

Ionomere zum Aufbau funktioneller Oberflächen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ralf Mruk

geboren in Gevelsberg

Mainz 2003

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Rudolf Zentel in der Zeit von Januar 2001 bis Oktober 2003 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2003

Inhaltsverzeichnis

<u>1. EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
1.1 FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN	1
1.2 FLÜSSIGKRISTALLINE IONOMERE.....	5
1.3 MULTISCHICHTAUFBAU.....	8
1.4 ELEKTRONENTRANSPORTIERENDE VERBINDUNGEN.....	11
1.5 ZIELSETZUNG.....	15
<u>2. ALLGEMEINER TEIL.....</u>	<u>17</u>
2.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER POLY(<i>N</i> -MONOALKYLACRYLAMIDE)	17
2.1.1 ZIELVERBINDUNGEN	17
2.1.2 SYNTHESE DER POLY(<i>N</i> -MONOALKYLACRYLAMIDE).....	20
2.1.3 PHASENVERHALTEN DER POLYMERE.....	35
2.2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER POLY(<i>N,N</i> -DIALKYLACRYLAMIDE)	44
2.2.1 ZIELVERBINDUNGEN	44
2.2.2 SYNTHESE DER POLY(<i>N,N</i> -DIALKYLACRYLAMIDE)	46
2.2.3 PHASENVERHALTEN DER POLYMERE.....	50
2.3 SYNTHESE VON POLYMEREN ZUR MODIFIKATION VON CADMIUMSELENID- NANOKRISTALLEN	53
2.3.1 ZIELVERBINDUNGEN	53
2.3.2 SYNTHESE DER POLYMERE	57
2.4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER TRIAZINPOLYMERE.....	61
2.4.1 ZIELVERBINDUNGEN	61
2.4.2 SYNTHESE DER TRIAZINHALTIGEN POLYMERE	63
2.4.3 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	67
2.5 OBERFLÄCHENMODIFIKATION DURCH ELEKTROSTATISCHE ABSCHIEDUNG.....	70
2.5.1 MULTISCHICHTAUFBAU MIT DER „SELF-ASSEMBLY“-METHODE	70
2.5.1 MULTISCHICHTEN AUS FLÜSSIGKRISTALLINEN IONOMEREN.....	73
2.5.2 RÖNTGENREFLEXION AN MULTISCHICHTEN	91
2.5.3 MULTISCHICHTEN AUS TRIAZINHALTIGEN POLYMEREN	102
2.5.4 ADSORPTION VON POLYMEREN AUF CADMIUMSELENID-NANOKRISTALLEN	105
<u>3. EXPERIMENTELLER TEIL.....</u>	<u>112</u>
3.1 VERWENDETE GERÄTE UND MATERIALIEN	112
3.2 SYNTHESE VON AMINEN FÜR POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN.....	115
3.3 SYNTHESE UND POLYMERISATION DES REAKTIVESTERMONOMERS	140
3.4 POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN	143
3.5 HERSTELLUNG DER TRIAZINHALTIGEN POLYMERE.....	151
3.6 DURCHFÜHRUNG DES MULTISCHICHTAUFBAUS.....	157
<u>4. ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>159</u>
<u>5. LITERATUR.....</u>	<u>163</u>

Liste der verwendeten Abkürzungen

AIBN	Azoisobutyronitril
Ag / AgCl	Silber-Silberchlorid
ATR	„attenuated total reflexion“ (abgeschwächte Totalreflexion, IR-Spektroskopie)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bs	breites Singulett (NMR-Spektroskopie)
CMC	„critical micelle concentration“ (kritische Mizellenkonzentration)
d	Schichtdicke (Röntgenreflexion)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Dublett von Dubletts (NMR-Spektroskopie)
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
δ	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	„differential scanning calorimetry“ (Differentialkalorimetrie)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden
i	isotrope Phase
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
k	kristalline Phase
λ	Wellenlänge
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
M_n	Molekulargewicht, Zahlenmittel
M_w	Molekulargewicht, Gewichtsmittel
min	Minuten
n	nematische Phase
ν	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (magnetische Kernresonanz(-Spektroskopie))
OLED	„organic light emitting diode“ (organische Leuchtdiode)
oop	„out of plane“ (aus der Ebene, IR-Spektroskopie)
PAMPS	Poly(2-acryloylamino-2-methylpropansäure Natriumsalz)
PCM	Poly(cholinmethacrylatbromid)
PEI	Poly(ethylenimin Hydrochlorid)
P_n	Polymerisationsgrad
ppm	„parts per million“ (NMR-Spektroskopie)
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
s	smektische Phase
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
θ	Streuwinkel (Röntgenreflexion)
THF	Tetrahydrofuran
TOPO	Trioctylphosphinoxid
V	Volt

1. Einleitung

1.1 Flüssigkristalline Verbindungen

Die ersten Verbindungen mit flüssigkristallinem Phasenverhalten wurden im Jahr 1888 von Reinitzer entdeckt.^[1] Flüssigkristalline Phasen zeichnen sich durch das gleichzeitige Auftreten von struktureller Ordnung und molekularer Beweglichkeit aus und stellen somit intermediäre Phasen (Mesophasen) zwischen einem perfekt geordnetem Kristall und einer ungeordneten Flüssigkeit dar.^[2,3]

Allgemein kann zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden werden. Thermotrope Flüssigkristalle können aus einer kristallinen Phase gebildet werden, indem die Beweglichkeit der Moleküle durch Temperaturerhöhung gesteigert wird. Im Gegensatz dazu beruht die Bildung von lyotropen flüssigkristallinen Phasen auf der Steigerung der Beweglichkeit durch den Zusatz eines Lösungsmittels.

Vorraussetzung für das Auftreten von thermotropen flüssigkristallinen Phasen ist das Vorhandensein von formanisotropen Molekülteilen (Mesogenen).^[4] Diese können die Gestalt von Stäbchen (kalamitische Phasen) oder Scheiben (diskotische Phasen) besitzen. Zur Gewährleistung der Beweglichkeit der Moleküle müssen die Mesogene mit flexiblen Endgruppen verknüpft werden.

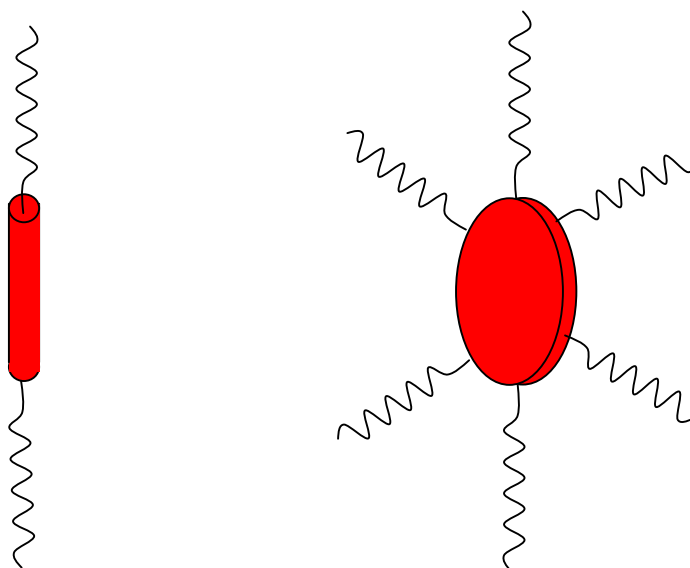


Abbildung 1.1: Schematische Struktur von Molekülen mit kalamitischem (links) und diskotischem (rechts) Phasenverhalten.

In kalamitischen Phasen sind die Moleküllängsachsen aller Mesogene weitgehend parallel ausgerichtet.^[5] Man unterscheidet hier allgemein zwischen smektischen Phasen, in denen die Mesogene in einer Schichtstruktur angeordnet sind, nematischen Phasen, in denen die Molekülschwerpunkte isotrop verteilt sind und cholesterischen Phasen, in denen die Chiralität der Moleküle eine Verdrillung der nematischen Phase verursacht, so dass sich eine helikale Überstruktur ausbildet.

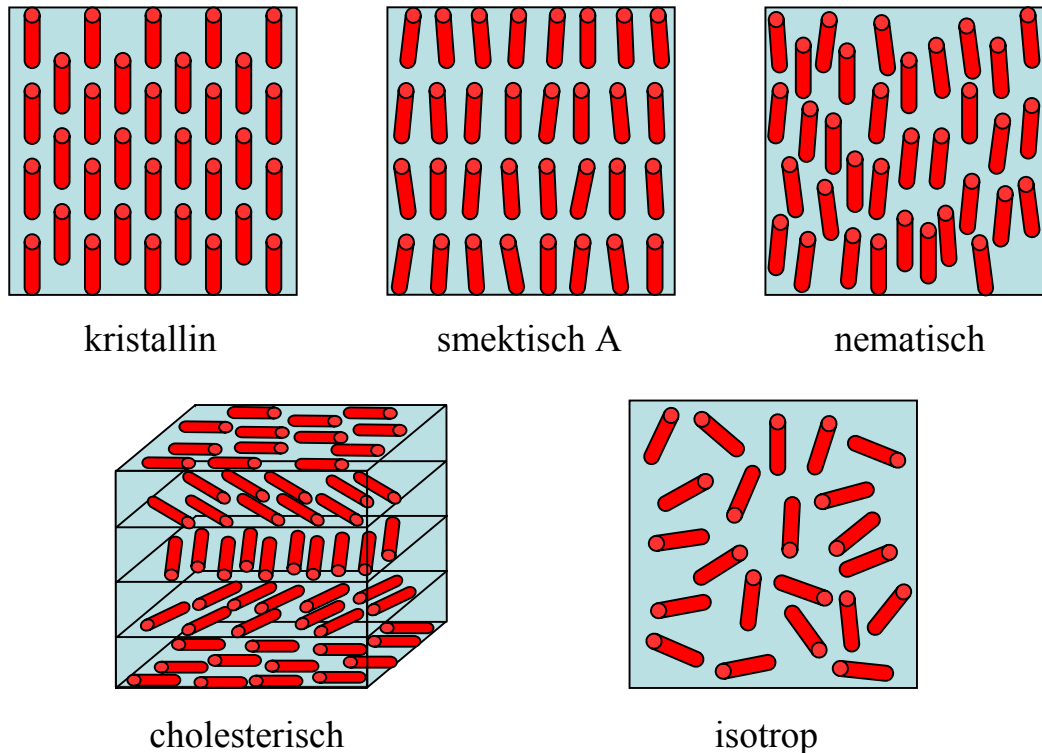


Abbildung 1.2 : Schematische Struktur von verschiedenen kondensierten Phasen.

Zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen sind nicht nur niedermolekulare Verbindungen, sondern auch Polymere befähigt.^[3;6-10] Bei flüssigkristallinen Polymeren kann zwischen flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren und flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren unterschieden werden. In flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren sind die Mesogene lateral über einen Spacer mit dem Polymerrückgrat verknüpft, während die Mesogene in Hauptkettenpolymeren Bestandteil des Polymerrückgrats sind. Bei Hauptkettenpolymeren kann zusätzlich zwischen vollaromatischen, starren Systemen, den sogenannten „rigid-rod“-Polymeren und semiflexiblen Polymeren, in denen die Mesogene durch Spacer getrennt sind, unterschieden

werden. Durch die Positionierung von Mesogenen sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitengruppen kann man kombinierte flüssigkristalline Polymere erhalten.

