.2 Synthese von 2-Bromohexyloxy-3,6,7,10,11-Penta(1-Butoxy)triphenylen (11)

a) Syntheschema



Synthese von 2-(6-Bromohexyloxy)-1-butoxybenzol (10) [11]

Es wurden 31.33 g (1 Äq.) Catechol **1** eingewogen und in 200 ml Ethanol gelöst. Dann wurde 1 Äq. (30.4 ml) Brombutan dazugegeben und die Lösung eine Stunde mit Argon gespült. Anschließend wurden 1.2 Äq. Kaliumhydroxid (17.56 g) gelöst in Ethanol zugegeben und unter Argonatmosphäre über Nacht refluxiert. DC-Kontrolle (CH_2Cl_2) zeigte drei Spots: Edukt ($R_f = 0.08$), Produkt ($R_f = 0.64$) und disubstituiertes Nebenprodukt ($R_f = 0.74$).

Die Reaktionslösung wurde mit 2.5 Äq (169.82 g) 1,6-Dibromhexan und 17.56 g (0.31 mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 75 ml Ethanol, versetzt und über Nacht refluxiert.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abdekantiert und der Kaliumbromidrückstand mehrmals mit Dichlormethan (DCM) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand in 400 ml DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde je dreimal mit dest. Wasser und 10%iger Kaliumhydroxidlösung gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden mit DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Die Destillatabnahme bei ca. 125 ° C (2x10⁻² mbar) ergab 34.1 g (37%) einer farblosen Flüssigkeit (**10**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 6.88 (s, 4H), 3.99 (2t überlagert, 4H), 3.41 (t, 2H, ³J = 6.8 Hz), 1.93 - 1.75 (m, 6H, 1.57 - 1.41 (m, 6H), 0.98 (t, 3H, ³J= 7.3 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)= 149.2, 149.0, 121.1, 120.9, 114.1, 113.9, 68.9, 68.8, 33.7, 32.7, 31.3, 29.1, 27.9, 25.2, 19.2, 13.7

Synthese von 2-(6-Bromo-hexyloxy)-3,6,7,10,11-pentabutoxy-triphenylen (11) [8]

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 1 Äq. 3,4,3',4'-Tetrabutylloxybiphenyl **6** (4.621 g) und 1.7 Äq. 6-Bromo-2-Hexyloxy-1-butoxybenzol (5.6620 g) in 75 ml Dichlormethan wurden im Argongegenstrom 8 Äq. Eisen(III)chlorid (14.5 g) und einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Die Reaktion wurde noch für etwa ½ Stunde weiter im Eisbad gekühlt, später für 3 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1 l Methanol gegossen und über Nacht im Gefrierfach gekühlt. Der dabei entstandene helle sehr voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit eiskaltem Methanol nachgewaschen, was nach Trocknen zum grauen bis leicht violetten Rohprodukt führte. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst, und über Kieselgel abfiltriert, das Lösungsmittel daraufhin am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt zunächst ein schwach fliederfarbenedes Produkt, das mittels Säulenchromatographie mit 4:3 Dichlormethan/Petrolether als Laufmittel gereinigt wurde. 5.2 g des Produktes wurden daraufhin in Form eines grauen Feststoffs, entsprechend einer Ausbeute von ca. 65 % der Theorie, erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

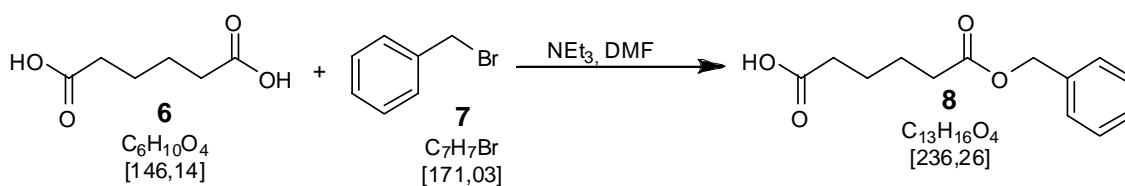
δ(ppm)= 7.83 (s, 6H), 4.24 (t, 12H, ³J=6.5 Hz), 3.45 (t, 2H, ³J=6.8 Hz), 2.00 - 1.86 (m, 14H), 1.70-1.52 (m, 14H), 1.05 (t, 15H, ³J=7.5 Hz)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 148.9, 148.8, 123.6, 123.5, 107.2, 107.0, 69.3, 69.2, 33.7, 32.7, 31.4, 29.2, 27.9, 25.4, 19.3, 14.0$

Massenspektrometrie: $\text{M}^+[\text{EI-MS}] = 767$

DSC: Schmelzpeak bei 60.4°C

6.5.2 Synthese des Mesogens für die polymeranaloge Umsetzung [12]**Synthese von Adipinsäuremonobenzylester**

Adipinsäure **6** (10.05 g, 1.0 Äq.) wurde zusammen mit Triethylamin (12.3 ml, 1.3 Äq.) in 34 ml DMF gelöst. Nach Zugabe von Benzylbromid **7** (10.56 ml, 1.3 Äq.) bei RT setzte nach einigen Minuten eine exotherme Reaktion ein und es war eine leichte Gelbfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Nach einer Reaktionszeit von 15 h wurde die Reaktion abgebrochen und das DMF am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml DCM und 30 ml 1M HCl aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 4x50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. und über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt in Form eines gelben Öls wurde säulenchromatographisch (Toluol/EE 2:1) gereinigt. Man erhielt das Produkt **8** (4.59 g, 28 %) in Form eines hellen Öls.

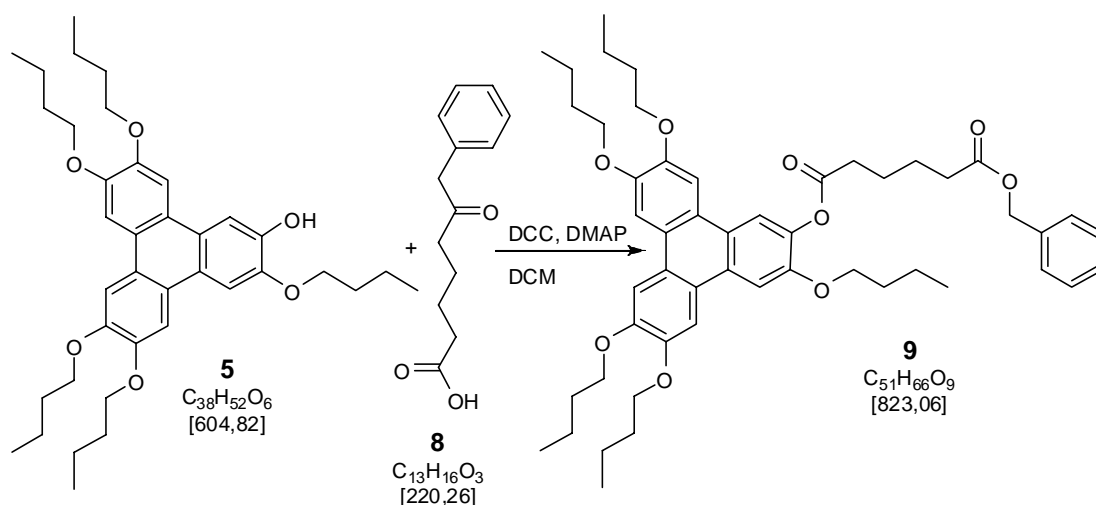
 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

$\delta(\text{ppm}) = 12.01$ (s, 1H), 7.39-7.28 (m, 5H), 5.07 (s, 2H), 2.35 (t, 2H, $^3J=6.5$ Hz), 2.20 (t, 2H, $^3J=6.4$ Hz), 1.60-1.44 (m, 4H)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

$\delta(\text{ppm}) = 174.1, 172.5, 136.2, 128.3, 127.8, 127.8, 65.2, 33.2, 33.1, 23.9, 23.8$

Synthese von Benzyl-3,6,7,10,11-pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-adipat [12]



2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentakis(butyloxy)triphenylen **5** (1.73 g, 1.0 Äq.) wurde mit DMAP (70.0 mg, 0.2 Äq.) und Adipinsäuremonobenzylester **8** (1.16 g, 1.7 Äq.) in 10 ml DCM gelöst und auf 0° C gekühlt. Anschließend wurde DCC (0.89 g, 1.5 Äq.) zugegeben und 10 min bei 0° C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde weitere 17 h gerührt. Der ausgefallene Harnstoff wurde abfiltriert und die Reaktionsmischung mit 30 ml 1M HCl versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 4x20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (DCM/EE 100:1, R_f= 0.2) erhielt man das Produkt **9** (1.94 g, 82 %) in Form eines hellen Feststoffs.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-D1)

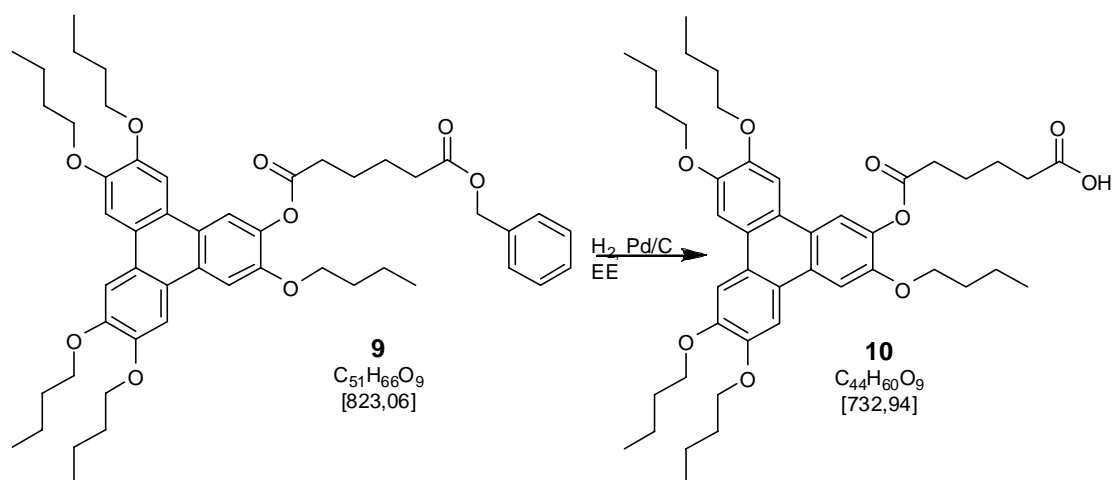
δ(ppm) = 8.06 (s, 1H), 7.85 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.38-7.32 (m, 5H, arom.-H), 5.16 (s, 2H), 4.28 – 4.19 (m, 10H), 2.71 (t, 2H, ³J=6.8 Hz), 2.49 (t, 2H, ³J=6.8 Hz), 2.00 – 1.81 (m, 14H), 1.68 – 1.49 (m, 10H), 1.08 -1.00 (m, 15H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃-D1)

δ(ppm) = 178.9, 171.5, 149.7, 149.3, 149.2, 148.9, 148.8, 139.6, 127.9, 124.6, 123.4, 123.2, 123.1, 123.0, 116.6, 108.0, 107.3, 107.0, 106.7, 105.9, 69.6, 69.5, 69.2, 69.0, 68.4, 33.7, 33.6, 31.5, 31.4, 31.3, 24.4, 24.2, 19.3, 19.2, 13.9

Massenspektrometrie: M + Na⁺ [ESI-MS] = 845.5.

Synthese von 3,6,7,10,11- Pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-adipat



Benzyl-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylen-2-yl-adipat **9** (1.94 g, 1.0 Äq.) wurde in 30 ml EE gelöst und im Ar-Gegenstrom mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle versetzt. Unter H_2 -Atmosphäre wurde für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die Feststoffe abfiltriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Man erhielt das Produkt **10** (1.63 g, 95 %) in Form eines weißen Feststoffs.

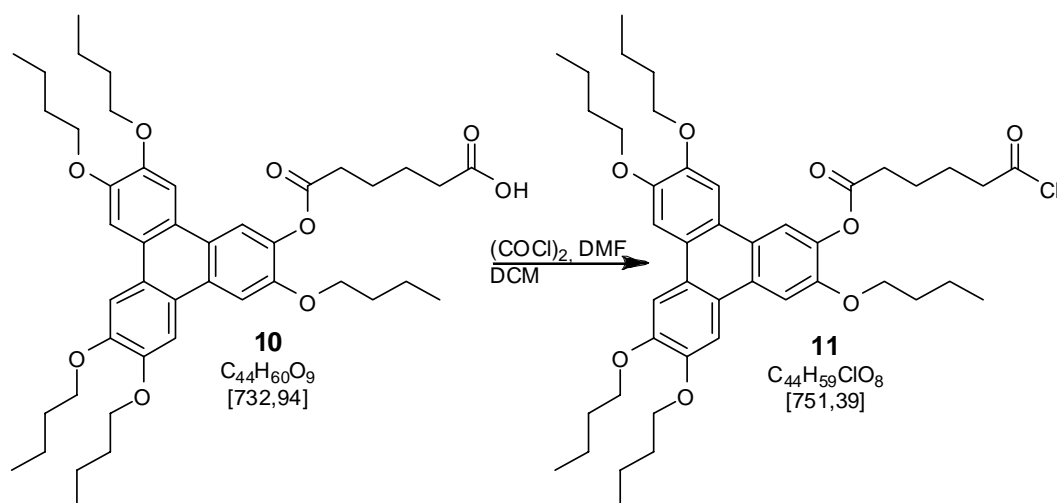
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$ -D1)

δ (ppm) = 10.75 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.74 (s, 1H), 4.27 – 4.19 (m, 10H), 2.72 (t, 2H, $^3J=6.7$ Hz), 2.49 (t, 2H, $^3J=6.7$ Hz), 1.97 – 1.85 (m, 14H), 1.69 – 1.53 (m, 10H), 1.09 – 1.02 (m, 15H)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$ -D1)

δ (ppm) = 178.9, 171.5, 149.7, 149.3, 149.2, 148.9, 148.8, 139.6, 127.9, 124.6, 123.4, 123.2, 123.1, 123.0, 116.6, 108.0, 107.3, 107.0, 106.7, 105.9, 69.6, 69.5, 69.2, 69.0, 68.4, 33.7, 33.6, 31.5, 31.4, 31.3, 24.4, 24.2, 19.3, 19.2, 13.9

Massenspektrometrie: M^+ [EI-MS] = 731.4.

3,6,7,10,11-Pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-6-chloro-6 oxohexanoat

3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-adipat **10** (9.783 g, 13.34 mmol, 1.0 eq) wurde unter Ar-Schutzgasatmosphäre in 60 mL DCM (abs.) gelöst und mit Oxalylchlorid (6.77 g, 4.51 mL, 53.39 mmol, 4.0 eq) und DMF (3 Tropfen) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h bei RT gerührt und anschließend für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde dann stark eingeeengt und anschließend mit 20 mL *n*-Hexan (abs.) und Oxalylchlorid (0.15 mg, 0.1 mL, 1.18 mmol) versetzt und für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden das Lösungsmittel sowie sämtliche flüchtige Bestandteile im HV entfernt. Man erhielt das Produkt **11** (10.06 mg, 13.34 mmol, quantitativ) in Form eines weißen Feststoffs.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-D1)

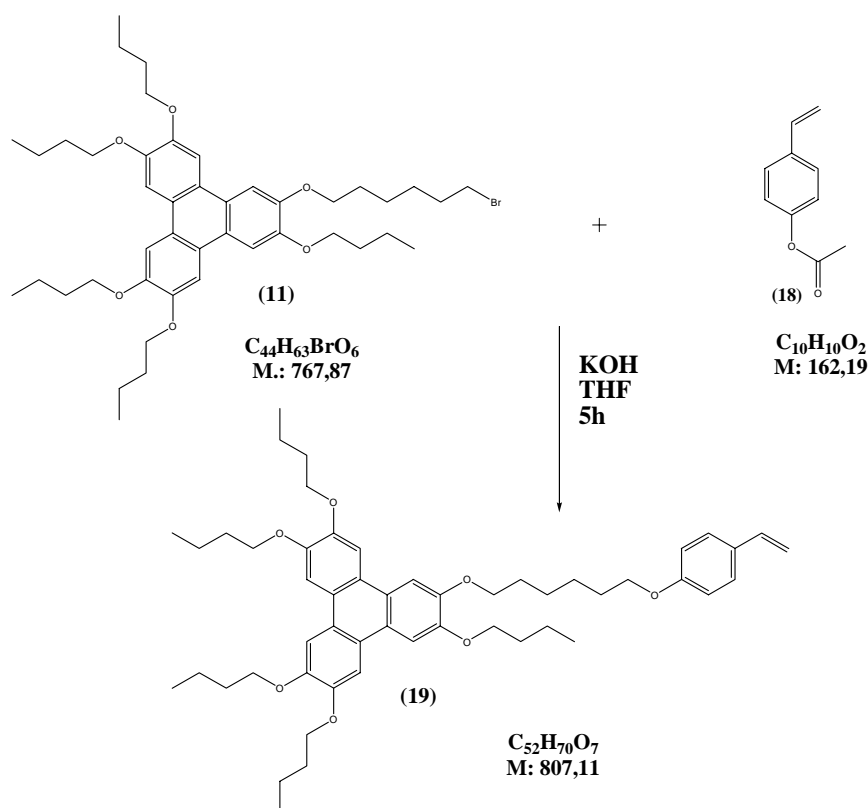
$\delta(\text{ppm}) = 8.04$ (s, 1H), 7.84 – 7.76 (m, 5H), 4.24 – 4.20 (m, 10H), 3.00 (t, 2H, $^3J=6.7$ Hz), 2.71 (t, 2H, $^3J=6.6$ Hz), 1.99 - 1.82 (m, 14H), 1.68 – 1.52 (m, 10H), 1.08 – 1.02 (m, 15H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃-D1)

$\delta(\text{ppm}) = 173.4, 171.1, 149.7, 149.3, 149.2, 148.9, 148.8, 139.6, 128.0, 124.7, 123.5, 123.4, 123.3, 123.1, 116.6, 108.1, 107.4, 107.0, 106.7, 106.0, 69.6, 69.5, 69.2, 69.0, 68.5, 46.8, 33.5, 31.5, 31.5, 31.4, 24.5, 23.8, 19.4, 13.9$

6.5.3 Synthese der diskotischen Monomere

2,3,6,7,10-Pentabutoxy-11-[6-(4-vinyl-phenoxy)-hexyloxy]-triphenylene (19) [13]



4.3 Äq Acetoxystyrol (2.327 g) und 7 Äq. (1.3 g) Kaliumhydroxid wurden in 35 ml trockenem und entgasten Ethanol und 5 ml trockenem und entgasten Tetrahydrofuran gelöst und unter Argon zunächst für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für weitere 2 Stunden refluxiert. Zum refluxierenden Gemisch wurde eine Lösung aus 1 Äq. (11) (2.559 g) in 10 ml Tetrahydrofuran zuge tropft und das Gemisch für weitere 10 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde es in 60 ml dest. Wasser gegossen und dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das leicht gelbe Rohprodukt (2.4 g) wurde in zwei Schritten säulenchromatographisch gereinigt (33x3cm Säule, erst reines Dichlormethan als Eluent, danach Dichlormethan:Pentan / 7:3). Reines Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs in 27 % Ausbeute (720 mg) erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

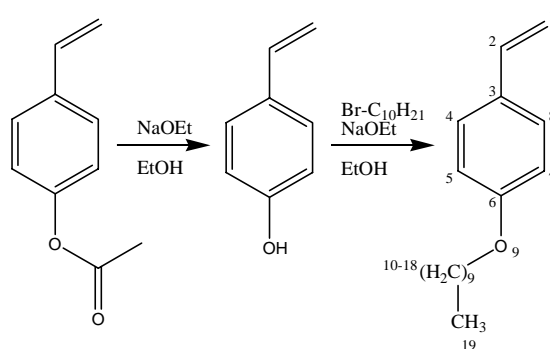
$\delta(\text{ppm}) = 7.86$ (s, 6H), 7.33 (d, 2H), 6.84 (d, 2H), 6.65 (dd, 1H), 5.60 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 4.26 (t, 12H), 3.98 (t, 2H), 2.00 - 1.85 (m, 15H), 1.67 - 1.58 (m, 14H), 1.06 (t, 15H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3)

$\delta(\text{ppm}) = 158.9, 149.0, 148.9, 136.2, 130.2, 127.3, 123.7, 123.6, 123.6, 114.4, 111.3, 107.4, 107.3, 107.2, 69.5, 69.4, 69.3, 67.8, 31.5, 29.4, 29.2, 26.0, 25.9, 19.2, 13.9$

Massenspektrometrie: $\text{M}^+[\text{EI-MS}] = 806$

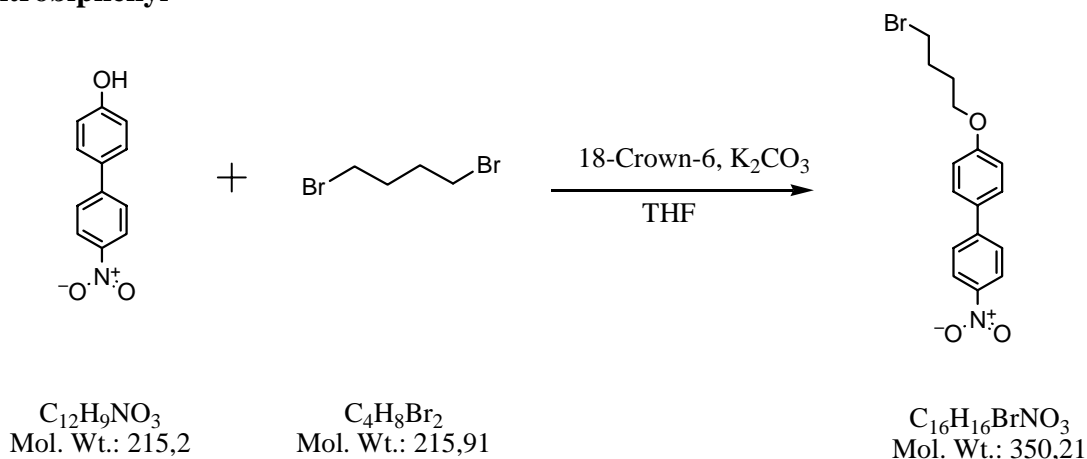
DSC: keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen, endothermer Schmelzpeak bei 46.2°C im Bereich von -50°C bis -10°C sehr breiter leicht endothermer Bereich auf.

6.5.3 Synthese Modellmonomere**6.5.3.1 Synthese von Decyloxystyrol****[13]**

Acetoxystyrol (1,07 g; 1 Äq) wurden in Ethanol (25 ml) gegeben und entgast. Dann wurde im Ar-Gegenstrom NaOEt (0,517 g, 1,15 Äq.) zugegeben und 1 h bei RT unter Ar-Schutzatmosphäre gerührt. Der vollständige Umsatz wurde durch DC-Kontrolle (Dichlormethan; SiO_2) bestätigt. Zu der gelblichen Lösung wurde Bromdecan (1,639 g; 1,12 Äq.) in Ethanol (15 ml) über einen Zeitraum von 0,5 h zugetropft. Anschließend wurde unter Rückfluss 15 h unter Ar-Schutzatmosphäre erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wurde der gelbe Rückstand mit ges. NaHCO_3 -Lsg. aufgenommen und drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO_4 (wasserfrei) getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Hexan wurde der weiße Feststoff durch Säulenchromatographie (SiO_2 : 500 g; $d = 7 \text{ cm}$; Pentan \rightarrow Dichlormethan) gereinigt. Man erhielt das Produkt in Form eines weißen Feststoffes in 70 %iger Ausbeute (1,5g).

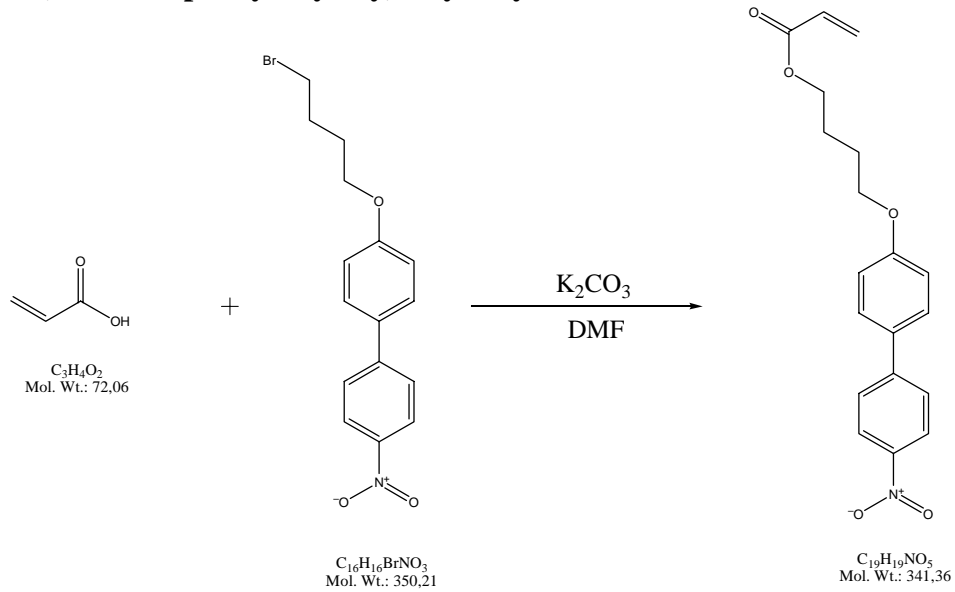
¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃):

δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, ³J=6.4Hz), 1.26 (m, 14 H), 1.67-1.88 (m, 2 H), 3.95 (t, 2H, ³J=6.5Hz), 5.10 (dd, 1H, ²J=1.0Hz, ³J=10.9Hz), 5.59 (dd, 1H, ²J=1.0Hz, ³J=17.6Hz), 6.66 (dd, 1H, ³J=10.9Hz, ³J=17.6Hz), 6.86 (d, 2H, ³J = 8.8Hz), 7.30 (d, 2H, ³J=8.6Hz).

6.5.4 Synthese kalamitischer Monomere**6.5.4.1 4-(4'-Nitrobiphenyl-4-yloxy)butylacrylat 4-(4-Bromobutoxy)-4'-nitrobiphenyl**

1 Äquivalent 4-Hydroxy-4'-nitrobiphenyl (4.99 g), 2.5 Äquivalente 1,4-Dibrombutan (8.50 ml) und 2.5 Äquivalente Kaliumcarbonat wurden in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in 50 ml THF gelöst bzw. suspendiert. Eine katalytische Menge (ca. 5 Tropfen) des Phasentransferkatalysators 18-Krone-6-ether wurden dem Gemisch zugesetzt und bis zum Rückfluss erhitzt. Nach 30 Minuten änderte das Reaktionsgemisch die Farbe von anfänglich hellrot in dunkelbraun, weitere 6 Stunden später in dunkelrot, nach weiteren 20 Stunden über orangerot in gelb. Nach 30 Stunden konnte kein 4-Hydroxy-4'-nitrobiphenyl im DC mehr nachgewiesen werden. Der Feststoff wurde abfiltriert, der organischen Phase dest. Wasser zugesetzt und dreimal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 1 molarer wässriger Salzsäure und mit 1 molarer wässriger Natriumhydroxidlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene gelbe Rohprodukt wurde zweimal in Ethanol umkristallisiert, wonach 6.4 g des reinen Produkts in Form eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten wurden, entsprechend einer Ausbeute von 80% bezogen auf das eingesetzte 4-Hydroxy-4'-nitrobiphenyl.