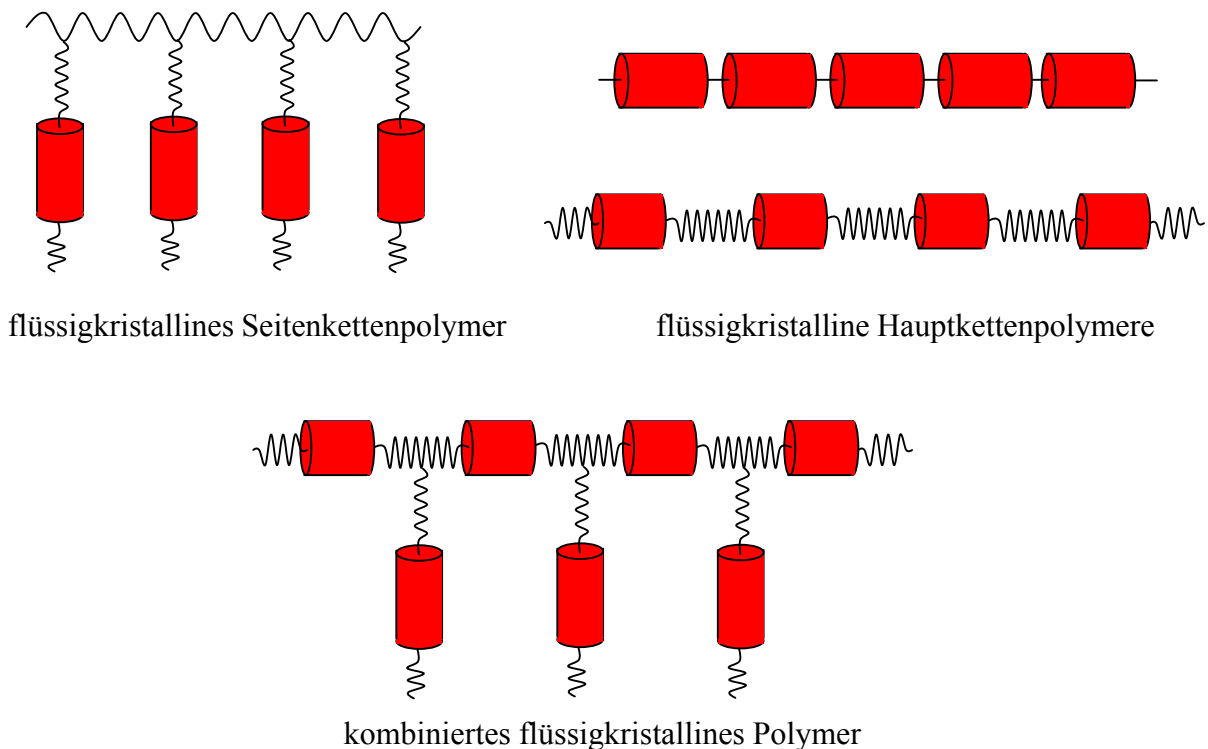


Abbildung 1.3: Schematische Strukturen verschiedener flüssigkristalliner Polymere.

Lyotrope Flüssigkristalle können in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden. Zum einen entstehen lyotrope Phasen, wenn lange stäbchenförmige Teilchen, die ein bestimmtes kritisches Verhältnis von Länge zu Durchmesser überschritten haben, mit Lösungsmittel versetzt werden. Hierbei sind die anisotropen, intermolekularen Abstoßungskräfte für die Bildung der lyotropen Phase verantwortlich.^[11] Beispiele für derartige Phasen sind Lösungen von aromatischen Polyamiden^[12-15] oder von Polyalkylisocyanaten^[16,17] in organischen Lösungsmitteln.

Die zweite Klasse von lyotropen Phasen kann durch Vermischung von niedermolekularen oder polymeren amphiphilen Verbindungen mit einem polaren Lösungsmittel (meist Wasser) erhalten werden. Oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) aggregieren die gelösten amphiphilen Moleküle zu Mizellen,^[18,19] die sich bei weiterer Konzentrationserhöhung zu verschiedenen flüssigkristallinen Phasen anordnen können.^[20,21] Die Art der flüssigkristallinen Phase hängt hierbei nicht direkt von der Struktur des Einzelmoleküls, sondern von der Struktur der Mizelle ab.

Wie oben beschrieben, können flüssigkristalline Phasen sowohl durch das Erhitzen von Molekülen, die anisotrope Mesogene enthalten, als auch durch das Vermischen von amphiphilen Molekülen mit Wasser erhalten werden. Durch Kombination des formanisotropen und des amphiphilen Strukturelements ist es möglich, Moleküle herzustellen, die zur Ausbildung von sowohl thermotropen als auch lyotropen Phasen befähigt sind. Derartige Moleküle werden als amphotrop bezeichnet.^[22,23] Die Struktur eines amphotropen Moleküls ist schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt. Es sind bereits zahlreiche Verbindungen bekannt, die amphotropes Verhalten zeigen.^[24-32]

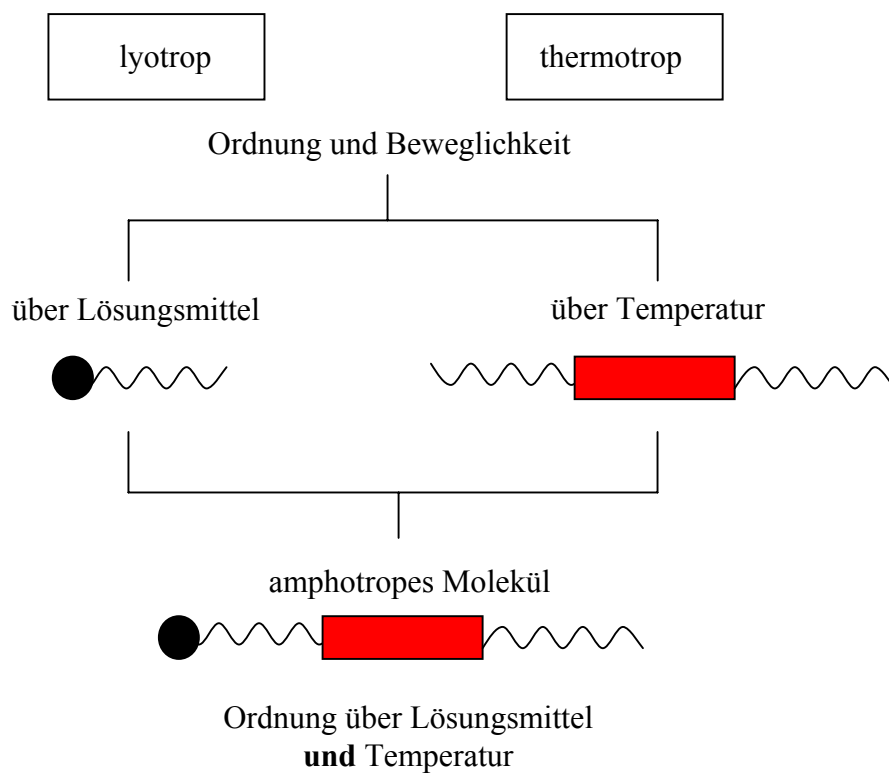


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung von Molekülen mit thermotropem, lyotropem und amphotropem Phasenverhalten.^[22]

1.2 Flüssigkristalline Ionomere

Ionische Polymere können durch Anbindung von ionischen Gruppen an das Polymerrückgrat erhalten werden. Hierbei kann zwischen Polyelektrolyten und Ionomeren unterschieden werden.^[33] Polyelektrolyte zeichnen sich dadurch aus, dass jede Wiederholungseinheit des Polymers mindestens eine ionische Gruppe besitzt. Als Ionomere werden hingegen Polymere mit einem nur geringen Anteil an ionischen Gruppen bezeichnet. Ionomere können z. B. durch polymeranaloge Einführung von ionischen Gruppen in einen Teil der Seitenketten eines Polymers erhalten werden. Beispiele für Ionomere sind in Abbildung 1.5 aufgeführt.

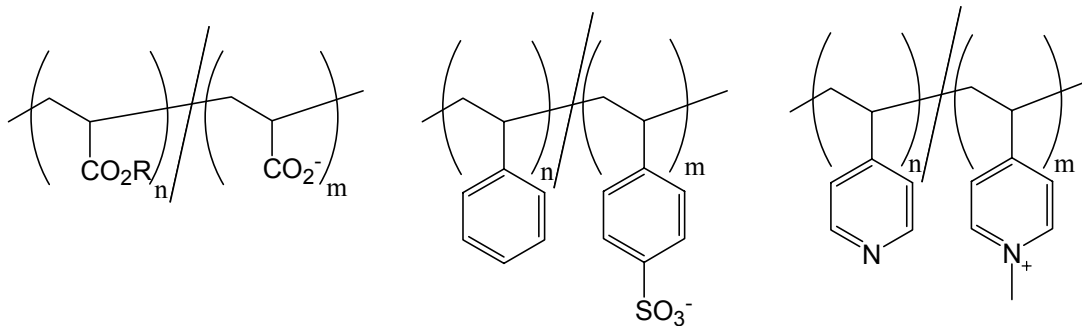


Abbildung 1.5: Strukturen verschiedener Ionomere.

Charakteristisch für die Struktur von Ionomeren ist die Phasenseparation zwischen der unpolaren Polymermatrix und den ionischen Gruppen. Die Aggregation der ionischen Gruppen wird im Wesentlichen von der Art des Ionenpaars, des Ionengehalts und der Polarität des Polymers beeinflusst.^[34] Die ionischen Gruppen ordnen sich nach der Theorie von Eisenberg^[35] oberhalb einer kritischen Konzentration in Form von Multipletts und Clustern in der Polymermatrix an und wirken so als physikalische Vernetzer. Die Zahl der Ionenpaare in den Multipletts ist durch sterische Effekte und die eingeschränkte Mobilität der an die Polymere gebundenen Ionen auf acht beschränkt. Als Cluster werden Aggregate der Ionenmultipletts bezeichnet, die allerdings im Gegensatz zu den Multipletts selbst von Polymeren durchsetzt sind. In Abbildung 1.6 sind die Strukturen von Multipletts und Clustern veranschaulicht.

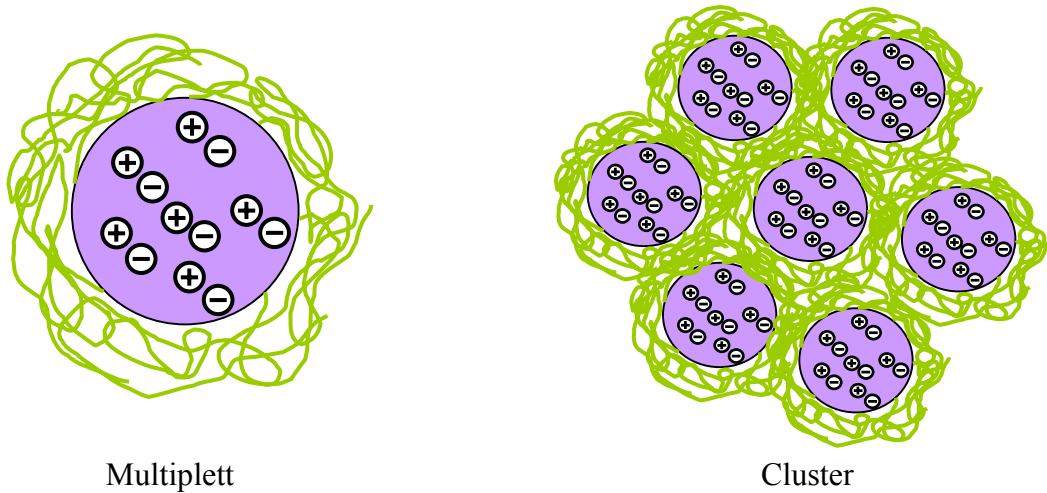


Abbildung 1.6: Strukturen von Multipletts und Clustern nach der Theorie von Eisenberg.^[35]

Durch die Kombination von ionischen Gruppen mit formanisotropen Mesogenen in einem Polymer lassen sich flüssigkristalline Ionomere erhalten. Diese zeigen analog zu herkömmlichen Ionomeren Phasenseparation zwischen den ionischen Gruppen und der Polymermatrix.^[36,37] Somit ist die Störung der flüssigkristallinen Phase bei genügend langem Abstand zwischen mesogenen und ionischen Gruppen nur gering. Zudem erfolgt eine physikalische Vernetzung der flüssigkristallinen Phase durch die ionischen Cluster. Die Strukturen von zwei bekannten flüssigkristallinen Ionomeren sind in Abbildung 1.7 aufgeführt.