4-(4'-Nitrobiphenyl-4-yloxy)butylacrylat



Zwei Äquivalente Acrylsäure (2.5 ml), 1 Äquivalent 4-Bromo-1-butoxynitrobiphenyl (6.0 g) und 2.5 Äquivalente Kaliumcarbonat (6.0 g) wurden in einem 100 ml Zweihalsrundkolben in 30 ml DMF gelöst bzw. suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 55° C für 48 Stunden gerührt, bis in der Reaktionskontrolle über DC kein 4-Bromo-1-butoxynitrobiphenyl mehr nachweisbar war. Der Feststoff wurde daraufhin abfiltriert, die Reaktionslösung dreimal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 1 molarer HCL und danach mit 1 molarer Natriumhydroxidlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt in Form eines gelben Feststoffs wurde zweimal in Ethanol umkristallisiert, was zu 4.65 g eines reinen gelben kristallinen Endprodukts führte. Bezogen auf das eingesetzte 4-Bromo-1-butoxynitrobiphenyl entspricht das einer Ausbeute von ca. 80%.

6.6 Polymerisationen

Mit den im Folgenden beschriebenen Polymerisationsversuchen mit 2,2,7,7-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)-4-Acetonon (TMPEA) sollte festgestellt werden, ob die Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation mittels Nitroxid-Derivaten prinzipiell auf die synthetisierten Monomere anwendbar ist. Die Polymerisationsversuche wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Studer durchgeführt, der hierfür das TMPEA zur Verfügung stellte.

6.6.1 Polymerisation von M1 in Lösung

662 mg M1 und 2.4 mg TMPEA wurden in 5 ml Benzol gelöst, dreimal entgast und für 30 Stunden bei 125° C refluxiert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt bei 2×10^{-2} mbar an der Ölpumpe getrocknet. Darauf folgende NMR-Analyse zeigte auch hier, dass kein Umsatz stattgefunden hatte: das Monomer wurde zu 100% zurück gewonnen.

6.6.2 Polymerisation von M1 in Substanz

660 mg M1 und 2.6 mg TMPEA wurden unter Argon in einem Polymerisationsschlenkrohr für 30h bei 125° C polymerisiert. Es konnte kein Polymer nachgewiesen werden. Das Monomer konnte quantitativ zurück gewonnen werden.

6.6.3 Polymerisationen der Modellsubstanzen via ATRP

An dieser Stelle sollen die verwendeten Katalysator-Initiatorsysteme kurz vorgestellt werden: Für die klassische ATRP wurde Kupfer(I)bromid **16** als Metallsalz eingesetzt. Sämtliche gebräuchlichen Liganden zum Aufbau eines aktiven Kupferkomplexes sind zwei- oder mehrzählige Aminliganden [14]. Der dreizählige Chelatligand 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin **17** wurde zur Komplexierung des Metallzentrums verwendet, da er sich bereits zur Polymerisation von Styrol, Methacrylat und Methylmethacrylat als geeignet erwiesen hat [14]. Benzylbromid **18** wurde zur Initiierung der Polymerisationsreaktion eingesetzt.

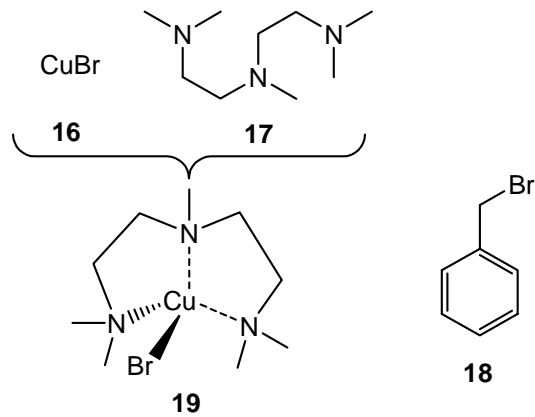


Abb.6.4: Verwendetes Metallkatalysatorsystem und Initiator für klassische ATRP

Zur Initiierung der inversen ATRP wurde der klassische Radikalstarter AIBN **20** verwendet. Eisen(III)chlorid **21** und drei Äquivalente Triphenylphosphin **22** bilden das Katalysatorsystem in der oxidierten Form **23** (Abbildung 6.5).

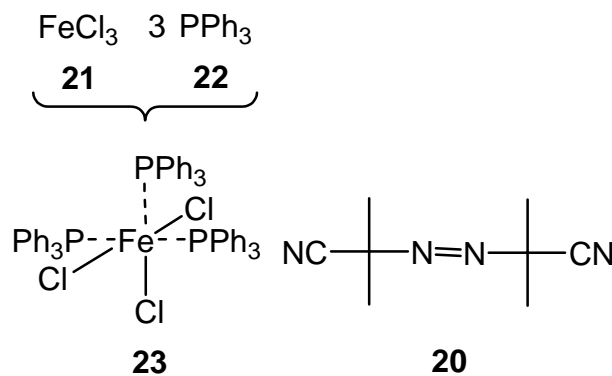


Abb. 6.5: Verwendetes Metallkatalysatorsystem und Initiator für inverse ATRP

Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polymerproben wurden GPC-Anlagen mit Chloroform oder THF als mobile Phase verwendet. Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines UV-Detektors. Die GPC-Anlagen wurden mit Polystyrolstandards kalibriert.

6.6.4 Metallkatalysierte „Lebende“ Radikalische Polymerisationen von Styrol

Zu Beginn wurde für einen späteren Vergleich mit den Alkoxytyrolpolymeren Styrol mittels inverser und klassischer ATRP homopolymerisiert.

6.6.4.1 Inverse ATRP in Substanz

4 Äq. FeCl₃ (0.013 g) und 12.5 Äq. PPh₃ (0.065 g) wurden in der Glovebox in ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen eingewogen. Anschließend wurden im Argongegenstrom 1 Äq. AIBN (0.003 g) und 5.4 ml Styrol (4.89 g) zugegeben. Das

entspricht einem Initiator/Monomer – Verhältnis von 1 : 2350. Die Reaktionsmischung wurde dreimal entgast und für 4.5 h im auf 85 °C vorgeheizten Ölbad polymerisiert. Kurz nach Beginn der Polymerisation färbte sich die Lösung gelb-grün und wurde trüb. Bei Beendigung der Reaktion war die Reaktionslösung viskos und leicht gelblich trübe gefärbt. Es wurde mit 25 ml THF verdünnt und anschließend in 500 ml mit HCl angesäuertem Methanol ausgefällt. Das Ansäuern dient dem Deaktivieren und Lösen des Katalysatorsystems. Man erhielt das Produkt als flockig weißen Niederschlag. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und für 48 h im Vakuumofen bei 50 °C getrocknet. Es wurden 0.614 g Produkt in Form eines weißen, flockigen Feststoffes erhalten. Die Ausbeute entspricht 13 % bezogen auf die Styroleinwaage.

GPC-Auswertung (Chloroform)

M_n	M_w	M_w/M_n
$2.83 \cdot 10^4$	$3.88 \cdot 10^4$	1.37

6.6.4.2 Klassische ATRP in Substanz

1 Äq. CuBr (29 mg) wurde in der Glovebox in ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen eingewogen. Anschließend wurden 1 Äq. Benzylbromid (21 µl), 1 Äq. 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (43 µl) und 113 Äq. Styrol (2.6 ml, 2.356 g) im Argongegenstrom eingefüllt. Nach dreimaligem Entgasen wurde die Reaktionslösung für 4.5 h bei 120 °C polymerisiert. Dabei wurde die Reaktionsmischung fest. Sie wurde in 25 mL einer 2:1-Mischung aus THF und Chloroform innerhalb von 3-4 h im Ultraschallbad gelöst, mit weiteren 15 ml THF verdünnt und in 500 ml angesäuertem Methanol ausgefällt. Nach Alterung des Niederschlages über Nacht wurde dieser abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumofen bei 50 °C für 36 h getrocknet. Die Reaktion lieferte 1.617 g eines weißen, flockigen Polymers, was einer Ausbeute von 70 % der Theorie entspricht.

GPC-Auswertung (Chloroform)

M_n	M_w	M_w/M_n
$2.34 \cdot 10^4$	$2.71 \cdot 10^4$	1.16

6.6.5 Metallkatalysierte „Lebende“ Radikalische Polymerisation von 4-*tert*-Butoxystyrol

Nachdem die „lebende“ Polymerisation von Styrol zu definierten Polystyrolen geführt hat, wurde versucht 4-*tert*-Butoxystyrol auf analogem Weg zu polymerisieren.

6.6.5.1 klassische ATRP von 4-*tert*-Butoxystyrol in Substanz

Ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen wurde in der Glovebox mit 1 Äq. CuBr (29 mg) befüllt und anschließend wurden im Argongegenstrom 1 Äq. Benzylbromid (21 μ l), 1 Äq. 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (43 μ l) und 3 mL 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 80 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dreimal entgast. Nach 4.5 h Reaktionszeit bei 120 °C war eine deutliche Viskositäts-erhöhung der Mischung festzustellen. Die viskose Reaktionslösung wurde mit 25 ml einer THF/Chloroform-Mischung (2:1) verdünnt und in 500 mL angesäuertem Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde nach Alterung über Nacht abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C für 18 h im Vakuumofen getrocknet. Es wurden 0.918 g eines weißen, flockigen Polymers erhalten. Die Ausbeute beträgt 32.7 % bezogen auf 4-*tert*-Butoxystyrol.

Es wurden zwei weitere Ansätze der gleichen Reaktion gemacht. Dabei wurde das Verhältnis von Initiatorsystem zu Monomer variiert. Beim zweiten Ansatz mit dem Initiator/Monomer-Verhältnis 1:100 wurden CuBr (22.85 mg, 1 Äq.), Benzylbromid (19 μ l, 1 Äq.), 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (34 μ l, 1 Äq.) und 3 mL 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 100 Äq.) eingesetzt. Es konnten 0.337 g des Polymers erhalten werden, was einer Ausbeute von 12 % bezogen auf 4-*tert*-Butoxystyrol entspricht. Beim dritten Ansatz mit dem Initiator/Monomer-Verhältnis 1:200 wurden CuBr (11.4 mg, 1 Äq.), Benzylbromid (9.5 μ l, 1 Äq.), 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (16.7 μ l, 1 Äq.) und 3 mL 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 200 Äq.) verwendet. Diese Reaktion lieferte 0.666 g Produkt. Die Ausbeute beträgt hier 24 % bezogen auf 4-*tert*-Butoxystyrol.

GPC-Auswertung

Initiator/Monomer	M_n	M_w	M_w/M_n	Eluent
1 : 80	$1.43 \cdot 10^5$	$3.72 \cdot 10^5$	2.59	Chloroform
1 : 100	$1.37 \cdot 10^5$	$3.42 \cdot 10^5$	2.50	THF
1 : 200	$9.66 \cdot 10^4$	$3.20 \cdot 10^5$	3.31	THF

Die GPC-Kurven der Proben 1:100 und 1:200 zeigen ein starkes Tailing, was auf einen zweiten Initiierungsschritt hinweist. Dabei handelt es sich ggf. um eine Autoinitiierung der Polymerisation analog der Autoinitiierung von Styrol.

6.6.5.2 Inverse ATRP von 4-*tert*-Butoxystyrol in Substanz

In der Glovebox wurde ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen mit 4.13 Äq. FeCl₃ (0.107 g) und 12.5 Äq. PPh₃ (0.518 g) befüllt. Im Argongegenstrom wurden anschließend AIBN (0.026 g, 1 Äq.) und 3 ml 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 100 Äq.) zugegeben. Nach dreimaligem Entgasen wurde die Reaktionsmischung für 4.5 h auf 85 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich sofort sehr dunkel. Nach 3 h konnte noch keine Viskositätsänderung festgestellt werden. Bei Eintropfen der Reaktionslösung in 500 ml angesäuertes Methanol wurde kein Polymerniederschlag beobachtet. Nach Altern über einen Zeitraum von 3 Tagen wurde eine leichte Trübung sichtbar. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

Bei einer Variation des Verhältnisses Initiatorsystem zu Monomer auf 1:200 konnte ebenfalls keine Polymerbildung beobachtet werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C bei dieser Initiatorkonzentration brachte keine Veränderung. Erst bei zusätzlicher Verlängerung der Reaktionszeit auf 65.5 h wurden 99.5 mg eines weißen Polymers erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 3.5 % bezogen auf 4-*tert*-Butoxystyrol.

GPC-Auswertung (THF)		
M_n	M_w	M_w/M_n
$4.09 \cdot 10^4$	$6.48 \cdot 10^4$	1.59

6.6.5.3 Klassische ATRP von 4-*tert*-Butoxystyrol in Lösung

1 Äq. CuBr (23 mg) wurde in der Glovebox in ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen eingewogen. Anschließend wurden Benzylbromid (18.9 µl, 1 Äq.), 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (33.3 µl, 1 Äq.), 3 mL 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 100 Äq.) und 3 ml Anisol – als Solvens – im Argongegenstrom zugegeben. Diese Lösung wurde dreimal entgast und für 5.5 h bei 120 °C polymerisiert. Dabei konnte keine Viskositätsänderung beobachtet werden. Auch bei Eintropfen der Lösung in 500 ml angesäuertes Methanol wurde kein Niederschlag, also kein Polymer, erhalten. Es wurde ein zweiter Ansatz mit der gleichen Zusammensetzung auf die gleiche Weise

polymerisiert. Die Reaktionszeit wurde jedoch auf 65.5 h erhöht. Hier konnten 0.326 g eines weißen Polymers erhalten werden. Diese Ausbeute entspricht 11.6 % der Theorie.

GPC-Auswertung (THF)

M_n	M_w	M_w/M_n
$4.07 \cdot 10^4$	$6.49 \cdot 10^4$	1.59

6.6.6 Vergleichspolymerisationen von 4-*tert*-Butoxystyrol

Zu Vergleichszwecken wurde eine freie radikalische Polymerisation des Alkoxystryolderivats angesetzt. Da einige der gemessenen GPC-Kurven starkes Tailing aufwiesen, wurde zusätzlich überprüft, ob bei 4-*tert*-Butoxystyrol eine autoinitiierte Polymerisation ablaufen kann.