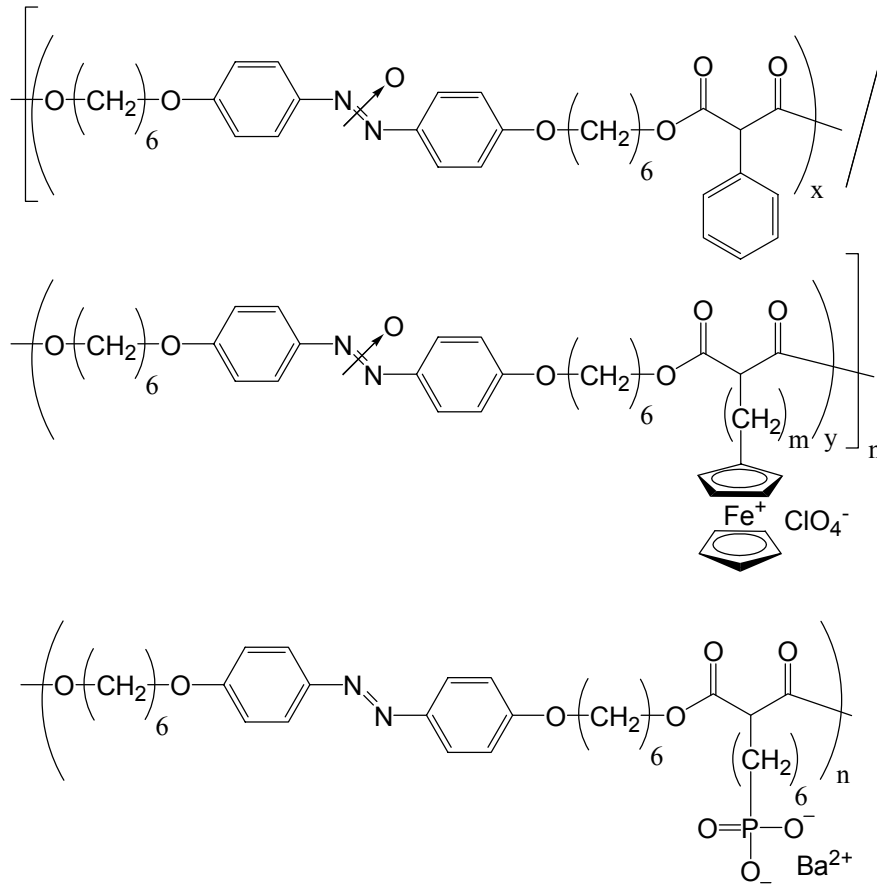


Abbildung 1.7: Strukturen bekannter flüssigkristalliner Ionomere.^[38,39]

1.3 Multischichtaufbau

Die Selbstorganisation von amphiphilen, wasserunlöslichen Verbindungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche ist seit langer Zeit bekannt. Durch den wiederholten Transfer der an der Grenzfläche befindlichen Monolagen auf ein geeignetes Substrat können Multischichten des Amphiphils erzeugt werden.^[40-42] Diese nach ihren Erfindern benannte Langmuir-Blodgett-Technik stellte den ersten Zugang zu ultradünnen Multischichtfilmen (mit Schichtdicken von wenigen Nanometern bis einigen hundert Nanometern) dar. In Abbildung 1.8 ist der Aufbau von Langmuir-Blodgett-Filmen schematisch dargestellt.

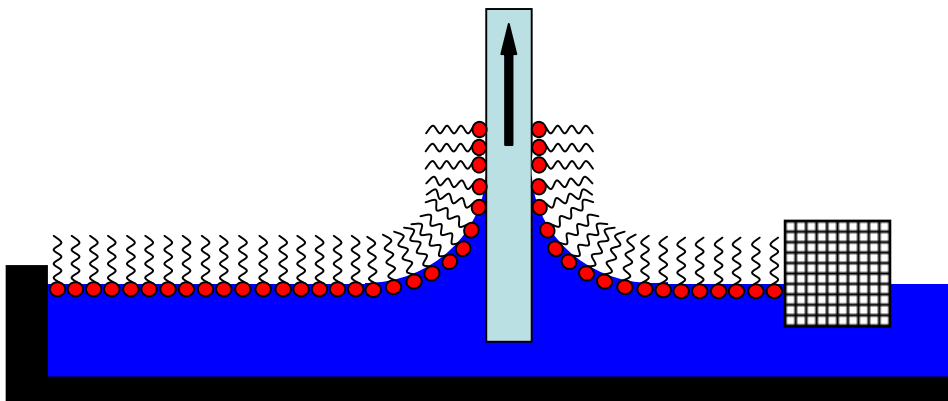


Abbildung 1.8: Aufbau von Langmuir-Blodgett-Filmen.

Eine weitere Methode zur Herstellung von ultradünnen Filmen ist die von Decher entwickelte „self-assembly“-Methode.^[43-46] Durch alternierendes Tauchen eines geladenen Substrats in Lösungen von verschiedenen geladenen ionischen Polymeren lassen sich auf sehr einfache Weise Multischichtsysteme aufbauen. Anstelle von Polymeren können auch niedermolekulare ionische Verbindungen mit starker Aggregationstendenz, wie z. B. Bolaamphiphile verwendet werden.^[44,47,48] Die treibende Kraft für die Adsorption der Polymere auf der Oberfläche ist der Entropiegewinn durch die freiwerdenden Gegenionen. Der Aufbau einer Multischicht nach der „self-assembly“-Methode ist in Abbildung 1.9 dargestellt.

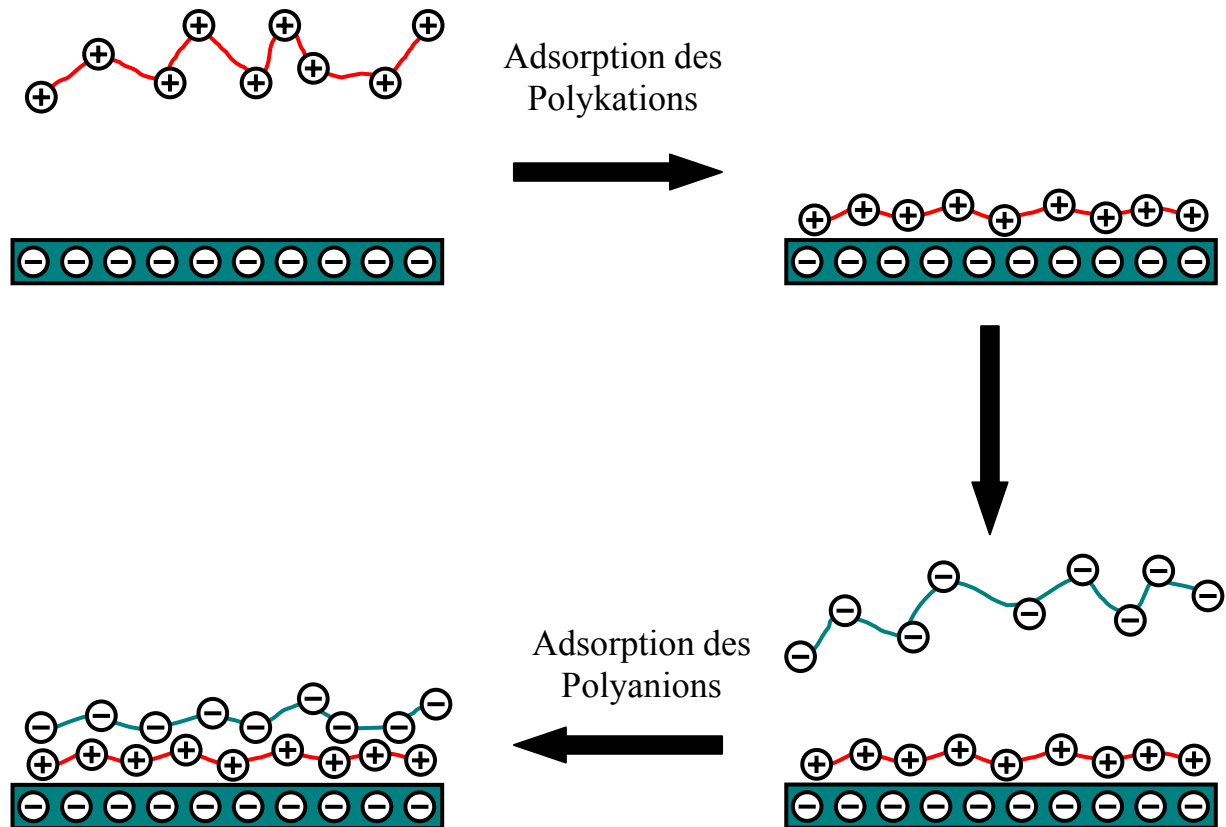


Abbildung 1.9: Aufbau einer Multischicht nach der „self-assembly“-Methode.

Aufgrund der breiten Anwendbarkeit und der einfachen Durchführbarkeit hat die „self-assembly“-Methode in den letzten Jahren große Beachtung gefunden und ist zur Herstellung von Multischichtsystemen aus zahlreichen ionischen Verbindungen herangezogen worden.^[49-58]

Untersuchungen von mit der „self-assembly“-Methode hergestellten Polyelektrolytmultischichten zeigen, dass keine scharfen Grenzen zwischen den einzelnen Schichten existieren, sondern dass eine starke Durchdringung der einzelnen Schichten stattfindet.^[46] Ebenso konnte gezeigt werden, dass keine oder nur extrem geringe Mengen an niedermolekularen Gegenionen in den Multischichtsystemen verbleiben und dass somit die Ionenpaarbildung aus den verschieden geladenen Polymeren praktisch quantitativ verlaufen muss.^[59]

Von besonderem Interesse ist der Aufbau von Multischichtsystemen aus flüssigkristallinen Ionomeren. Hierbei stellt sich die Frage, inwieweit sich das flüssigkristalline Verhalten in Substanz auf die Ordnung innerhalb des Schichtsystems auswirkt. Hierzu wurden zahlreiche

Röntgenreflexionsuntersuchungen mit Multischichtsystemen aus verschiedenen flüssigkristallinen Ionomeren durchgeführt.^[60-63] In den meisten Fällen konnten dabei jedoch lediglich Kiessig-Ringe, die auf Reflexionen an den Grenzflächen des gesamten Films zurückzuführen sind, beobachtet werden. Das Auftreten von Bragg-Peaks, die das Vorhandensein einer inneren Ordnung in den Filmen belegen, wurde hingegen nur in Einzelfällen beobachtet.^[60,61] Die Abwesenheit von innerer Ordnung in derartigen Multischichtsystemen kann mit dem kinetisch kontrollierten Adsorptionsprozeß erklärt werden. Da die verwendeten flüssigkristallinen Ionomere lediglich thermotrope, aber keine lyotropen Phasen ausbilden, existiert in der Anwesenheit von Lösungsmittel keine geordnete Phase. Die Bildung der Ionenpaare erfolgt jedoch bereits während der Adsorption in Anwesenheit von Lösungsmittel. Da die Bildung der Ionenpaare praktisch irreversibel erfolgt, wird die Mobilität der Polymerketten sehr stark eingeschränkt, so dass anschließend in Abwesenheit von Lösungsmittel keine Ausbildung einer geordneten Struktur mehr erfolgen kann.

1.4 Elektronentransportierende Verbindungen

Anorganische Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass sie je nach Dotierung sowohl zum Ladungstransport über positive Löcher (Orte mit lokalem Elektronendefizit) als auch über zusätzliche Elektronen (Orte mit lokalem Elektronenüberschuß) befähigt sind.^[64,65] So erfolgt der Ladungstransport bei p-dotiertem Silizium über Lochleitung, während er bei n-dotiertem Silizium über Elektronenleitung erfolgt. Ein Modell des Ladungstransports in einem p- und einem n-Leiter ist in Abbildung 1.10 gezeigt.

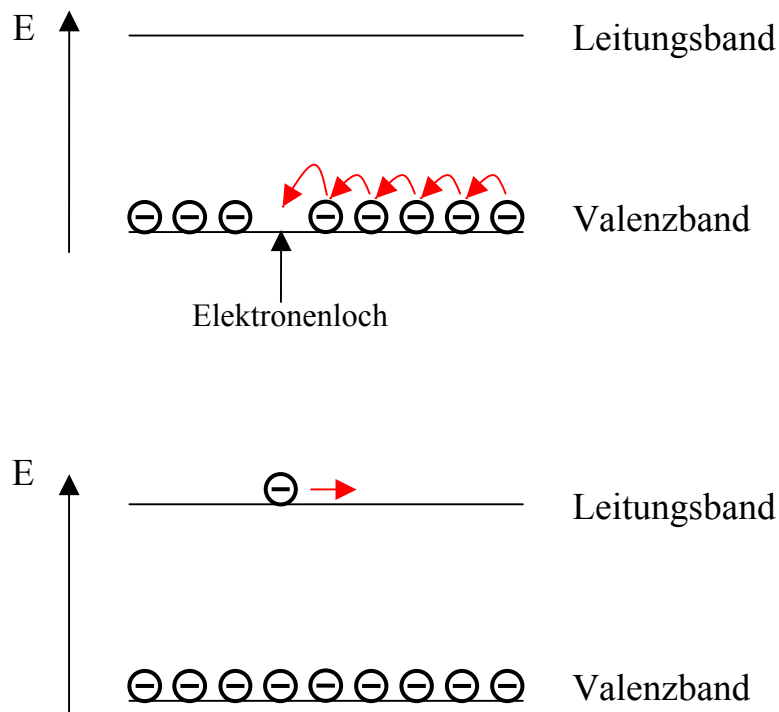


Abbildung 1.10: Ladungstransport in p-Leitern (oben) und n-Leitern (unten).

Zusätzlich zu den weit verbreiteten anorganischen Halbleitern sind in den letzten Jahren organische Halbleiter zum Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden.^[66,67] So wurden zahlreiche Anstrengungen zur Herstellung von organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[68-71] (Abb. 1.11) und organischen Feldeffekttransistoren^[72-75] unternommen. Organische, insbesondere polymere Halbleiter besitzen gegenüber anorganischen Halbleitern den Vorteil, dass sie einfacher verarbeitbar und auch für die Herstellung von flexiblen elektrooptischen Bauteilen geeignet sind.

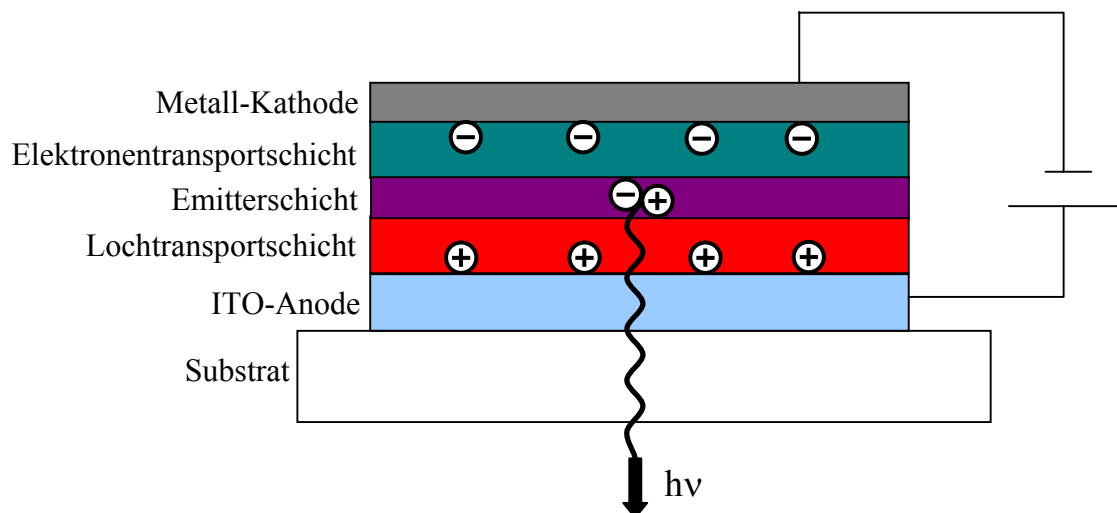


Abbildung 1.11: Modell einer organischen Leuchtdiode (OLED).

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern sind die meisten organischen Halbleiter nur zu einer Art des Ladungstransports befähigt. Hierbei sind die Verbindungen mit lochleitenden Eigenschaften deutlich in der Mehrzahl. So wurden die lochleitenden Eigenschaften von z. B. Oligo- bzw. Polythiophenen und Triarylaminen, bei denen dem Elektronenloch ein Radikalkation entspricht, eingehend untersucht.^[67;76-78] Eine Auswahl der bekannten organischen Lochleiter ist in Abbildung 1.12 dargestellt.

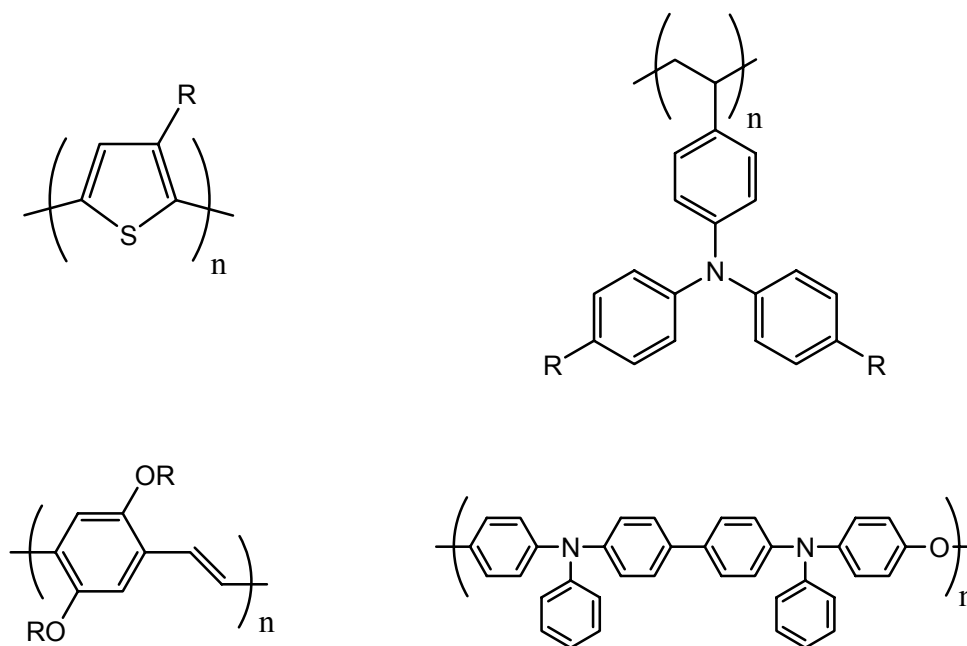


Abbildung 1.12: Organische Verbindungen mit lochleitenden Eigenschaften.

Im Vergleich zur großen Menge der lochleitenden organischen Verbindungen ist nur eine geringe Anzahl an organischen Elektronenleitern mit stabilem Radikalanion bekannt.^[79] Diese sind meist niedermolekulare Verbindungen, die, mit Ausnahme von C₆₀,^[80] ein erstes Reduktionspotential besitzen, welches negativer als das des Sauerstoffs (-0,8 V bezogen auf Ag / AgCl) ist. Die Tatsache, dass Sauerstoff einfacher reduziert wird als diese Verbindungen, führt dazu, dass sie nicht für die Verwendung in elektronischen Bauteilen, die mit Sauerstoff in Berührung kommen, geeignet sind. Abbildung 1.13 zeigt einige bekannte organische Elektronenleiter.

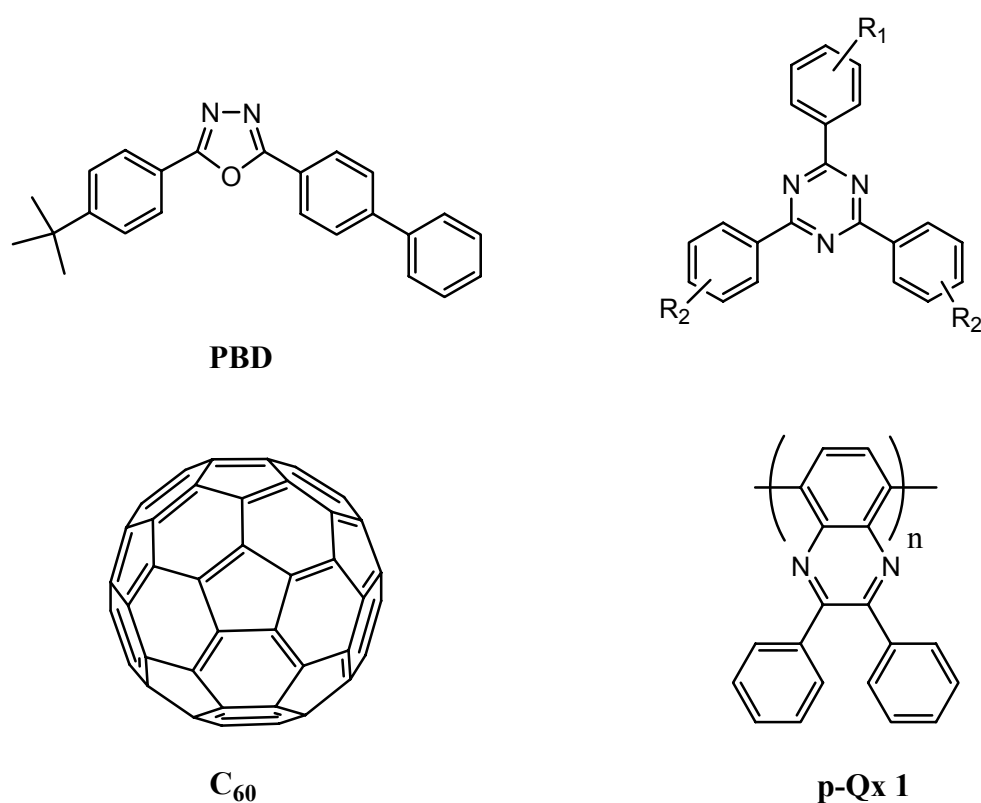


Abbildung 1.13: Organische Verbindungen mit elektronenleitenden Eigenschaften.