6.6.6.1 Freie radikalische Polymerisation von 4-*tert*-Butoxystyrol

1 Äq. AIBN (13.1 mg) wurde im Argongegenstrom in ein ausgeheiztes Polymerisationsröhrchen eingefüllt und durch Zugabe von 3 ml 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g, 198 Äq.) gelöst. Die Mischung wurde nach dreimaligem Entgasen bei 85 °C für 4.5 h polymerisiert. Nach 10 min konnte bereits eine starke Viskositätserhöhung beobachtet werden. Nach 45 min war die Mischung so viskos, dass eine Durchmischung nicht mehr möglich war. Die völlig durchpolymerisierte Reaktionsmischung wurde in 60 ml Chloroform gelöst und in 500 mL Methanol ausgefällt. Der zähe und gummiartige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuumofen über Nacht getrocknet. Man erhielt 2.651 g eines zähen, weißen Polymers. Die Ausbeute entspricht 95 % der Theorie.

GPC-Auswertung (THF)

M_n	M_w	M_w/M_n
$7.53 \cdot 10^4$	$2.34 \cdot 10^5$	3.10

6.6.6.2 Autoinitiierte Polymerisation von 4-*tert*-Butoxystyrol

3 ml 4-*tert*-Butoxystyrol (2.808 g) wurden im Argongegenstrom in ein Polymerisationsröhrchen gefüllt und nach dreimaligem Entgasen auf 120 °C erhitzt. Bereits nach 1 h wurde eine deutliche Viskositätserhöhung beobachtet. Nach 4.5 h wurde mit 40 ml Chloroform verdünnt und in 500 ml Methanol ausgefällt. Das

Polymere fiel als zähe, gummiartige Masse an. Diese wurde erneut in 40 mL Chloroform gelöst und in 500 ml Methanol umgefällt. Man erhielt 1.504 g eines zähen, weißen Polymers. Dies entspricht einer Ausbeute von 54 % bezogen auf 4-*tert*-Butoxystyrol.

GPC-Auswertung (THF)

M_n	M_w	M_w/M_n
$1.99 \cdot 10^5$	$3.96 \cdot 10^5$	1.99

6.6.7 Polymerisation von Decyloxystyrol via NMLFRP

6.6.7.1 Polymerisation 1

In einen ausgeheizten Polymerisationskolben wurden im Ar-Gegenstrom Decyloxystyrol (1.5 g, 1 Äq), AIBN (4.63 mg, $5 \cdot 10^{-3}$ Äq) und TEMPO (8.83 mg, $8.8 \cdot 10^{-3}$ Äq) gegeben. Unter kurzzeitigem Rühren bei 50 °C wurde das Monomer aufgeschmolzen und das AIBN sowie das TEMPO darin gelöst. Zum Starten des AIBN wurde 1 h bei 100 °C gerührt, anschließend wurde bei 130 °C für ca. 80 h polymerisiert. Nach dem Abkühlen wurde die viskose Polymerisationsmischung in ca. 5 ml THF gelöst und anschließend in 300 mL Methanol mit 2 ml Salzsäure (30%ig) umgefällt. Nach Trocknung des Polymers im Hochvakuum wurde erneut unter denselben Bedingungen umgefällt, da im NMR noch Verunreinigungen zu sehen waren. Nach dem zweiten Umfällen erhielt man das Polymer als klare, hochviskose Flüssigkeit.

GPC-Auswertung (THF)

M_n	M_w	M_w/M_n
$1.88 \cdot 10^4$	$2.52 \cdot 10^4$	1.34

6.6.7.2 Polymerisation 2

In einen ausgeheizten Polymerisationskolben wurden im Ar-Gegenstrom Decyloxystyrol (1.507 g, 1 Äq), AIBN (4.24 mg, $4.5 \cdot 10^{-3}$ Äq) und TEMPO (7.72 mg, $8.5 \cdot 10^{-3}$ Äq) gegeben. Unter kurzzeitigem Rühren bei 50 °C wurde das Monomer aufgeschmolzen und das AIBN sowie das TEMPO darin gelöst. Zum Starten des AIBN wurde 1 h bei 100 °C gerührt, anschließend wurde bei 130 °C für 70 h polymerisiert. Nach dem Abkühlen wurde die viskose Polymerisationsmischung in 8 ml THF gelöst

und anschließend in 300 ml Methanol mit 2 ml Salzsäure (30%ig) umgefällt. Nach Trocknung im HV erhielt man das Polymer als klare, hochviskose Flüssigkeit.

GPC-Auswertung (THF)

M_n	M_w	M_w/M_n
$2.24 \cdot 10^4$	$3.00 \cdot 10^4$	1.34

6.6.8 Polymerisationen der kalamitischen Monomere (Frankreich)

Um den TMPEA-Initiator in der Synthese von flüssigkristallinen Polymeren zu testen, wurde das synthetisierte Monomer 4-(1-Butoxyacrylat)-4'-nitrobiphenyl polymerisiert. Ebenso wie bei den vorangegangenen Polymerisationen wurden Monomer und Initiator in ein Schlenkreaktionsgefäß unter Argon gefüllt und bei 105° C in Substanz unter stetigem Rühren polymerisiert. Die folgende Tabelle fasst die Ansätze und die resultierenden Molekulargewichte sowie die Ausbeute zusammen.

Initiator/Monomer	t	M_n	M_w	M_w/M_n	Ausbeute
1 : 100	50 h	15600	19200	1.23	15 %
1 : 200	90 h	41740	48570	1.16	25 %
1 :200	90 h	40790	47790	1.17	25 %
1 :200	90 h	45260	53900	1.19	25 %

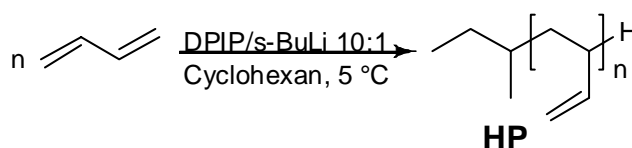
6.7 Polymersynthese und -funktionalisierung

6.7.1 Synthese der Homo- und Blockcopolymerückgrate

Die Synthese des Homo- und Blockcopolymers, als auch deren Hydroborierung wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. W. Schmidt an der Universität Bayreuth durchgeführt. Daher soll nur kurz deren Syntheseweg skizziert werden um darauf folgend auf die polymeranaloge Umsetzung mit dem synthetisierten Carbonsäurechloridderivat des Triphenylens detaillierter einzugehen

6.7.1.1 Synthese von Poly(1,2-butadien)

[10, 15]



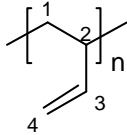
Die Polymerisation wurde in einem 2 l Büchi-Reaktor unter Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Cyclohexan (abs.), DPIP und *s*-BuLi (1.4 M in Cyclohexan/Hexan) wurden in den Reaktor überführt und auf 5 °C gekühlt. Auf -25 °C gekühltes, flüssiges 1,3-Butadien wurde unter starkem Rühren zugegeben. Die Polymerisation wurde für 24 h bei 5 °C durchgeführt. Anschließend wurde die lebende Polymerisation mit 1.0 ml Methanol (abs./entgast) abgebrochen und 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol als Stabilisator zugegeben, um Nebenreaktionen zu unterbinden. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt, abfiltriert und im HV getrocknet. Durch wiederholtes Umfällen aus THF-Lösung in Methanol wurde das Polymer vor der Charakterisierung gereinigt.

Über GPC-Messungen in THF mit Polybutadienstandards wurde das Molekulargewicht bestimmt: $M_n = 4.3 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 4.5 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.04$, $M_p = 4.6 \times 10^4$ g/mol. Die Bestimmung des 1,2-Gehaltes wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Dabei korrespondiert das Signal bei 4.94 ppm mit den terminalen Protonen H_c der 1,2-Einheit. Die Signale bei 5.49 ppm und 5.80 ppm entstehen aus einer Überlagerung der Protonen H_b der 1,2-Einheit und den zwei vicinalen Protonen H_a der 1,4-Einheit. Der molare Anteil

des 1,2-Gehaltes $\rho(1,2)$ wird über die Integrale I der Protonensignale berechnet:

$$\rho(1,2) = \frac{I(H_c)}{I(H_a + H_b) + \frac{I(H_c)}{2}} \quad \text{Gl. 6.2}$$

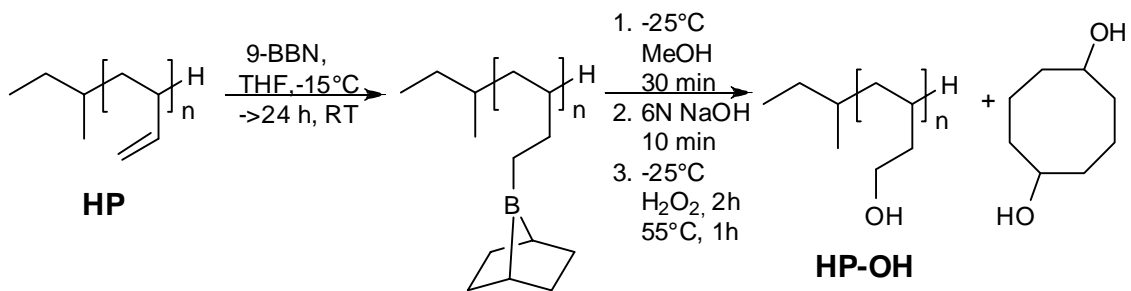
Der 1,2- Anteil wurde im Falle von **HP** mit 97 % berechnet.

**¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃-D1)**

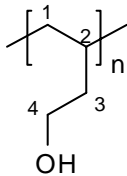
$\delta(\text{ppm}) =$ 5.64-5.26 (m, 1H, CH₃CH-CH₂), 4.94 (s, 2H, CH₄CH₂), 2.12 (s, 1H, CH₂-₂CH), 1.43-0.91 (m, 2H, CH₁CH₂-CH).

6.7.1.2 Synthese von Poly(but-3-en-1-ol)

Im nächsten Schritt der Synthese erfolgt die Hydroborierung des Poly(1,2-butadien). Dabei werden die vinylicen Doppelbindungen durch stereospezifische Oxidation in Hydroxygruppen umgewandelt [16]. Die Durchführung der Hydroborierung entspricht der von Böker et al. [17] veröffentlichten Variante.

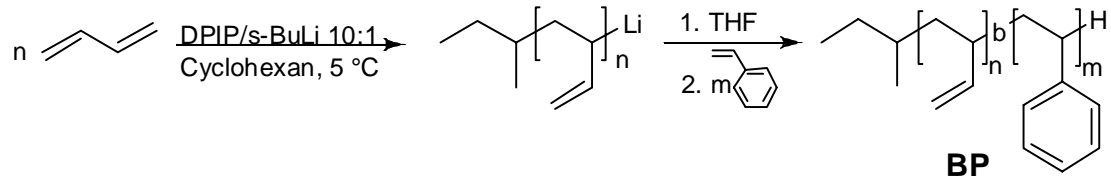


Der Grad der Hydroxylierung wurde per ¹H-NMR-Spektroskopie zu 98 % bestimmt. Dabei wurde das Integral der geminalen Protonen der Doppelbindung an C4 (5.00 ppm) des ursprünglichen 1,2-PB mit dem Integral der neu entstandenen CH₂-OH Gruppe an C4 (3.57 ppm) verglichen.

**¹H-NMR (250 MHz, DMF-D7)**

$\delta(\text{ppm}) =$ 4.46 (s, 1H, -₄CH₂-OH), 3.57 (s, 2H, CH₄CH₂), 1.74-1.34 (m, 3H, -₃CH₂-₂CH), 1.19 (s, 2H, CH₁CH₂-CH).

6.7.1.3 Synthese von Poly(1,2-butadien)-*block*-polystyrol

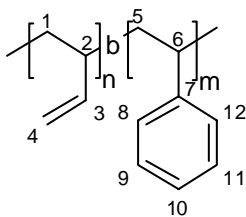


Die sequenzielle anionische Blockcopolymerisation wurde in einem 2 l Büchi-Reaktor durchgeführt. Cyclohexan (abs.), DPIP und *s*-BuLi (1.4 M in Cyclohexan/Hexan) wurden in den Reaktor überführt und auf 5 °C gekühlt. Auf -25 °C gekühltes, flüssiges 1,3-Butadien wurde unter starkem Rühren zugegeben. Nach 24 h Polymerisation bei 5 °C wurde THF (abs./entgast) zugegeben, um den DPIP-Komplex am lebenden Kettenende zu brechen. Styrol wurde in den Reaktor transferiert und die Polymerisation für weitere 24 h durchgeführt. Die Reaktion wurde mit 1.0 ml Methanol (abs./entgast) abgebrochen und das Polymer mit 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol stabilisiert, in Methanol ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Weitere Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umfällen aus THF-Lösung in Methanol.

Per GPC-Messungen in THF mit Polystyrolstandards wurde das Molekulargewicht bestimmt: $M_n = 8.8 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 9.0 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.03$, $M_p = 9.5 \times 10^4$ g/mol.

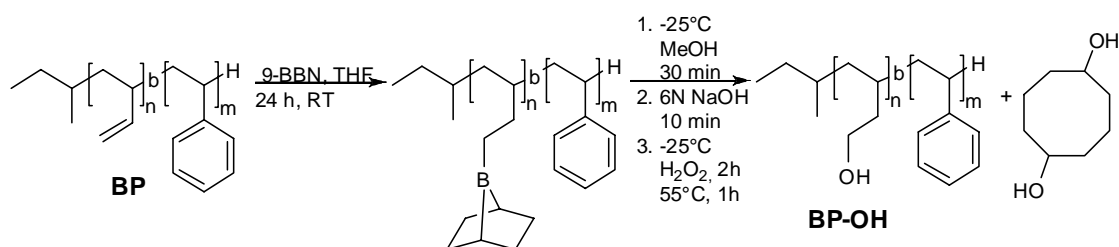
Die Bestimmung des molaren Anteils des 1,2-Gehaltes $\rho(1,2)$ durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab für **BP** einen 1,2-Anteil von ~100 %. Allerdings ist diese Bestimmung im Vergleich zum **HP** ungenauer, da aufgrund des geringen PB-Anteils die Signale teilweise sehr schwach waren.

Um den Polystyrolanteil im Blockcopolymer zu bestimmen wurde $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie benutzt. Verglichen wurden die Integrale der Protonen der Olefin-Doppelbindung (4.94 ppm) mit den aromatischen Signalen des Styrols (6.60 ppm, 7.10 ppm). Dabei ergab sich eine molare Polymerzusammensetzung von PB/PS 1:14.7. Aus M_n und dem Verhältnis PB/PS 1:14.7 wurde der Polymerisationsgrad der einzelnen Blöcke ermittelt. Damit ergab sich: $DP(\text{PB}) = 55.52$ und $DP(\text{PS}) = 816.10$.