Eine organische Substanzklasse, die zum Elektronentransport befähigt ist, ist die der Triaryltriazine.^[81,82] Werden als aromatische Substituenten hierbei unsubstituierte oder mit Elektronendonatoren substituierte Phenylringe verwendet, so besitzen diese Verbindungen erste Reduktionspotentiale im Bereich von -2,0 V (bezogen auf Ag / AgCl). Der Betrag des Reduktionspotentials kann deutlich verringert werden, wenn statt Phenylsubstituenten stärker elektronenziehende Substituenten, z. B. Pyridylsubstituenten, verwendet werden. So konnte für das Tripyridyltriazin, in dem alle Pyridylreste zusätzlich mit Iodmethan quarternisiert

wurden (Abb. 1. 14), ein erstes Reduktionspotential von -0,28 V (bezogen auf Ag / AgCl) gefunden werden.^[83]

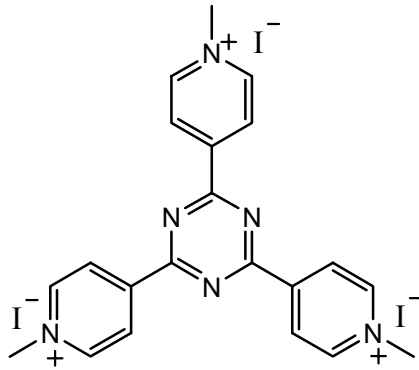


Abbildung 1.14: Struktur eines sehr leicht reduzierbaren Triaryltriazins.^[83]

1.5 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Möglichkeit erarbeitet werden, unter Verwendung der „self-assembly“-Methode funktionelle Multischichtfilme aufzubauen, die in ihren Subschichten räumlich separiert sind und Eigenschaften wie z. B. Fluoreszenz oder die Fähigkeit zum Elektronen- oder Lochtransport besitzen. Ein potentiell Ziel, das durch die Herstellung dieser Filme möglich sein könnte, ist die Realisierung einer aus einer lochleitenden Schicht und einer elektronenleitenden Schicht bestehenden Diode durch Selbstorganisation. Ein Ansatz hierzu besteht darin, Systeme zu entwickeln, die beim Multischichtaufbau durch Selbstorganisation einen Film mit definierten Subschichten ergeben. Dazu kann auf flüssigkristalline Ionomere, die amphotrop sind, also sowohl in Substanz als auch in Gegenwart von Lösungsmitteln flüssigkristalline Phasen ausbilden können, zurückgegriffen werden.

Solche Ionomere mit amphotropen Eigenschaften können durch polymeranaloge Umsetzung eines Reaktivesterpolymers mit verschiedenen Aminen hergestellt werden. Hierzu müssen zum einen Amine, die mesogene Gruppen enthalten, und zum anderen Amine, die ionische Gruppen enthalten, synthetisiert werden. Für die Synthese sollen zunächst primäre Amine mit Biphenyl-, Azobenzol- und substituierten Bisstilbengruppen als Mesogene verwendet werden. Als ionische Gruppen sollen für diese Ionomere Tetraalkylphosphoniumsalze als Kationen und Carboxylate als Anionen verwendet werden. Anschließend soll das Phasenverhalten der hergestellten Ionomere untersucht werden. Dabei sind sowohl die thermotropen als auch die lyotropen Eigenschaften der Ionomere relevant.

Als Strukturvariation sollen ebenfalls sekundäre Amine an ein Reaktivesterpolymer angebunden werden. Dabei ist vor allem die Herabsetzung der Steifigkeit der Polymerhauptketten durch den Wegfall der in Poly(*N*-monoalkylacrylamiden) vorhandenen Wasserstoffbrücken von Interesse. Auch von den so hergestellten Poly(*N,N*-dialkylacrylamiden) soll das Phasenverhalten eingehend untersucht werden.

Das Konzept der polymeranalogen Umsetzung eines Reaktivesterpolymers mit verschiedenen Aminen soll ebenfalls dazu verwendet werden, Polymere herzustellen, die zur Adsorption auf Cadmiumselenid-Nanokristallen geeignet sind. Hierbei sollen zum einen Ionomere, die auf ionisch funktionalisierten Nanokristallen adsorbieren können, und zum anderen

aminogruppenhaltige Polymere, die direkt auf unfunktionalisierten Nanokristallen adsorbieren können, hergestellt werden. Darüber hinaus sollen beide Polymere mit Fluoreszenzfarbstoffen funktionalisiert werden, so dass anschließend Untersuchungen über den Energietransfer zwischen den Nanokristallen und den Farbstoffen durchgeführt werden können.

In einem weiteren Teil der Arbeit sollen Polyelektrolyte mit Elektronentransport-Eigenschaften synthetisiert werden. Dies kann durch Polykondensation von pyridylsubstituierten Triazinen mit α,ω -Dihalogenalkanen geschehen. Die so hergestellten Polymere sollten aufgrund der stark elektronenziehenden Substituenten leichter reduzierbar sein als Sauerstoff. Das Redoxverhalten der Polymere kann cyclovoltammetrisch untersucht werden.

Im letzten Teil der Arbeit sollen sowohl aus den flüssigkristallinen Ionomeren als auch aus den Elektronentransport-Polymeren Multischichten nach der „self-assembly“-Methode hergestellt werden. Der Verlauf des Multischichtaufbaus kann dabei mit Hilfe der UV-Spektroskopie beobachtet werden. Bei den Multischichten der flüssigkristallinen Ionomere ist besonders das Vorhandensein von innerer Ordnung von Interesse. Aufgrund ihres amphotropen Charakters sollten sich die Ionomere in Gegenwart von Lösungsmittel vororientieren können und somit geordnete Schichten ausbilden. Dieses kann mit Hilfe der Röntgenreflexion überprüft werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Synthese und Charakterisierung der Poly(*N*-Monoalkylacrylamide)

2.1.1 Zielverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Ionomere mit amphotropen Eigenschaften synthetisiert werden. Um sowohl thermotrope als auch lyotrope Eigenschaften zu besitzen muss ein Polymer einerseits amphiphil sein, damit eine Orientierung in Lösung möglich ist, und andererseits mesogene Gruppen besitzen, damit das Aufrechterhalten einer geordneten Struktur auch ohne Lösungsmittel möglich ist. Statistische Polyacrylamid-Copolymere, die Seitenketten mit ionischen Endgruppen und Seitenketten mit mesogenen Gruppen besitzen, scheinen für diesen Zweck geeignet zu sein (Abb. 2.1).

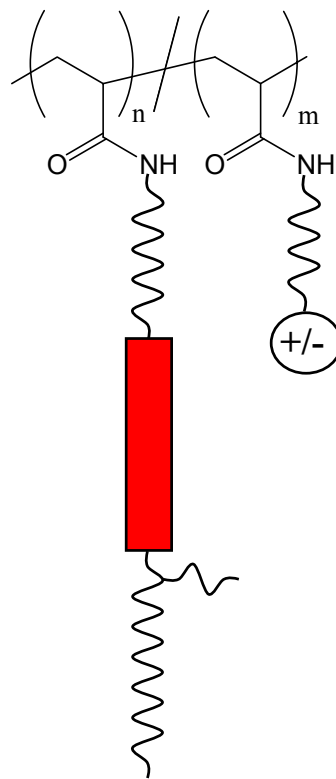


Abbildung 2.1: Struktur der Zielverbindungen, wobei die Art der ionischen Ladung (kationisch, anionisch) noch nicht festgelegt ist.

Aufgrund der Polaritätsunterschiede zwischen den ionischen und den unpolaren nichtionischen Seitenketten sollte eine Mikrophasenseparation stattfinden und somit der amphiphile Charakter des Polymers gewährleistet sein. Für die thermotropen Eigenschaften

des Polymers ist es notwendig, dass die mesogenen Gruppen über Spacer von der Polymerhauptkette getrennt sind. Lange unpolare Endgruppen in den mesogenhaltigen Seitenketten sollten den amphiphilen Charakter des Polymers unterstützen und die Phasenübergangstemperaturen senken. Durch eine Verzweigungsstelle in den Endgruppen sollte die Löslichkeit der Polymere verbessert und die Kristallisation erschwert werden. Die racemische Konfiguration an der Verzweigungsstelle sollte zu einer weiteren Unterdrückung der Kristallisation führen. Ebenfalls vorteilhaft an den geplanten Polymeren ist die hohe chemische Stabilität der Amidgruppe. Allerdings sollten die Wasserstoffbrücken, die zwischen den Amid-Bindungen wirken, zu einer Erniedrigung der Mobilität der Hauptkette und somit zu einer verlangsamten Orientierung führen. Die Zielverbindungen sollten durch polymeranaloge Reaktion eines Reaktivesterpolymers mit den entsprechenden Aminen leicht zugänglich sein.

Für die Zielverbindungen sollen drei verschiedene Mesogene verwendet werden (Abb.2.2). Das Biphenyl- und das Azobenzol-Mesogen wurden wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, das substituierte Bisstilben-Mesogen vor allem wegen seiner Fluoreszenz^[84,85] und der damit verbundenen Möglichkeit, fluoreszierende Multischichtsysteme aufzubauen, ausgewählt.

Als ionische Gruppen sollen Tetraalkylphosphonium- und Carboxylatgruppen verwendet werden (Abb. 2.2). Die Verwendung von Tetraalkylphosphoniumgruppen ist hauptsächlich aufgrund ihrer im Vergleich zu Tetraalkylammoniumgruppen deutlich erhöhten thermischen Stabilität sinnvoll. Der Hauptgrund für die Verwendung von Carboxylaten liegt in der einfachen polymeranalogen Hydrolysierbarkeit der entsprechenden Ester.

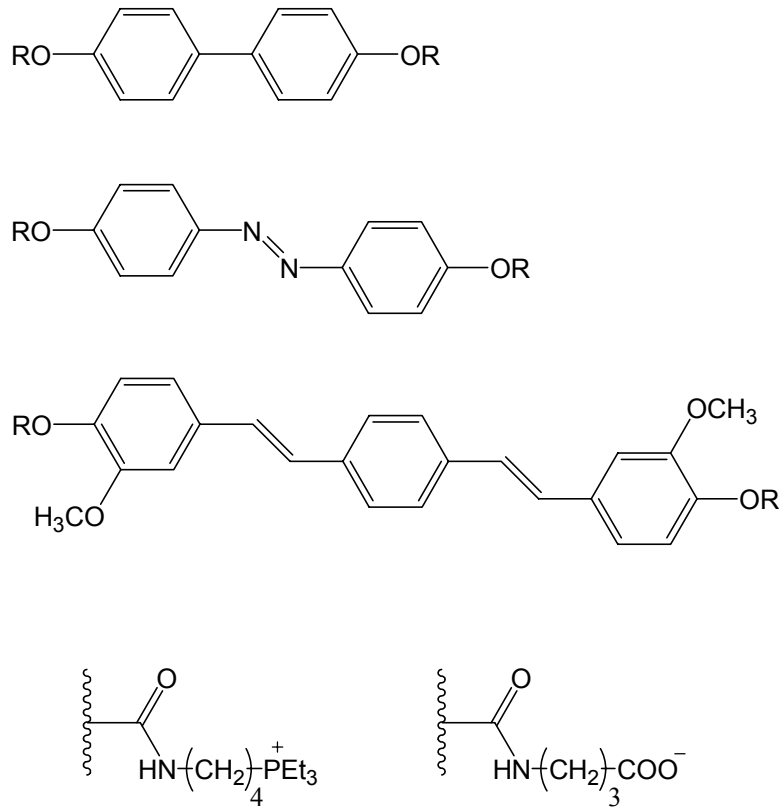


Abbildung 2.2: Mesogene und ionische Seitenketten der Zielverbindungen.

2.1.2 Synthese der Poly(*N*-Monoalkylacrylamide)

2.1.2.1 Synthese der mesogenhaltigen Amine

Von den drei verwendeten Mesogenen ist das Biphenylmesogen in Form von 4,4'-Dihydroxybiphenyl als einziges kommerziell erhältlich. Die anderen beiden Mesogene mussten in Form der entsprechenden Bisphenole synthetisiert werden.

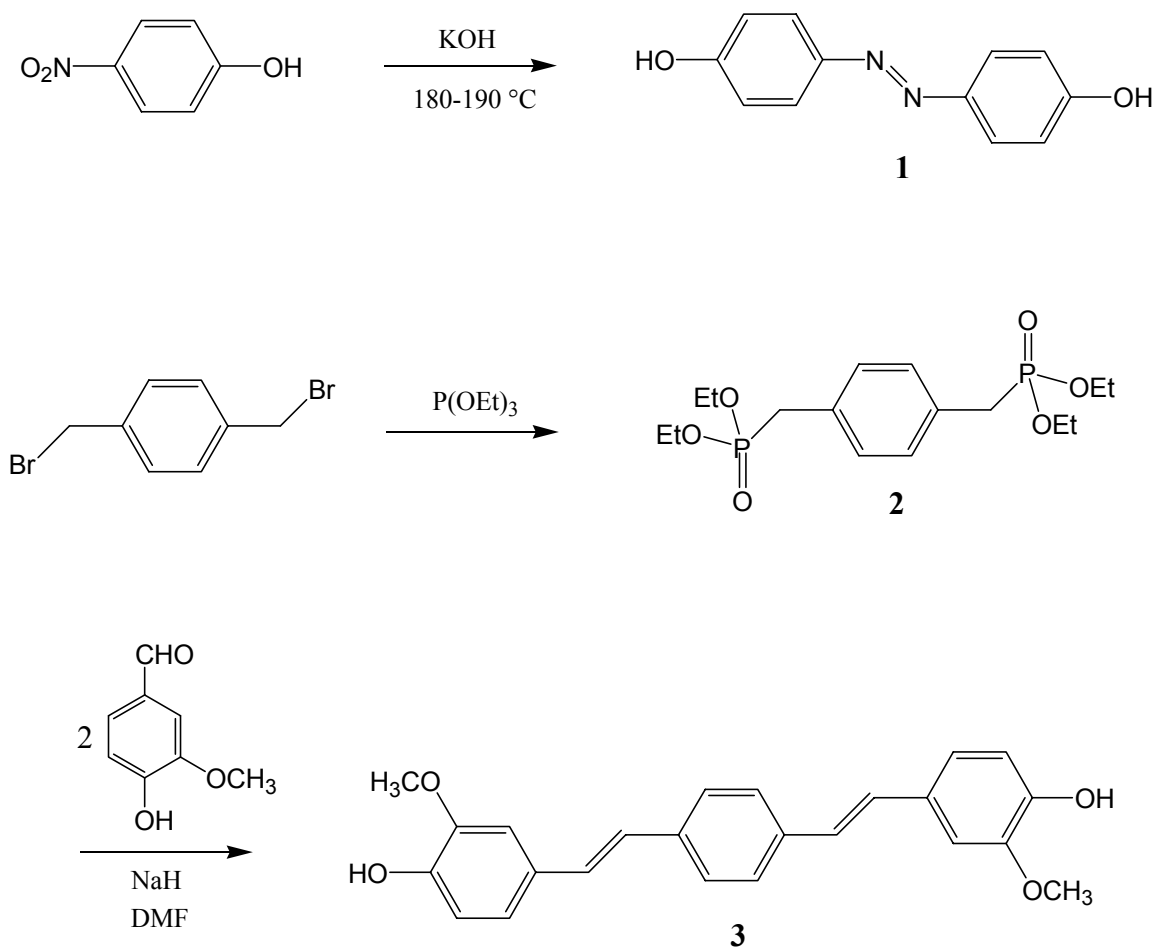


Abbildung 2.3: Synthese der Bisphenole.

Die Synthese des 4,4'-Dihydroxyazobenzols **1** erfolgte durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumhydroxid und 4-Nitrophenol auf 180-190 °C.^[86] Das Bisphenol des Bisstilbens **3** wurde ausgehend von α,α' -Dibrom-*p*-xylol hergestellt. Dieses wurde mit zwei Äquivalenten Triethylphosphit ohne weiteres Lösungsmittel in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion zu dem Bisphosphonsäuretetraethylester **2** umgesetzt.^[87] Anschließend wurde das Bisphenol **3** durch

eine Horner-Reaktion von Verbindung **2** mit zwei Äquivalenten Vanillin erhalten. Als Base wurde dabei Natriumhydrid verwendet.^[85,88]

Die Einführung der 2-Octyl-Endgruppen erfolgte durch Reaktion der Bisphenole mit (\pm)-4-Toluolsulfonsäure-2-octylester **4**. Dieser konnte zuvor durch Umsetzung von 4-Toluolsulfonsäurechlorid mit (\pm)-2-Octanol in Pyridin als Lösungsmittel erhalten werden.^[89] Für die Veretherungsreaktionen der Bisphenole mit Verbindung **4** zu den entsprechenden monoveretherten Bisphenolen **5-7** wurde in den Fällen des Biphenyls und der Azoverbindung Methanol als Lösungsmittel verwendet. Im Falle des schwerer löslichen Bisstilbens **3** musste ein Gemisch aus DMF und Methanol verwendet werden. Die Deprotonierung der Phenole zu den entsprechenden Phenolaten fand in allen Fällen durch Zusatz von einem Äquivalent Kaliumhydroxid statt. Alle so hergestellten Verbindungen wurden nach erfolgter Reaktion säulenchromatographisch gereinigt.

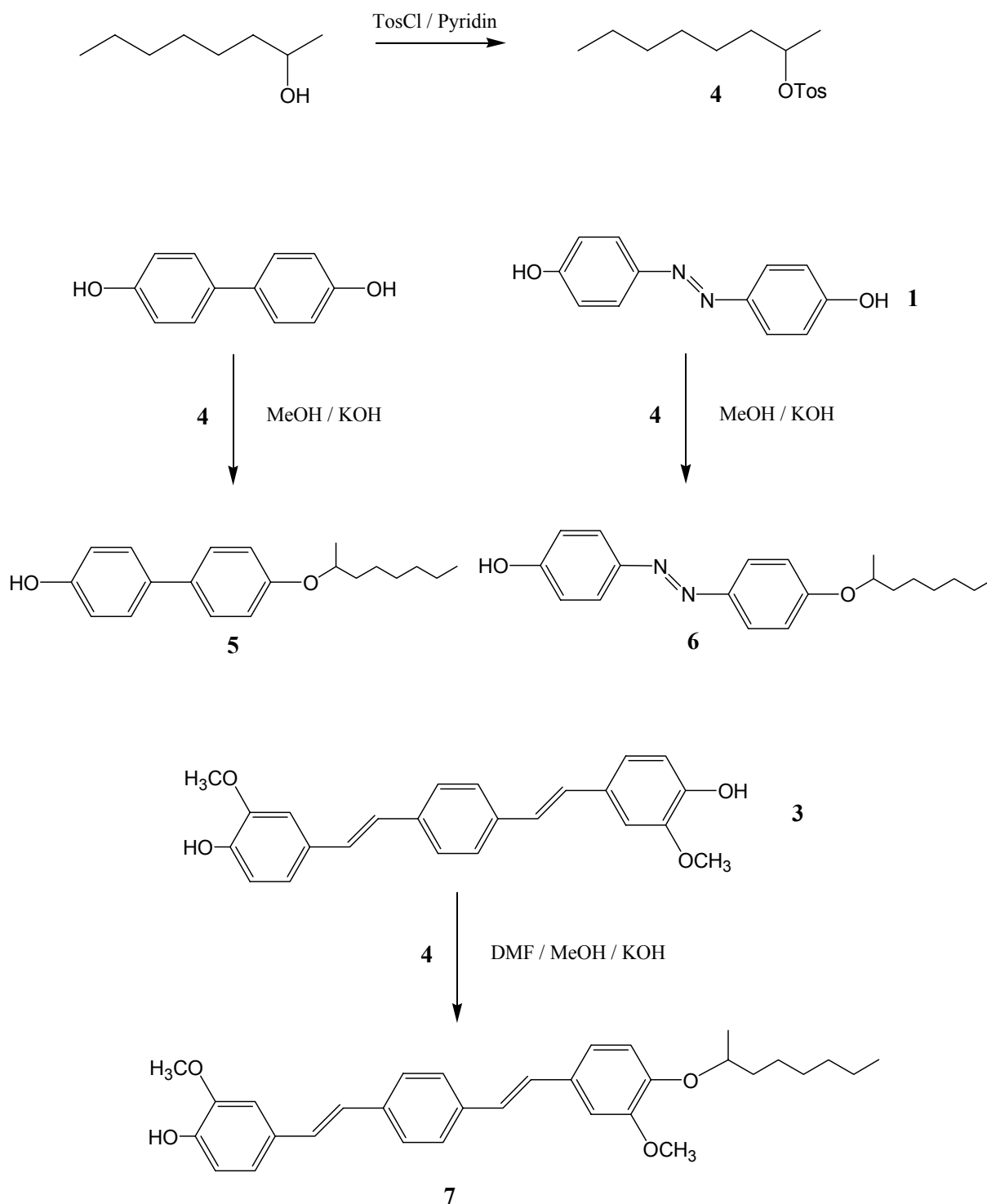


Abbildung 2.4: Synthese der monoveretheraten Bisphenole.

Zur Einführung des Spacers und der Aminogruppe wurden die monoveretheraten Bisphenole **5-7** mit *N*-(6-Bromhexyl)phthalimid **8** zur Reaktion gebracht. Dieses wurde durch Umsetzung des Kaliumsalzes des Phthalimids mit einem Überschuss von 1,6-Dibromhexan synthetisiert.^[90] Nach erfolgter Reaktion musste das Rohprodukt hierbei säulenchromatographisch gereinigt werden.

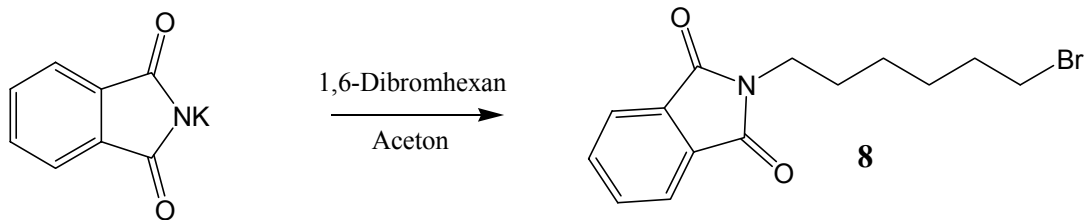


Abbildung 2.5: Synthese von *N*-(6-Bromhexyl)phthalimid.

Die anschließende Veretherung wurde in den Fällen der Verbindungen **5** und **6** wiederum in Methanol mit Kaliumhydroxid als Base durchgeführt, während im Falle des Bisstilbens **7** eine Claisen-Veretherung in Isopropylmethylketon mit Kaliumcarbonat als Base erfolgte. Als Produkte wurden die Verbindungen **9-11** erhalten.