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃-D1)

$\delta(\text{ppm}) =$ 7.10-6.40 (m, arom. 8-12 CH), 5.64-5.26 (m, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2$), 4.96 (s, CH_4CH_2), 2.12 (s, CH_2-CH), 1.88 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.46-0.89 (m, CH_5CH_2- , $\text{CH}_1\text{CH}_2-\text{CH}$).

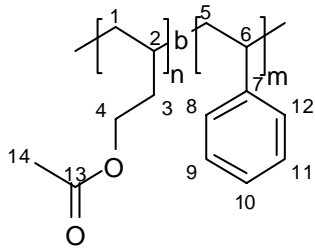
6.7.1.4 Synthese von Poly(but-3-en-1-ol)-block-polystyrol

Die Konvertierung des Poly(1,2-butadien)-*block*-polystyrols **BP** durch Hydroborierung in das Poly(but-3-en-1-ol)-*block*-polystyrol **BP-OH** erfolgte analog der Vorschrift zur Synthese des Homopolymers.

Per GPC-Messungen in THF mit Polystyrolstandards wurde das Molekulargewicht bestimmt: $M_n = 8.3 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 8.8 \times 10^4$ g/mol, $D = 1.06$, $M_p = 9.3 \times 10^4$ g/mol. Die Molekulargewichte scheinen geringer als beim nicht funktionalisierten Polymer zu sein, was darin begründet liegt, dass das hydroxylierte Polymer auf der Säule retardiert wird (aufgrund der stark polaren Hydroxyfunktionen) und so die Molekulargewichte scheinbar niedriger sind. Die theoretische Molmasse ist $M_n = 89000$ g/mol.

Da durch die Aggregation der Hydroxgruppen in CDCl_3 die entsprechenden Signale (4.46, 3.57 ppm) im ¹H-NMR nicht zu sehen sind und so die Umsetzung nicht nachgewiesen werden kann, wurde das **BP-OH** für die ¹H-NMR Messungen mit Acetylchlorid acetyliert. Durch diese Umsetzung werden die Hydroxygruppen maskiert, so dass keine Aggregation mehr auftritt. Die neuen Signale der acetylierten Alkoholfunktion beweisen so indirekt die Funktionalisierung der Doppelbindung. Der Umsetzungsgrad liegt nach Hydroxylierung und anschließender Acetylisierung bei 98 %. Dabei wurde das Aromaten Integral des Styrols mit dem Integral der neu entstandenen $\text{CH}_2\text{-OH}$ Gruppe an C4 (3.57 ppm) verglichen.

Das ursprüngliche Signal der geminalen Protonen der Doppelbindung an C4 (5.00 ppm) des ursprünglichen 1,2-PB konnte nicht mehr detektiert werden. Aus diesem Grund konnte keine direkte Umsetzungsbestimmung wie bei **HP-OH** erfolgen.

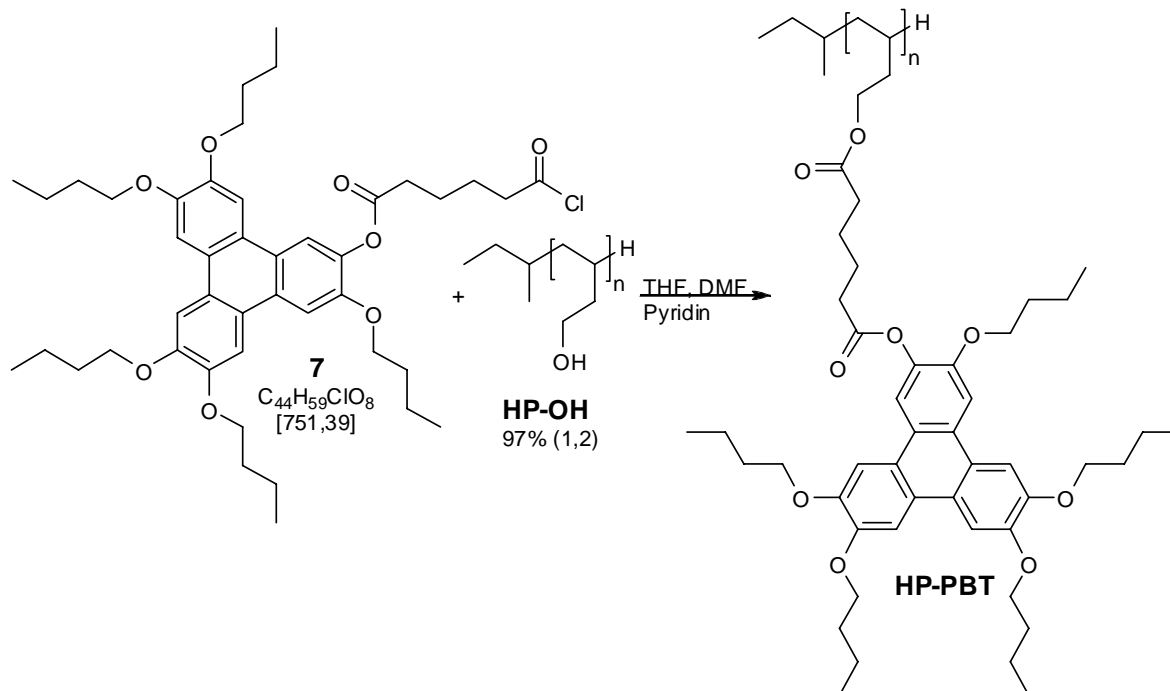
 **$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-D1}$)**

$\delta(\text{ppm})=$ 7.10-6.40 (m, arom. 8-12 CH), 4.16-4.04 (m, $\text{CH}_2\text{-}_4\text{CH}_2\text{-O}$), 2.06 (s, $\text{CO-}_{14}\text{CH}_3$), 2.01-1.26 (m, $\text{CH}_2\text{-}_2\text{CH}$, $\text{-CH}_2\text{-}_6\text{CH-CH}_2$, $\text{CH-}_5\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH-}_1\text{CH}_2\text{-CH}$).

6.8 Polymeranaloge Umsetzungen

[10, 18]

6.8.1 Synthese von Poly(but-3-en-1-(3,6,7,10,11-pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-adipat))

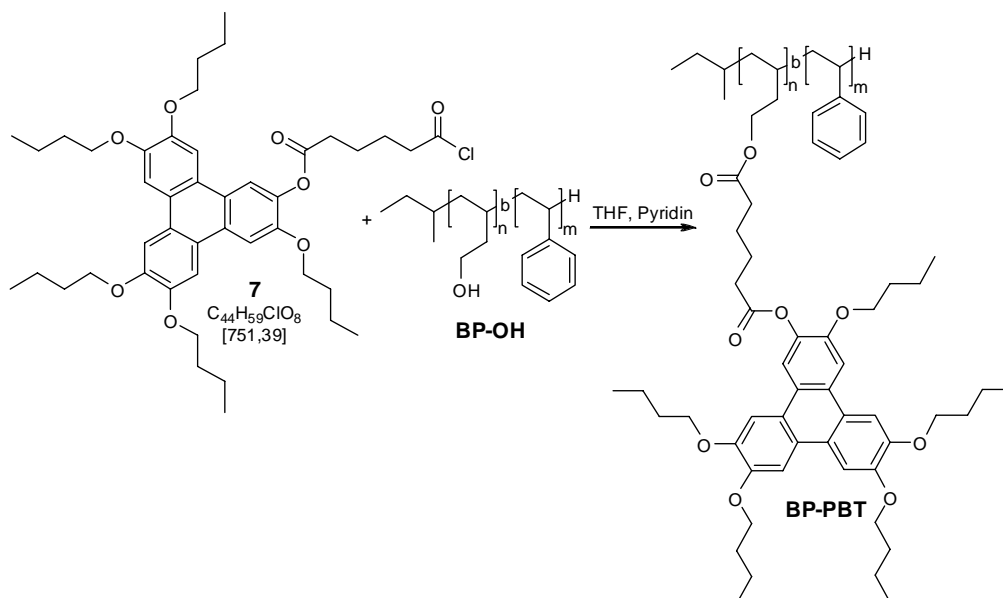


HP-OH (0.5 g, 1.0 Äq) wurde in 40 ml THF (abs.), 4.0 ml DMF (abs.) und Pyridin (2.4 ml, 4.3 Äq) angelöst. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, wurde **7** 3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-6-chloro-6-oxohexanoat (6.83 g, 1.3 Äq) langsam zugegeben. Nach Entfernen des Eisbads wurde die Reaktionsmischung bei RT 16 h gerührt und anschließend für 1 h auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde 1 ml Methanol (abs.) zugegeben, um das überschüssige Säurechlorid zu verestern. Die stark viskose, orange Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck eingengt und dann wieder in 60 mL THF aufgenommen, wobei nur ein Teil in Lösung ging. Das Polymer wurde in 600 mL MeOH/EtOH/Eis ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet.

Mit GPC-Messungen in THF mit Polystyrolstandards wurde das Molekulargewicht bestimmt: $M_n = 2.38 \times 10^5$ g/mol, $M_w = 3.04 \times 10^5$ g/mol, $D = 1.27$, $M_p = 2.12 \times 10^5$ g/mol. Dabei ist zu beachten, dass die GPC-Messung Anteile von di- und trimeren Ketten des Homopolymers zeigte. Diese entstanden erst bei der polymeranalogen Umsetzung durch Verknüpfung zweier/dreier Ketten über ihre Hydroxyfunktionen. Aus diesem Grund ist die erzielte Polydispersität relativ hoch.

Per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde der Umsatz bestimmt. Dabei ergab sich ein Wert von ca. 40 %. Verglichen wurden dabei das Signal bei 3.6 ppm der Methylenprotonen des **PB-OHs** mit den Methylenignalen des Triphenylens (2.71 ppm) oder den Aromatensignalen des Triphenylens.

6.8.2 Synthese von Poly(but-3-en-1-(3,6,7,10,11-pentakis(butyloxy)triphenylen-2-yl-adipat))-*block*-polystyrol [18]



BP-OH (3.0 g, 1.55 mmol (OH-Gr.), 1 eq) wurde in 40 mL THF (abs.) und Pyridin (1.0 mL, 12.4 mmol, 8 eq) gelöst. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$, wurde

3,6,7,10,11-Pentabutyloxytriphenylen-2-yl-6-chloro-6-oxohexanoat (2.75 g, 3.66 mmol, 2.4 eq) langsam zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde bei RT für 16 h gerührt. Dann wurde für 1 h auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Methanol (abs.) gequencht. Die gelbliche Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck eingengt und wieder in 20 mL THF gelöst. Das Polymer wurde in 600 mL MeOH/EtOH/Eis ausgefällt, abfiltriert und im HV getrocknet. Diese Prozedur wurde ein weiteres Mal wiederholt. Da die GPC-Messung (THF, Polystyrolstandard) auch nach Dialyse gegen DCM über 6 d noch einen erheblichen Anteil an überschüssigem Mesogen zeigte, wurde das Polymer wiederholt aus THF in Pentan umgefällt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet.

Per GPC-Messungen in THF mit Polystyrolstandards wurde das Molekulargewicht bestimmt: $M_n = 1.11 \times 10^5$ g/mol, $M_w = 1.32 \times 10^5$ g/mol, $D = 1.19$, $M_p = 1.07 \times 10^5$ g/mol. Dabei ist zu beachten, dass die GPC-Messung (siehe GPC 1) Anteile von di- und trimeren Ketten des Blockcopolymers zeigte. Diese entstanden erst bei der polymeranalogen Umsetzung durch Verknüpfung zweier/dreier Ketten über ihre Hydroxyfunktionen. Aus diesem Grund ist die erzielte Polydispersität relativ hoch. Der Grad der Umsetzung wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu 86 % bestimmt. Dabei wurden die Integrale der Aromatensignale des Polystyrols (7.08-6.39 ppm) mit den Methylensignalen des Triphenylens (2.71 ppm) verglichen

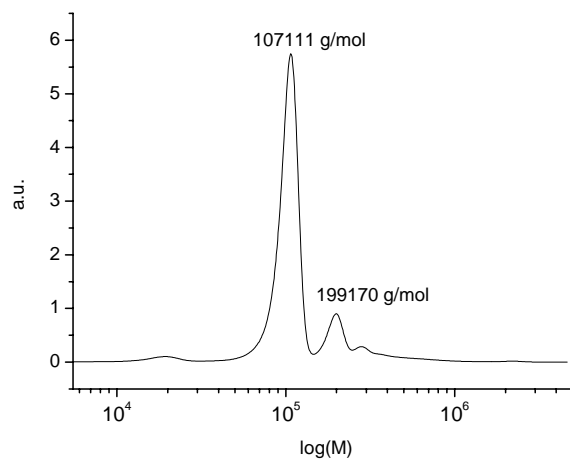


Abb.6.6: GPC-Messung des BP-PBT

Wie man in Abb. 6.6 erkennen kann, zeigt das **BP-PBT** neben dem Hauptmolekulargewicht auch Anteile von di- und trimeren Polymerketten. Dieses Problem bei der polymeranalogen Veresterung tritt sowohl bei dem **HP-PBT** als auch bei **BP-PBT** auf. Möglicherweise enthielten die Polymere oder das Mesogen noch Spuren von bi- oder trifunktionellen Verbindungen. Dafür kämen Oxalylchlorid), Borsäure oder Zerfallsprodukte des Triphenylens in Frage.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurden Confinementeffekte auf die supramolekulare Strukturbildung von diskotischen Flüssigkristall- und Polymersystemen systematisch untersucht. Aufgrund ihrer spezifischen Strukturbildung erwiesen sich die verwendeten diskotischen Flüssigkristalle als empfindliches System bezüglich der Reaktion auf äußere Impulse wie Strukturgröße, Oberflächenwechselwirkung, Komposition und Temperatur. Dabei bestand zunächst die Aufgabe darin, entsprechend verwendbare Modellsysteme, insbesondere in polymerer Form, zu konzipieren und zu synthetisieren. Zur Nanostrukturierung der betrachteten Materialien wurden nach der erfolgreichen Synthese zwei Ansätze verfolgt: 1. Mikrophasenseparation bei Blockcopolymeren und 2. Nanostrukturierung durch Template.

Die Arbeiten in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. H.W. Schmidt in Bayreuth führten zur Synthese eines auf Triphenylenmesogenen basierendem Blockcopolymer und eines entsprechenden Homopolymers durch polymeranaloge Umsetzung. Das Blockcopolymer zeigte neben der Ausbildung einer vermutlich kolumnar rechtwinkligen Flüssigkristallstruktur die zu erwartende Mikrophasenseparation in lamellarer Morphologie. Die Strukturuntersuchung der Mesophase durch Röntgenweitwinkelstreuung zeigt gegenüber den niedermolekularen Triphenylderivaten einen deutlichen Effekt des durch die nanoskaligen Lamellen der Mikrophasen induzierten Confinements. Mit dem vorliegenden Blockcopolymer konnte zum ersten Mal überhaupt ein diskotisches flüssigkristallines und mikrophasensepariertes Blockcopolymer hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Die erfolgreiche Synthese durch polymeranaloge Umsetzung von Säurechloriden mit hydroxylierten 1,2-Polybutadien basierten Blockco- und Homopolymeren öffnet konzeptionell den Weg für zukünftige, systematische Variationen des Polymersystems bezüglich der Blocklängen und Molekulargewichte. Allerdings sind gerade in Bezug auf die Umsetzung mit dem Homopolymer noch einige Syntheseoptimierungen zu leisten. So führt die Umsetzung offenbar durch nicht optimal gewählte Reaktionsbedingungen zu Vernetzungsreaktion. Um auszuschließen, dass diese von im Vergleich zu Etherfunktionalitäten instabileren Esterfunktionalitäten am Triphenylenmesogen herrühren, beschäftigen sich aktuelle Arbeiten bereits mit der Synthese geeigneter reaktiver Säurechloridmesogene ohne entsprechende Esterfunktion am Triphenylen.

Darüber hinaus sollte die Übertragbarkeit des Konzepts auf andere hydroxylierte Polymere untersucht werden. Hierfür bietet sich das 1,4 Poly(hydroxystyrol) an, dessen Vergleich mit dem beschriebenen Polymer insbesondere auch in Bezug auf den deutlich höheren Glaspunkt von wissenschaftlichem Interesse ist. An den synthetisierten Polymeren sollten nun auch systematische Versuche zur Nanostrukturierung durch Elektrosponnen durchgeführt werden. Vorläufige Ergebnisse zeigten, dass das Blockcopolymer verspinnbar ist und nach Tempern auch eine flüssigkristalline Struktur aufweist. Insbesondere Analysen zur Mikrophasenseparation in elektrogesponnenen Fasern müssen hier noch gemacht werden.

Obwohl die Polymerisationsversuche und teilweise die Synthesen der ausgewählten Monomere nicht zum 100%igen Erfolg führten, konnte NMRFLP durch die hier beschriebenen Arbeiten als prinzipiell geeignete Polymerisationsmethode für die Synthese der geplanten diskotischen Blockcopolymere über direkte Polymerisation diskotischer Monomere identifiziert werden. Die bereits realisierten Reaktionsoptimierungen bezüglich der Synthese und die noch ausstehenden geben Grund zu der Annahme, dass zukünftig größere Mengen an Monomeren synthetisiert werden können und sich somit systematische Untersuchungen auf die diskotischen Monomere selbst konzentrieren können. Insbesondere das TMPEA-Initiatorsystem (Arbeitsgruppe von Prof. A. Studer, Münster) hat sich auch bei den beschriebenen Polymerisationen nematischer Monomere bewährt. Eine denkbare und viel versprechende Alternative stellt die RAFT-Polymerisationsmethode dar [1]. Diese ist auf diskotische Monomere bisher nicht angewendet worden und sollte getestet werden.

Hochgeordnete poröse Aluminiumoxidtemplate mit Porendurchmessern zwischen 35 nm und 400 nm wurden zur Nanostrukturierung des niedermolekularen Modelldiskoten Ada-PBT sowie der oben beschriebenen Polymere verwendet. Dabei wurden durch Röntgenweitwinkelstreuung die Einflüsse von Porengröße, Porenoberfläche, Komposition des Systems und Temperatur auf die supramolekulare Strukturbildung systematisch untersucht. Die Arbeiten sind im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Dr. Martin Steinhart am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle realisiert worden. Es konnte gezeigt werden, dass Ada-PBT im zylindrischen Confinement der Poren eine kolumnar hexagonale Mesophase mit Kern-Schale Morphologie ausbildet, bei der die Kolumnen der Kernphase (planare Phase) entlang der Porennachse orientiert sind. Diese Kernphase ist von einer Phase mit niedrigerer intrinsischer Ordnung ummantelt deren Moleküle parallel zur Porenoberfläche orientiert

sind (homeotrope Phase). Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen der diskotischen Flüssigkristalle im Bereich Optoelektronik - auf Grund der eindimensionalen Ladungstransporteigenschaften entlang der Kolumnen - ist ein Ziel festzustellen, wie sich der Anteil der planaren Phase innerhalb der Poren maximieren lässt. Untersuchungen der Einflüsse von Temperatur und Porengröße haben gezeigt, dass sich die planare Phase zu einem größeren Ausmaß in Poren mit größerem Durchmesser (400 vs. 35 nm) ausbildet und der Abkühlungsprozess zur Maximierung des Anteils der planaren Phase entweder sehr schnell oder sehr langsam erfolgen sollte.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Guido Germano (Marburg) ist es gelungen, die Strukturbildung über molekulardynamische Simulationen nachzuempfinden. Die für eine virtuelle Pore und darin enthaltene diskotische Moleküle gemachten molekulardynamischen Simulationen stimmten in ihrem Ergebnis sehr gut mit dem aus den experimentellen Daten abgeleiteten Strukturmodell überein. Bei entsprechender Weiterentwicklung der hierfür verwendeten Potentiale, Gegenstand der aktuellen Arbeiten von Dipl.-Physiker Edgar Martin, sollten in Zukunft genauere Aussagen zu radialen strukturellen Gradienten und zur Rolle von Wand/Diskot- und Diskot/Diskot-Wechselwirkungen bei der Ausbildung der Confinementstrukturen möglich werden.

Die Porenoberfläche, also die Wand/Diskot-Wechselwirkung, hat einen signifikanten Einfluss auf die Strukturbildung der Diskoten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die verwendeten porösen Aluminiumoxidtemple durch Gasphasenabscheidung von pyrolysiertem Paracyclophan mit einem sehr dünnen Film des sich dabei bildenden Poly(paraxylylen) beschichtet werden können. Es wurden Filmdicken von ca. 25 nm bei Templaten mit 180 nm Porendurchmesser und von ca. 50 nm bei Templaten mit 400 nm Porendurchmesser erzielt. Der Film modifiziert die Porenoberfläche von polarem Aluminiumoxid zu unpolarem PPX-n. Das hat als Auswirkung, dass bei Benetzung von PPX-n modifizierten 400 nm Poren (also nunmehr 300 nm Durchmesser) mit Ada-PBT keine Ausbildung der planaren Phase mehr zu beobachten ist. Abgesehen von der Wirkung auf die Strukturbildung der verwendeten Flüssigkristalle, konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine solche Beschichtung mit PPX-n, bzw. der Derivate, ein Herauslösen von nachträglich durch Benetzung mit Polystyrol präparierten polymeren Nanostrukturen aus den Templaten erleichtert. Hier müssen systematische Untersuchungen folgen da die ersten Versuche sehr viel versprechend waren und es von großem Interesse ist, Strukturen aus den

Templaten Herauslösen zu können ohne die Template dabei zu zerstören. PPX-n stellt im Vergleich zu anderen Derivaten nur eine mäßig hydrophobe Beschichtung durch Pyrolyse und Gasphasenabscheidung von Paracyclophanen dar. Hier sind insbesondere entsprechend fluorsubstituierte Derivate auszuprobieren. Darüber hinaus ist bekannt, dass PPX-Filme unterhalb von 750 nm noch porös sind. Es ist des Weiteren also zu untersuchen, ob sich Template mit Porengrößen im Mikrometerbereich mit dickeren PPX-Filmen beschichten lassen, bei denen dann davon ausgegangen werden kann, dass sie geschlossen sind.

Die Zusammensetzung der diskotischen Flüssigkristallssysteme wurde durch Dotierung mit Elektronenakzeptoren von Nitrofluorenontyp variiert. Die Dotierung führt zur Ausbildung von charge-transfer Komplexen und zu einer Ausweitung der thermodynamischen Stabilitätsbereiche der Mesophasen. Es konnte gezeigt werden, dass die Art des Dopanden einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der planaren Phase und deren intrinsische Ordnung hat. Die Dotierung führt offenbar zu einer Unterdrückung der Ausbildung der planaren Phase, wobei dieser Effekt bei kleinen Poren sehr viel geringer ist. Das mit Dinitrofluorenon dotierte System zeigte eine besonders interessante Strukturbildung – hier war ein besonders starker Einfluss der Porengröße auf die Ausbildung einer planaren bzw. homeotropen Phase erkennbar. Bei kleinen Poren bildete sich eine dominante planare Phase aus, bei großen Poren überhaupt nicht. Die synthetisierten Polymere wurden ebenfalls zur Benetzung verwendet, mit dem resultierenden Befund, dass kleine Poren die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase des Blockcopolymers unterdrückten. Beim Homopolymer konnte gar keine Mesophase beobachtet werden.

Die Strukturuntersuchungen wurden dank der erfolgreichen hierzu notwendigen Methodenentwicklung ergänzt durch Differentialkalorimetrie (DSC). Die beobachteten Effekte des durch die Nanoporen gegebenen Confinements wies daraufhin, dass ein ebensolcher Effekt sich auch auf die thermodynamischen Eigenschaften der Materialien auswirken würde. Für quantitative DSC-Messungen wurde daher eine entsprechende Methode der Probenpräparation und Messung entwickelt, die DSC-Messungen von Templatproben reproduzierbar und quantitativ auswertbar ermöglicht. Die Methode ist ebenfalls anwendbar auf Polymerproben, bei denen durch die Nanostrukturierung mittels der Poren veränderte Glastemperaturen zu erwarten sind. Die begonnenen systematischen DSC- Messungen sollten also auch auf Polymere ausgeweitet werden. Die auf diskotische Systeme abzielenden DSC-Messungen sollten durch Messungen

über die dielektrische Relaxationsspektroskopie ergänzt werden. Zum einen können die thermodynamischen Daten dann durch eine zweite Methode abgesichert werden, insbesondere die Messung von Glasübergängen sollte somit möglich sein und interessante Ergebnisse liefern können. Zum anderen lassen sich über diese Methode Einblicke in die Dynamik des Strukturbildungsprozesses gewinnen, die im Idealfall auch zur Optimierung der molekulardynamischen Simulationsmodelle beitragen können. Dass zukünftig auch optoelektronische Eigenschaften der Diskoten im hier betrachteten Confinement untersucht werden sollten spricht ebenfalls für die dielektrische Relaxationsspektroskopie, da so auch Leitfähigkeitsmessungen möglich sind.

Im Bereich der Fragestellungen der Makromolekülkonformation in Nanoröhrchen aus Polymeren sind im Rahmen dieser Arbeit wesentliche Fortschritte zur Methodenentwicklung auf dem Gebiet der Neutronenkleinwinkelstreuung gemacht worden. In Kooperation mit Dr. Laurence Noirez am Laboratoire Léon Brillouin, Saclay wurden sowohl isotrope Pulverproben von Nanoröhrchen aus Polystyrol als auch Polystyrolnanoröhrchen in Templaten als anisotrope Proben mittels Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Dabei wurde ein deutlicher Unterschied an den erhaltenen Streukurven zwischen Volumenproben und den Polystyrolnanoröhrchen festgestellt. Nach einigen Schritten der Methodenentwicklung konnte gezeigt werden, dass Messungen an solchen Systemen tatsächlich durchführ- und auswertbar sind. Eine quantitative Auswertung der Messungen kann allerdings erst abgeschlossen werden, wenn die bisher gemachten Messungen in Seitenansicht der Template mit entsprechenden Messungen in Aufsicht ergänzt werden. Auf die Methodenentwicklung ist daher in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

8.Literatur

1. Motivation und Zielsetzung

- [1] BMBF, Nanoinitiative 2010 der Bundesregierung, Aktionsplan **2006**.
- [2] C. R. Martin; *Science* **1994**, 266, 1961.
- [3] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto; *Science* **1991**, 254, 1312.
- [4] J. Kopitzke, Dissertation, Marburg **2000**.

2. Einleitung

- [1] B. Wunderlich, J. Grebowics; *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 60&61, 1.
- [2] C. Stillings, Diplomarbeit, Marburg **2003**.
- [3] R. Pettau, Diplomarbeit, Marburg **2006**.
- [4] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog; *Advanced Materials* **1999**, 11(9), 707.
- [5] V. Krone, H. Ringsdorf; *Liquid Crystals* **1991**, 9(2), 207.
- [6] S.Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh; *Pramana* **1977**, 471.
- [7] T. Kato; *Science* **2002**, 295, 2414.
- [8] C. Tschierske; *Current Opinion Coll. Interface Sci*, **2002**, 7, 69.
- [9] C. Tschierske; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8(7), 1585.
- [10] D. Z. Vorländer; *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211.
- [11] Ishihara 1951, Runnels and Colvin 1972, Alben 1973 und Straley 1974; *Rep. Prog.Phys* **1990**.
- [12] A. Bacher, I. Bleyl, C. H. Erdelen; *Adv. Mater.* **1997**, 1031.
- [13] S. Zimmermann, Dissertation, Marburg **2004**.
- [14] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M.Ebert, J. H. Wendorff; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 934.
- [15] W. F. Jager, P. H. J. Kouwer, Van den Berg, O.; Mijs, W. J. and Picken, S. J.; *Polymeric Materials Science and Engineering* **2001**, 546.
- [16] S. Chandrasekhar; *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley VCH-Weinheim **1998** 2 B, 749.
- [17] B. Yahiaoui, A. Gharbi, M. Kleman, J. Malthete; 8e Colloque d'Expression Francaise sur les Cristaux Liquides, St. Valéry **1999**.
- [18] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer; *Nature* **1994**, 141.
- [19] M. Weck, B. Mohr, B.R. Maughon, R.H. Grubbs; *Macromolecules* **1997**, 6430.
- [20] J. Kopitzke, Dissertation, Marburg, **2000**.
- [21] E.O. Arikainen, N. Boden, R.J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, A. Wood; *J. Mater. Chem.* **1995**, 2161.
- [22] H. Bengs, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, H. Ringsdorf, K. Siemensmeyer; *Liquid Crystals* **1993**, 15, 5, 565.
- [23] W. Fimmen, Diplomarbeit, Marburg, **1996**.
- [24] N. Boden, B. Movaghar, *Handbook of liquid crystals*, Applicable properties of columnar discotic liquid crystals, chapter IX, pp.781, Wiley VCH-Weinheim, **1999**.
- [25] N.A. Platé; *Liquid-crystal Polymers*, Plenum Press, New York und London **1993**.
- [26] C.B. McArdle; *Side chain liquid crystal polymers*, Blackie, Glasgow und London **1989**.