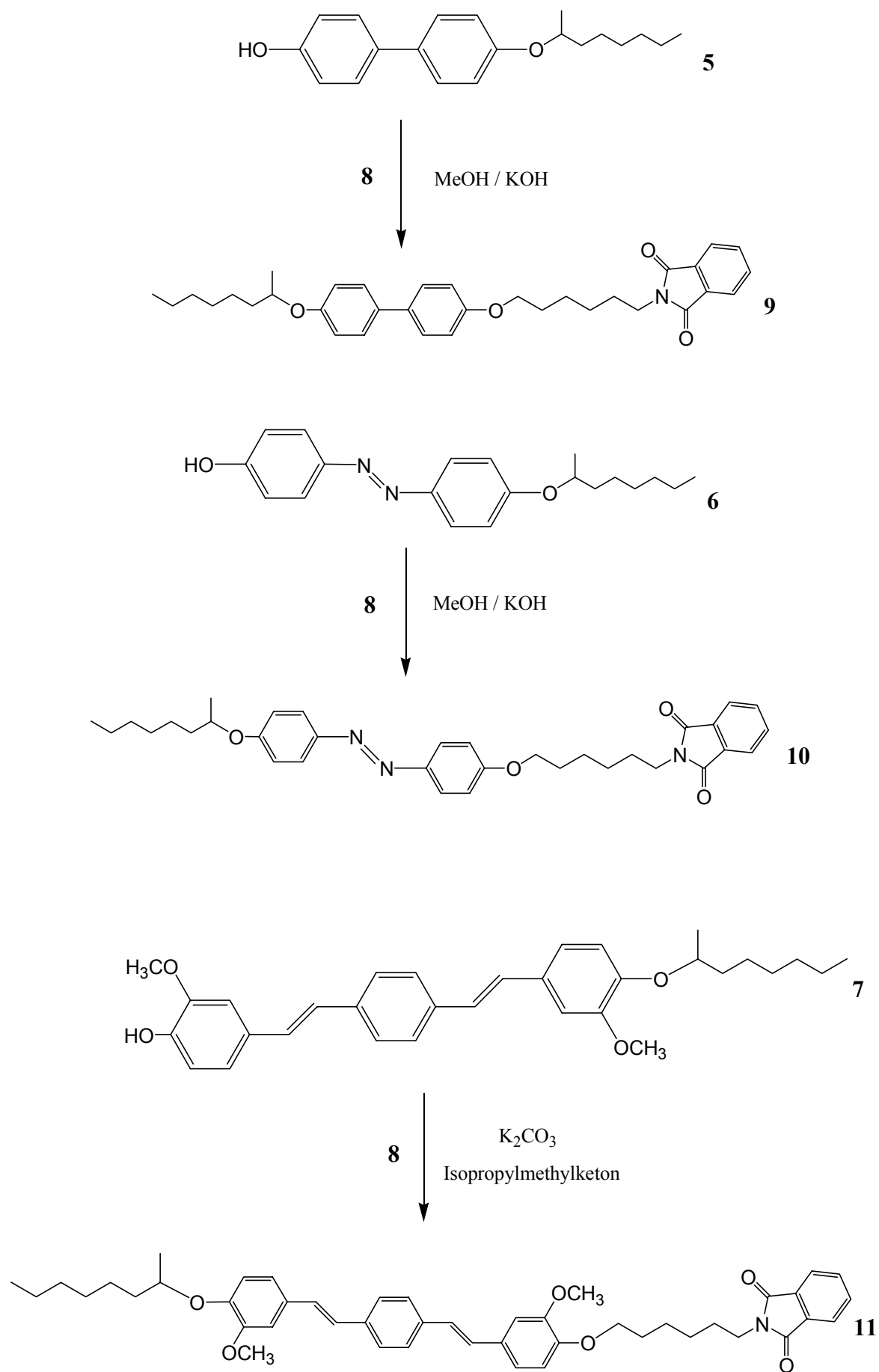
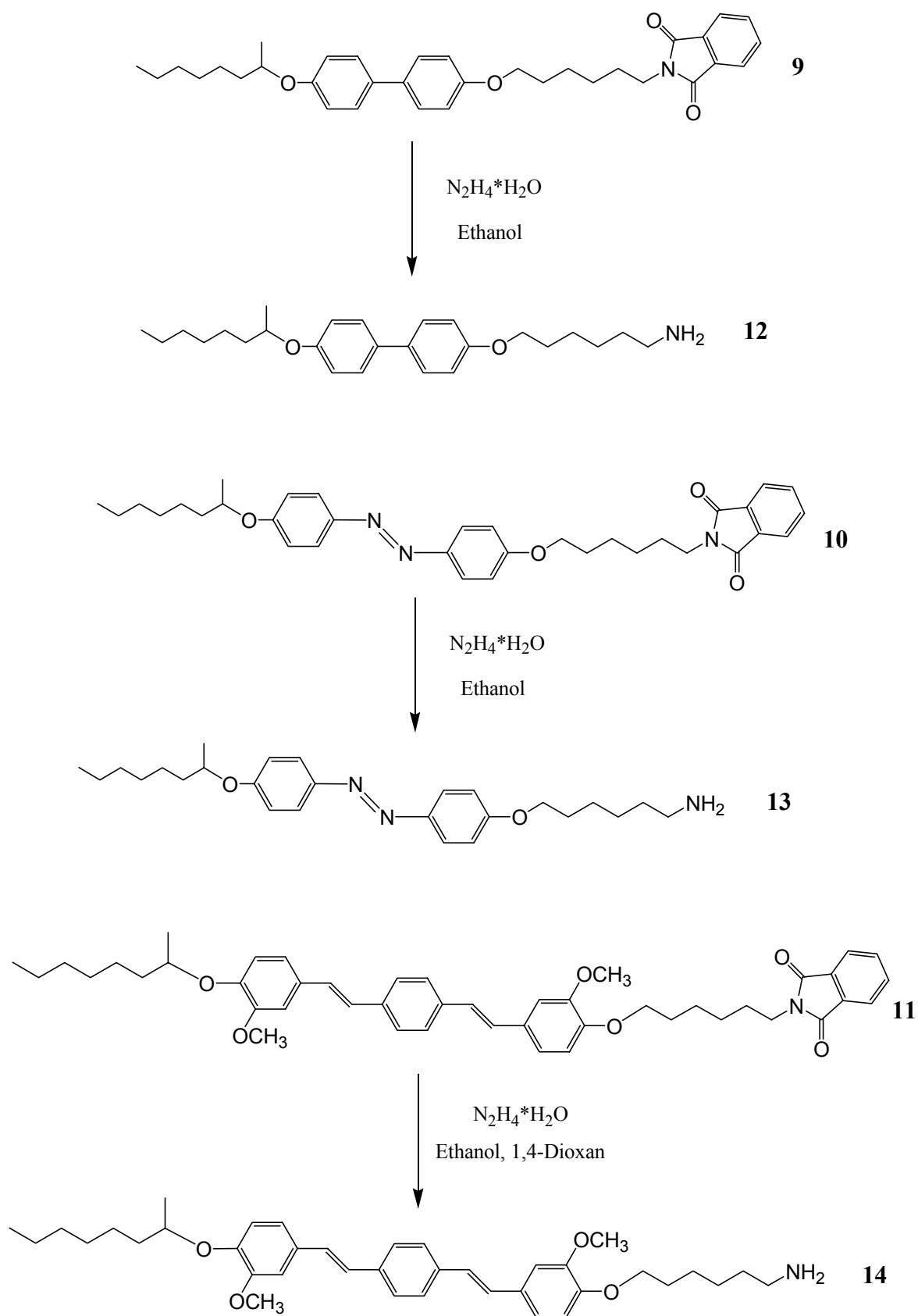


Abbildung 2.6: Synthese der Phthalimide 9-11.

Die Entschützung der Phthalimide **9-11** zu den entsprechenden Aminen **12-14** erfolgte durch Reaktion mit Hydrazinhydrat in Ethanol.^[91] Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Bisstilbens **11** in Ethanol wurde hier als Lösungsmittel ein Gemisch aus 1,4-Dioxan und Ethanol verwendet.

Abbildung 2.7: Entschützung der Phthalimide **9-11** zu den entsprechenden Aminen.

2.1.2.2 Synthese der ionischen Amine

Als ionische Gruppen sollten wie oben erwähnt Carboxylate und Tetraalkylphosphoniumsalze dienen. Der zur Einführung der Carboxylat-Gruppen ins Polymer erforderliche 4-Aminobuttersäuremethylester ist in Form des Hydrochlorids kommerziell erhältlich. Das tetraalkylphosphoniumsalzhaltige Amin konnte ausgehend vom Kaliumsalz des Phthalimids hergestellt werden. Hierzu wurde dieses zunächst mit einem Überschuss 1,4-Dibrombutan zum *N*-(4-Brombutyl)phthalimid **15** umgesetzt. Im Gegensatz zum 1,6-Dibromhexan ist das 1,4-Dibrombutan wesentlich flüchtiger, so dass überschüssiges Edukt im Ölpumpenvakuum abdestilliert werden konnte und somit eine säulenchromatographische Reinigung des Produkts entfiel. Im nächsten Schritt wurde *N*-(4-Brombutyl)phthalimid mit Triethylphosphin zum Phosphoniumsalz **16** umgesetzt. Aus diesem wurde nun durch mehrtägiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure die Phthalimid-Gruppe abgespalten und somit das Amin in Form des Hydrochlorids **17** gewonnen.^[91] Die Analyse der Gegenionen ergab, dass tatsächlich der größte Teil des Bromids in Verbindung **16** gegen Chlorid ausgetauscht wurde. Allerdings sind immer noch Reste von Bromid nachweisbar.

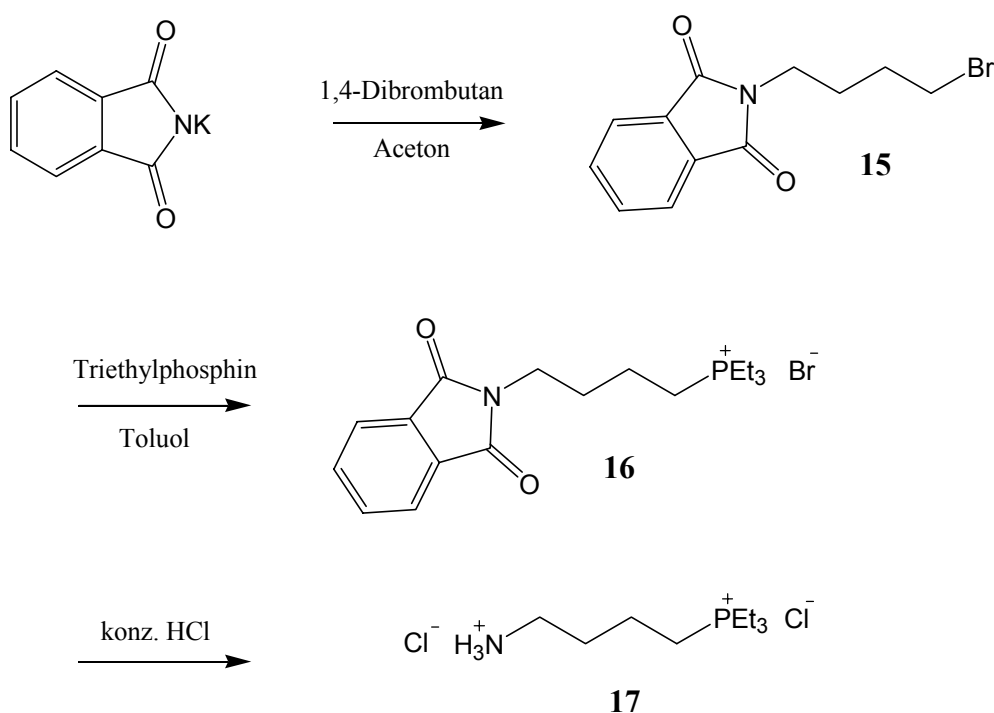


Abbildung 2.8: Synthese des phosphoniumsalzhaltigen Amins.