- [27] J.M.G. Cowie; *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Wiesbaden **1997**.
- [28] M. Wnek, J.K. Moscicki; *Phys. Rev. E* **1999**, 59, 1.
- [29] M. Werth, H.W. Spiess; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 329.
- [30] T. Wang, D.H. Yan, E.L. Zhou, O. Karthaus, H. Ringsdorf; *Polymer* **1998**, 4509.
- [31] R.V. Talroze, O.A. Otmakhova, M.A. Koval, S.A. Kuptsov, N.A. Plate, H. Finkelmann; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 877.
- [32] H. Bengs, H. Finkelmann, J. Küpfer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993** 14, 445.
- [33] S. Disch, H. Finkelmann, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher; *Macromolecules* **1995**, 28, 2424.
- [34] N. Boden, R.J. Bushby, A.N. Cammidge; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 924.
- [35] T. Wang, D.H. Yan, E.L. Zhou, O. Karthaus, H. Ringsdorf; *Polymer* **1998**, 4509.
- [36] T. Christ, V. Stumpflen, J.H. Wendorff; *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 93.
- [37] B. Hüser, T. Pakula, H.W. Spiess; *Macromolecules* **1989**, 1960.
- [38] A. Rose, C.G. Lugmair, T.M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 11298.
- [39] N. Boden, R.J. Bushby, Z.B. Lu; *Liq. Cryst.* **1998**, 47.
- [40] D. Stewart, G.S. McHattie, C.T. Imrie; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8(1), 47.
- [41] R.V. Talroze, O.A. Otmakhova, M.A. Koval, S.A. Kuptsov, N.A. Plate, H. Finkelmann; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 877.
- [42] M. Weck, B. Mohr, B.R. Maughon, R.H. Grubbs; *Macromolecules* **1997**, 6430.
- [43] M. Werth, H.W. Spiess; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 329.
- [44] M. Werth, S.U. Vallerien, H.W. Spiess; *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 759.
- [45] BlockcopolymerAbb.: E. L. Thomas; Control of Interface Structure in Blockcopolymer Systems, Vortrag am MSRI **1999**
- [46] H.-G. Elias; *Makromoleküle - Physikalische Struktur und Eigenschaften*; Wiley VCH, Weinheim **2001**.
- [47] J. Adams, W. Gronski; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 553.
- [48] M. Walther, H. Finkelmann; *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 951.
- [49] A. Schneider, J.J. Zanna, M. Yamada, H. Finkelmann, R. Thomann; *Macromolecules* **2000**, 649.
- [50] R. Abeysekera, R.J. Bushby, C. Caillet, I.W. Hamley, O.R. Lozman, Z. Lu, A.W. Robards; *Macromolecules* **2003**, 1526.
- [51] N. Boden, R.J. Bushby, Z.B. Lu, H. Eichhorn; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A- Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 2791.

3. Methoden

3.1 Synthese der diskotischen niedermolekularen und polymeren Verbindungen

- [1] M. Piattelli, F. Fattorusso, R.A. Nicolaus, S. Magno; *Tetrahedron* **1965**, 21, 3299.
- [2] N. Boden, R.J. Bushby, A.N. Cammidge; *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 4, 456.
- [3] N. Boden, R.J. Bushby, A.N. Cammidge G. Headdock; *Synthesis* **1995**, 31.
- [4] J.W. Goodby, M. Hird, K.J. Toyne, T. Watson; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1701.
- [5] R.E. Ireland, D.M. Walba; *Org. Synth. Coll.* **1988**, 6, 567.
- [6] F. Closs, L. Haussling, P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schumacher; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 8291.

- [7] M. Walther, H. Finkelmann; *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 951.
- [8] K. Matyjaszewski, M. Teodorescu, M.H. Acar, K.L. Beers; *Macromol. Symp.* **2000**, 183.
- [9] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G.A. Floudas ; Block Copolymers - Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey **2003**.
- [10] T. Otsu, A. Matsumoto; *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 136, 75.
- [11] K. Matyjaszewski; *Curr. Org. Chem.* **2002**, 67.
- [12] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2006**, 44, 5810.
- [13] C. Knoop, A. Studer; *JACS*, **2003**, 125 (52), 16327.
- [14] H.S. Bisht, A.K. Chatterjee; *J. Macromol. Sci.-Polym. Rev.* **2001**, 139.
- [15] H. Fischer; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581.
- [16] Handbook of chemistry and physics, CRC Press, CD-ROM Version 0.9, **2002**.
- [17] A. Kettner, Dissertation, Marburg **1998**.
- [18] J. Adams, W. Gronski; *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1989**, 10, 553.
- [19] N. Boden, R.J. Bushby, H. Eichhorn, Z.B. Lu, R. Abeysekera, A.W. Robardes; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1999**, 332, 281.
- [20] J. Adams, J. Saenger, C. Tefehne, W. Gronski; *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, 15, 879.
- [21] J. Saenger, W. Gronski; *Macromolecular Rapid Communications*, **1997**, 18, 59.
- [22] A. Boker, K. Reihs, J.G. Wang, R. Stadler, C.K. Ober; *Macromolecules* **2000**, 33, 11.
- [23] C. Frenz, A. Fuchs, H. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer; *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, 12468.
- [24] H. Kapitza, R. Zentel; *Makromolekulare Chemie* **1991**, 192, 1859.
- [25] B. Neises, W. Steglich; *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 556.
- [26] C. Frenz, A. Fuchs, H.-W. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1246.

3.2 Nanostrukturierung durch Template

- [1] H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman; *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1097.
- [2] S. Wu; *Polymer Interface and Adhesion*; Marcel Dekker: New York, **1982**, Kapitel 6.
- [3] V. Lehmann; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2836.
- [4] A. Birner, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, K. Busch; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 377.
- [5] H. Masuda, M. Satoh; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L126.
- [6] H. Masuda, K. Fukuda; *Science* **1995**, 268, 1466.
- [7] A. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele; *J. Appl. Phys.* **1999**, 84, 6023.
- [8] A. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele; *Adv. Mater.* **1999**, 11, 483.
- [9] S. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, H.J. Masuda; *Vac. Sci. Techn. B* **1998**, 16, 1145.
- [10] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gösele; *J. Vac. Sci. Tech. B* **2003**, 21, 763.
- [11] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 14, 1151.
- [12] G. Taylor, *Proc. R. Soc., Ser. A* **1969**, 313, 453.
- [13] J. Zeng, Dissertation, Marburg **2003**.
- [14] P.G. de Gennes ; *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.

- [15] F. Joanny, Thesis, Université Paris 6, **1985**.
- [16] J. Daillant, J.J. Benattar, L. Bosio, L. Léger ; *Europhys. Lett.* **1988**, 6, 431.
- [17] F. Heslot, A.M. Cazabat, P. Levinson; *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 1286.
- [18] L. Léger, J.F. Joanny; *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55, 431.
- [19] D. Ausseré, A.M. Picard, L. Léger; *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2671.
- [20] S.F. Kistler in Wettability, Surfactant Science Series, VOL. 49 (Ed.: J.C.Berg), Dekker, New York **1993**, Chapter 6
- [21] L. Léger, M. Erman, A.M. Guinet-Picard, D. Ausseré, C. Strazielle; *Phys.Rev. Lett.* **1988**, 60, 2390
- [22] F. Heslot, N. Fraysse, A.M. Cazabat; *Nature* **1989**, 338, 640.
- [23] J. Daillant, J.J. Benattar, L. Léger ; *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 1963.
- [24] A. Brûlet, F. Boué, A. Menelle, J.P. Cotton; *Macromolecules* **2000**, 33, 997.
- [25] R.L. Jones, S.K. Kumar, D.L. Ho, R.M. Briber, T.P. Russell ; *Nature*, **1999**, 400, 146.
- [26] K. Shuto, Y. Oishi, T. Kajiyama, C. C. Han; *Macromolecules* **1993**, 26, 6589.
- [27] C. J. Ellison, J.M. Torkelson; *Nature Materials* **2003**, 2, 695.
- [28] Schönhals, H. Göring, C. Schick, B. Frick, R. Zorn; *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 882.
- [29] M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Göring, A.K. Schaper, U. Gösele, C. Weder, J.H. Wendorff; *Nano Lett.* **2005**, 5, 429.
- [30] Lord Rayleigh; *Phil. Mag. Série 5*, **1892**, 34, 177.
- [31] R. Lenormand; *J. Phys. Condensed Matter* **1990**, 2, Suppl. A, SA79-SA88.
- [32] M.G. Bernadiner ; *Transport in Porous Media* **1998**, 30, 251.
- [33] H.Q. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, T. P. Russell; *Macromolecules* **2004**, 37, 5660.
- [34] Y. Sun, M. Steinhart, D. Zschech, R. Adhikari, G. H. Michler, U. Gösele; *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 369.
- [35] J.H.Q. Xiang, K. Shin, T. Kim, S.I. Moon, T.J. McCarthy, T.P. Russell; *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, 43, 3377)
- [36] R. Wombacher, Dissertation, Marburg **2003**

3.3 Oberflächenmodifizierung von Templatstrukturen

- [1] X. Chen; M. Steinhart, C. Hess , U. Gösele; *Adv. Materials* **2006**, 18 (16), 2153.
- [2] P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, A. Greiner; *e-Polymers* **2006**, 26, 1.
- [3] O. Kriha, Dissertation, Marburg 2005
- [4] P. Hanefeld, Dissertation, Marburg 2004
- [5] T. Peng, P. Gibula, K. de Yao, M.F. Goosen; *Biomaterials* **1996**, 17, 685.
- [6] C. Schmidt, J.H. Wendorff, A. Greiner; *Acta Polym.* **1998**, 49, 232.
- [7] W.F. Gorham; *J. Polym. Sci.* **1966**, A-1, 4, 3027.
- [8] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon; *Acta Polym.* **1997**, 48, 1.
- [9] A. Greiner, The Polymeric Materials Encyclopaedia, Ed. J. C. Salamone, CRC Press, **1996**, 9, 7171.
- [10] J.B. Fortin, T.-M. Lu; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1945.
- [11] D.J. Monk, H.S. Toh, J. Wertz; *Sensors and Materials* **1997**, 9(5), 307.
- [12] M. Szwarc; *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 473.
- [13] P.K. Wu, G.R. Yang, J.F. McDonald, T. M. Lu; *J. Elect. Mater.* **1995**, 24, 53.
- [14] J.F. McDonald, H.T. Lin, H.J. Greub, R.A. Pholhower, S. Dabral; *IEEE Trans Comp. Hybrids Manuf. Tech.* **1989**, 12, 195.
- [15] W.F. Beach, C. Lee, D.R. Bassett, T.M. Austin, R. Olson; Xylylene polymers, Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley, **1989** 195.

- [16] D.M. Mahoney; U.S. Patent No. 4, 163 828 7; **1979**.
- [17] B.L. Joesten; *J Appl Polym Sci* **1974**, 18, 439.
- [18] S. Dabral; *J. Vac. Sci. Technol.* **1993**, B11, 1825.
- [19] Motorola: Pressure Sensor Device Data (Motorola Literature Distribution Centers, P.O. Box 20912, Phoenix, AZ 85036, Phoenix, AZ, 1993
- [20] U. Göschel; *Langmuir* **2000**, 16, 2887.
- [21] S. Isoda; *Polymer* **1984**, 25, 615.
- [22] W. Zhang, E.L. Thomas; *Polym. Sci., Polym. Phys.* **1992**, 30, 1285.
- [23] D.W. Grattan; *Can. Chem. News* **1989**, 25.
- [24] M. Szwarc; *Nature* **1947**, 160, 403.
- [25] M. Szwarc; *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, 2, 46.
- [26] M. Szwarc; *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 128.
- [27] M. Szwarc; *J. Polym. Sci.* **1951**, 6, 319.
- [28] L.A. Auspos, J.R. Schaefgen, S. B. Speck; *J. Polym. Sci.* **1955**, 15, 9.
- [29] P. Simon, S. Mang, A. Greiner; *Macromolecules* **1998**, 31, 8775.
- [30] R.G. Shaw, Y.L. Yeh, J.W. Lewis; US Patent 35 03 903, **1970**.
- [31] J.R. Schaefgen; *J. Polym. Sci.* **1959**, 51, 133.
- [32] T.E. Baker, G.L. Fix, J. S. Judge; *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 1851.
- [33] M. Gazicki, W.J. James, H.K. Yasuda; *J. Polym. Lett. Ed.* **1985**, 23, 639.

3.4 Virtuelle Nanostrukturierung: Molekulardynamische Simulationen

- [1] Roempp Chemie Lexikon, CD-ROM Version, Thieme Verlag, **2000**.
- [2] Alder; *J. Chem. Phys.*, **1975**, 27, 1208.
- [3] Rahman; *Phys. Rev.* **1964**, 136, A405.
- [4] W.A. Steele; *Surf. Sci.* **1973**, 36, 317.
- [5] G.D. Wall, D.J. Cleaver; *Phys. Rev.* **1997**, E 56, 4306.
- [6] D. Caprion, L. Bellier-Castella, J.-P. Ryckaert; *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 4874.
- [7] J.G. Gay, B.J. Berne; *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3316.
- [8] M.A. Bates, G.R. Luckhurst, *J. Chem. Phys.* **104**, 6696 (1996).
- [9] M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Göring, A.K. Schaper, U. Gösele, C. Weder, J.H. Wendorff; *Nano Lett.* **2005**, 5, 429.
- [10] A.T. Gabriel, T. Meyer, G. Germano; submitted to *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**.

4. Ergebnisse und Diskussion

- [1] C. Stillings, Diplomarbeit, Marburg **2003**.
- [2] N. Boden, R.J. Bushby, A.N. Cammidge, A. El-Mansoury, P.S. Martin, Z.B. Lu; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1391.
- [3] S. Schlitt, Diplomarbeit, Marburg **2003**.
- [4] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon; *Macromolecules* **1999**, 32, 6069.
- [5] C. Knoop, A. Studer; *JACS*, **2003**, 125 (52), 16327.
- [6] M.L. Turner; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2985.
- [7] R. Pettau, Diplomarbeit, Marburg **2006**.
- [8] A.C. Spivey, S. Arseniyadis; *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 5552.
- [9] C. Frenz, A. Fuchs, H. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2004**, 205, 1246.
- [10] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous*

- Bodies*; San Francisco, **1963**.
- [11] J. Kopitzke, J. H. Wendorff, B. Glösen, *Liquid Crystals*, **2000**, 27, 643.
- [12] A. Kettner, Dissertation, Marburg **1998**.
- [13] B. Tang, J.J. Ge, A. Zhang, B. Calhoun, P. Chu, H. Wang, Z. Shen, F.W. Harris, S.C.D. Cheng; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 78.
- [14] J. Kopitzke, Dissertation, Marburg **2003**.
- [15] M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Göring, A.K. Schaper, U. Gösele, C. Weder, J.H. Wendorff; *Nano Lett.* **2005**, 5, 429.
- [16] S. Zimmermann, Dissertation, Marburg, 2004

6. Experimenteller Teil

- [1] A. Guinier: „X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies“, W. H. Freeman, San Francisco, **1963**.
- [2] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 53765, „Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie“ *Beuth Verlag* **1994**, Berlin.
- [3] T. Kataheyama, F. X. Quinn, „Thermal Analysis – Fundamentals and Appl. in Polymer Science“, 2nd. Ed., *Wiley VCH*, **1999**.
- [4] T. Frese, Dissertation, Marburg **2003**.
- [5] H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J.H. Wendorff; *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 161.
- [6] H.O. Wirth, O. Königsstein, W. Kern; *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 634, 84.
- [7] E. Späth, K. Gibian; *Monatsh. Chem.* **1930**, 55, 342.
- [8] P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher; *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 191.
- [9] R.E. Ireland, D.M. Walba; *Organic Syntheses, Collective Volumen*, **1988**, 6, 567.
- [10] R. Pettau, Diplomarbeit, Marburg 2006.
- [11] K. Gaimster; *J. Sci. Food Agric.*; **1956**, 320.
- [12] J.M. Ready, E.N. Jacobsen; *Angewandte Chemie, International Edition*, **2002**, 41, 1, 374.
- [13] A. Bacher, P.G. Bentley, D.C. Bradley, L.K. Douglas, P.A. Glarvey, M. Grell, K.S. Whitehead, M.L. Turner; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2985.
- [14] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- [15] A.F. Halasa, D.F. Lohr, J.E. Hall; *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1981**, 19, 1357.
- [16] T.C. Chung, M. Raate, E. Berluce, D. N. Schulz; *Macromolecules* **1988**, 21, 1903.
- [17] A. Böker, K. Reihls, J.G. Wang, R. Stadler, C.K. Ober; *Macromolecules* **2000**, 33, 11.
- [18] C. Frenz, A. Fuchs, H. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer; *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, 1246.

7. Zusammenfassung und Ausblick

- [1] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux et al.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2006**, 44, 5810.

9. Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ada-PBT	Adamantanoylpentabutoxytriphenylen
Äq	Äquivalente
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATRP	atom transfer radical polymerisation
BP	Blockcopolymer
BP-PBT	Blockcopolymer mit Triphenylenseitengruppen
BP-OH	Blockcopolymer mit hydroxylierten Seitengruppen
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliert
DNF	Dinitrofluorenon
D-PS	deuteriertes (d8) Polystyrol
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
GPC	Geppermeationschromatographie
HP	Homopolymer
HP-PBT	Homopolymer mit Triphenylenseitengruppen
L	Korrelationslänge
LC	Flüssigkristall (liquid crystal)
MPI	Max Planck Institut
MS	Massenspektrometrie
NF	Nitrofluorenon
NMLFRP	nitroxide mediated free radical polymerisation
PMDETA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPX-n	Poly(paraxylylene)
PPX	Poly(paraxylylene)
PPX-Cl	chlorosubstituiertes Poly(paraxylylen)
PS	Poly(styrol)
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer
R _g	Gyrationsradius
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SEC	size exclusion chromatography
SEM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TetraNF	Tetranitrofluorenon
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid
T _g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMPEA	2,2,7,7-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)-4-Acepanon
TNF	Trinitrofluorenon
WASTE	wetting assisted templating -Verfahren

9.2 Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Joachim H. Wendorff danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit in einem so interessanten Themengebiet in dieser Form realisiert haben zu können. Besonders dankbar bin ich für das stets offene Ohr, die hervorragende Betreuung und die großen Freiräume eigene Ideen zu verwirklichen, auch wenn sie abseits des Themas lagen. Ich danke Herrn Prof. Wendorff für alle Erfahrungen die ich in dieser Zeit sammeln durfte.

Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für die Übernahme des Koreferats und der immer bereitwilligen Hilfestellung zu meinen Fragen. Auch für die gute Zusammenarbeit zwischen AK Wendorff und AK Greiner ein herzliches Dankeschön.

Professor Dr. Jörg Sundermeyer und Prof. Dr. Guido Germano danke ich für ihr Mitwirken in der Prüfungskommission. Darüber hinaus danke ich Prof. Germano und seinem Mitarbeiter Dipl. Phys. Edgar Martin für interessante Einblicke in die Theorie und die gute Zusammenarbeit

Dr. Martin Steinhart danke ich für die großartige Unterstützung nicht „nur“ bei den hier beschriebenen Arbeiten. Ich danke für die freundschaftliche Zusammenarbeit und zahlreiche inspirierende Gespräche. Ebenso danke ich seinen Mitarbeitern Markus Geuss, Kathrin Schwirn, Silko Grimm, Danilo Zschech für den immer freundschaftlichen und hilfsbereiten Empfang am MPI in Halle.

Prof. Dr. Hans Werner Schmidt und Dr. Klaus Kreger danke ich für die fruchtbare Kooperation und das zur Verfügung stellen der Polymersysteme.

Dr. Laurence Noirez gebührt Dank für interessante Einblicke in die Neutronkleinwinkelstreuung und die französische Forschungswelt, sowie die stets freundschaftliche Zusammenarbeit am CNRS in Saclay.

Prof. Dr. Jochen Röpke und Prof. Dr. Wolfgang Drechsler danke ich unter anderem für zahlreiche interessante Diskussionen abseits der Chemie.

Den Werkstätten am Fachbereich Chemie, insbesondere den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten, sowie der Glasbläserei von Herrn Bösherz gebührt Dank für die ergiebige Zusammenarbeit und Hilfestellungen. Gleiches gilt für Herrn Biehler.

Grossen Dank gebührt allen meinen werten und hochgeschätzten Kollegen und Exkollegen der AG Wendorff. Die Arbeit mit und bei Euch hat immer auch großen Spaß gemacht und war klimatisch hervorragend. Ohne Euch wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Stefanie Schlitt danke ich für abwechslungsreiche Fahrten und Nachtschichten nach, in und für Frankreich; Robin Pettau, Jens Paraknowitsch und Johannes Schmidt für ihre Motivation und freiwillige Verstärkung des Diskotenteams sowie ihren Beitrag, Roland Dersch für zahlreiche lustige und hilfreiche Diskussionen und Gespräche sowie umfangreicher Korrekturarbeiten an dieser Arbeit. Habt vielen Dank Max, Sonja, Anna, Daniel, Arne, Andreas, Michael, Markus, Meike, Christoph, Martin, Thomas, Arndt, Sven, Armin, Ralf, Jacob, Bernd, Alex !

Christoph Knoop gebührt Dank für die tatkräftige Unterstützung bei den durchgeführten TMPEA-Polymerisationen. Bei Ulrich Hennecke, Guido Clever und Dr. Michael Bognitzki möchte ich mich für zahlreiche hilfreiche Diskussionen rund um die Synthese bedanken. Carolin Huhn gebührt nach wie vor Dank für mehr als nur ein gemeinsames Studium. Gleiches gilt für Gunnar Schroeder, Manuela Rehr und Björn Gebhardt.

Besten Dank der besten WG der Welt: Petra, Steffi, Stefan und Bernd für weit mehr als „nur“ ein zu Hause.

Helene und Johann Stillings, Charlotte und Willi Grau, Christian Jehke, Tina Fischer, Michael Scheithauer, Stefan Kirfel, Tobias Hummel, Cord Siemon und Oliver Dietz sind besondere Menschen, denen besonderer Dank gebührt.

Sabine Frieg danke ich dafür, dass sie immer da ist und sein wird.

Erika Andrade Brandão danke ich für ALLES Bisherige und hoffentlich noch viel mehr Zukünftiges.

Meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder, möchte ich für ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht danken, sie haben mir alles weit mehr als nur ermöglicht.

9.3 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 10.12.2006

gez. Christopher Stillings

9.4. Tabellarischer Lebenslauf (Christopher Stillings)

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsjahr:	1977
Geburtsort:	Ottweiler
Nationalität:	deutsch

SCHULAUUSBILDUNG

Juli 1983 bis Februar 1987	Gemeinschaftsgrundschule in der Fontane-Straße, Leverkusen
Februar 1987 bis November 1990	Colégio Humboldt in São Paulo, Brasilien
November 1990 bis Juni 1996	Städt.Gymnasium Lise-Meitner-Schule, Leverkusen
3. Juni 1996	Abitur an der Lise-Meitner-Schule

WEHRDIENST

September 1996 bis Juni 1997	4. Kompanie des Fernmeldeaufklärungsregiments 920 in Daun, Eifel
------------------------------	--

AKADEMISCHE AUSBILDUNG

seit Oktober 1997	Studium der Chemie, Philipps-Universität Marburg
Oktober 1999	Vordiplom in Chemie an der Philipps-Universität
September 2000 bis März 2001	National University of Ireland in Galway (NUI)
März 2003	Diplom an der Philipps-Universität (sehr gut) Diplomarbeit bei Prof. Dr. Wendorff
seit Mai 2003	Doktorand an der Philipps-Universität bei Prof. Dr. J.H. Wendorff
Juni bis Juli 2004	Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, Frankreich
seit September 2005	Student an der European Business School (EBS) – International University Schloss Reichartshausen

BERUFSERFAHRUNG

Juli bis September 1997 Februar und März 1998	Produktion der Bayer AG, Leverkusen
Juli und August 2000	Zentrale Forschung der Bayer AG, Leverkusen
September bis November 2001	Praktikum Wacker Chemie GmbH in Burghausen

SONSTIGES

2001 bis 2005 Sprecher des Jungchemikerforums der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Ortsgruppe Marburg

PUBLIKATIONEN

A. Bayer, C. Stillings, J.H. Wendorff; Quantum well/columnar discotic hybrids, *Liquid Crystals* 2006, 33 (10), 1103.

M. Steinhart, C. Stillings, S. Murano et al.; Tailoring the supramolecular architecture of liquid-crystalline nanowires, Abstracts of papers of the ACS, 230th ACS Meeting Washington 2005, U123738.

KONFERENZBEITRÄGE VORTRÄGE

Discotic liquid crystals in cylindrical confinement: supramolecular architecture of LC nanorods, 34. Topical Meeting of Liquid Crystals, Freiburg 2006

Discotic liquid crystals in cylindrical confinement: supramolecular architecture of LC nanorods, Complex Materials Summer School, Bremen 2006

Nanostrukturierung von Polymer- und Flüssigkristallsystemen, Treffen Kompetenzzentrum Nanochemie cc-nanochem, BASF Ludwigshafen, 2006

Discotic liquid crystals in cylindrical confinement, Seminar of the MPI of Microstructure Physics, Halle 2006

Scientific Kick-Off-Meeting NanoNetzwerkHessen, TU-Darmstadt 2005

Synthesis of discotic block copolymers: concepts and monomers, Seminaire du Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (F) 2004

KONFERENZBEITRÄGE POSTER

Discotic LCs and polymers in cylindrical confinement, Materialforschungstag Mittelhessen, Schloss Rauischholzhausen 30. Juni 2006

Morphology of discotic LC/polymer nanorods and nanofibres, Chemical Nanotechnology Talks VII, DECHEMA, Frankfurt 2006

Discotic liquid crystals in cylindrical confinement, Volkswagen Stiftung, Complex Materials Summer School, Bremen 2006

Liquid crystalline nanowires made of discotics, 33. Topical Meeting of Liquid Crystals, Paderborn 2005

Scientific Kick-Off-Meeting NanoNetzwerkHessen, TU-Darmstadt 2005

Discotics in polymer nanofibres and nanotubes, DFG-Gruppen Meeting, Fulda 2005

Discotics in polymer nanofibres and nanotubes, Materialforschungstag Mittelhessen, Schloss Rauischholzhausen 24. Juni 2005

Synthesis of discotic block copolymers: concepts and monomers, 32. Topical Meeting of Liquid Crystals, Halle 2004

KONFERENZ UND MESSETEILNAHMEN

Achema 2006, Messe Frankfurt

NanoequityEurope 2005 und 2006, Deutsche Börse, Hilton Hotel Frankfurt

Nanotechnology in Science Economy and Society, Marburg 2005 (u.a.)