2.1.2.3 Synthese und Polymerisation des Reaktivestermonomers

Als Reaktivestermonomer wurde *N*-Acryloyloxysuccinimid verwendet. Dieses wurde durch Umsetzung von *N*-Hydroxysuccinimid mit Acryloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin hergestellt und anschließend durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Die radikalische Polymerisation des Monomers erfolgte bei 65 °C in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Benzol mit AIBN als Initiator.^[92]

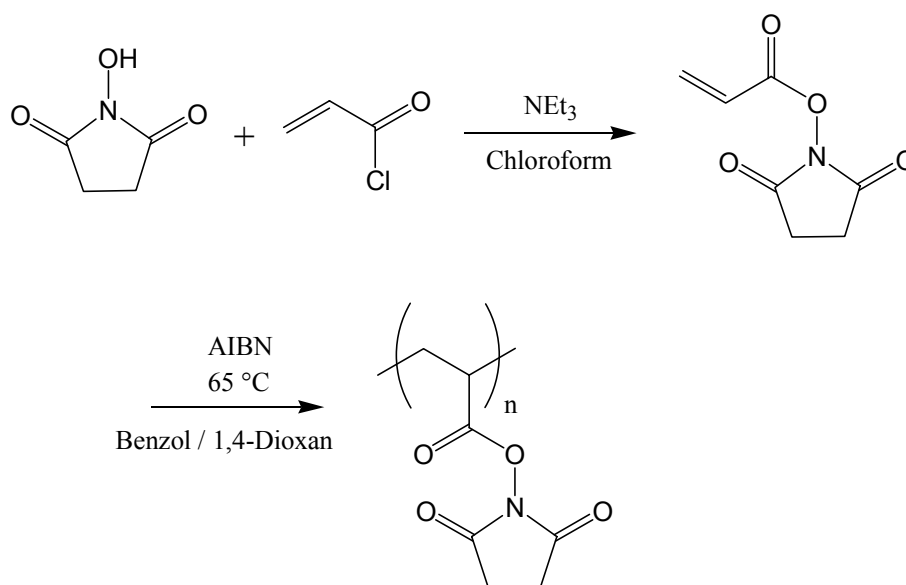


Abbildung 2.9: Synthese des Monomers und Polymerisation.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes des hergestellten Reaktivesterpolymers wurde mittels GPC versucht. Dies gelang jedoch aufgrund der starken Wechselwirkungen des Polymers mit der GPC-Säule nicht auf direktem Wege. Stattdessen wurde das Polymer mit Hexylmethylamin umgesetzt (Abb. 2.10) und das Molekulargewicht des entstandenen Poly-*N*-hexyl-*N*-methylacrylamids bestimmt. Als GPC-Laufmittel wurde dabei THF verwendet, die Detektion erfolgte mit einem Lichtstredetektor. Für das Hexylmethylamid-Derivat konnten ein M_n von 28.000 g / mol und ein M_w von 49.000 g / mol ermittelt werden, was, da die molaren Massen pro Wiederholungseinheit nahezu identisch sind (169,3 g / mol Wiederholungseinheiten für das Amid, 169,1 g / mol Wiederholungseinheiten für das Reaktivesterpolymer), denselben gerundeten Werten für das Reaktivesterpolymer entspricht. Hieraus ergibt sich ein Polymerisationsgrad (P_n) von 165.

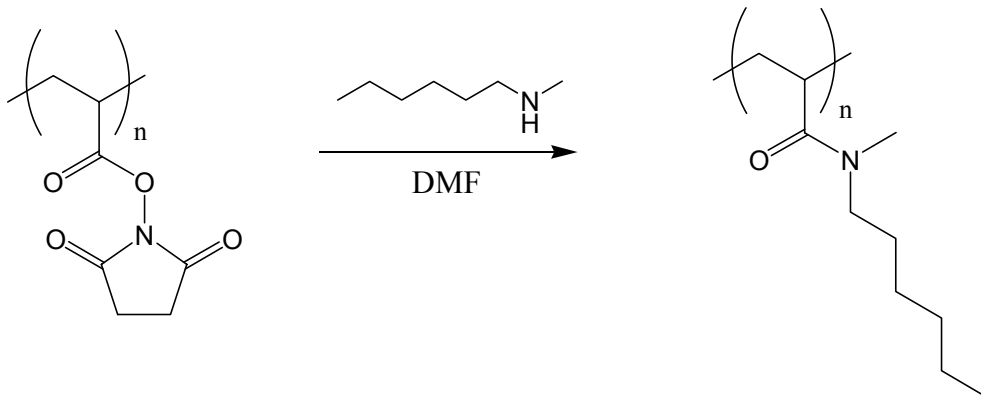


Abbildung 2.10: Synthese von Poly-*N*-hexyl-*N*-methylacrylamid zur Bestimmung des Molekulargewichts.

2.1.2.4 Polymeranaloge Umsetzung des Reaktivesterpolymers mit verschiedenen Aminen

Zur Herstellung der flüssigkristallinen Polymere wurde das Reaktivesterpolymer in einer polymeranalogen Reaktion mit verschiedenen Aminen umgesetzt.^[93] Hierzu wurde zunächst das Reaktivesterpolymer in DMF bei 55 °C mit der gewünschten Menge an einem mesogenhaltigen Amin umgesetzt. Zur Herstellung der Homopolymere mit mesogenhaltigen Seitenketten wurde dabei ein Überschuss an mesogenhaltigem Amin verwendet (Abb. 2.11).

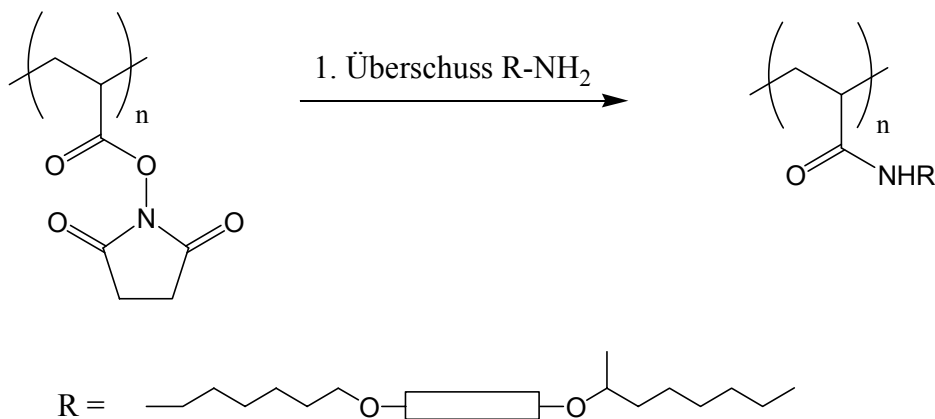


Abbildung 2.11: Synthese der mesogenhaltigen Homopolymere.

Für die Synthese der flüssigkristallinen Ionomere wurde die Menge an mesogenhaltigem Amin so gewählt, dass anschließend noch unumgesetzte Reaktivestergruppen an dem Polymer verblieben. Es ist literaturbekannt, dass Poly(*N*-acryloyloxysuccinimid) unter den gewählten Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ mit in DMF löslichen primären Aminen reagiert.^[93-96] Somit sollte, vor allem wenn nur ein Teil der Reaktivestergruppen des Polymers umgesetzt werden und die Reaktion kaum durch sterische Hinderung erschwert wird, die

zugesetzt. Die entstandenen methylesterhaltigen Polymere wurden isoliert und durch Rühren mit Kaliumhydroxid in einem DMF-Wasser-Gemisch in die entsprechenden carboxylathaltigen Polymere überführt (Abb. 2.13).

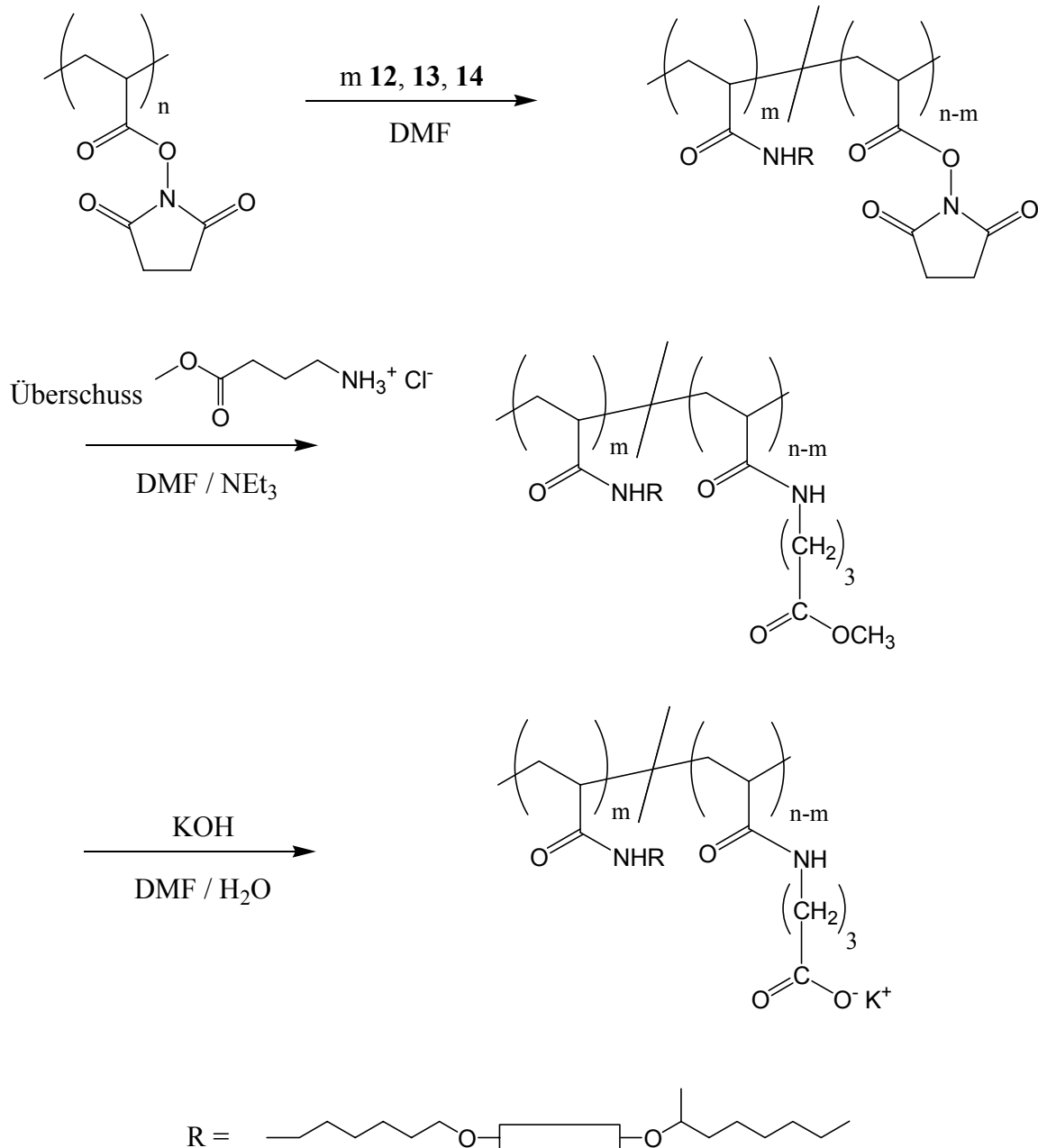


Abbildung 2.13: Synthese der anionischen Ionomere.

Aufgrund ihrer wesentlich geringeren Reaktivität wurden die Amidgruppen unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht hydrolysiert. Die Vollständigkeit der Verseifung der Methylestergruppen konnte mittels IR-Spektroskopie durch den Wegfall der C=O-

Streckschwingung des Esters bei etwa 1730 cm^{-1} verfolgt werden. Die Carbonylschwingung des Carboxylats erfolgt bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen (Abb. 2.14).

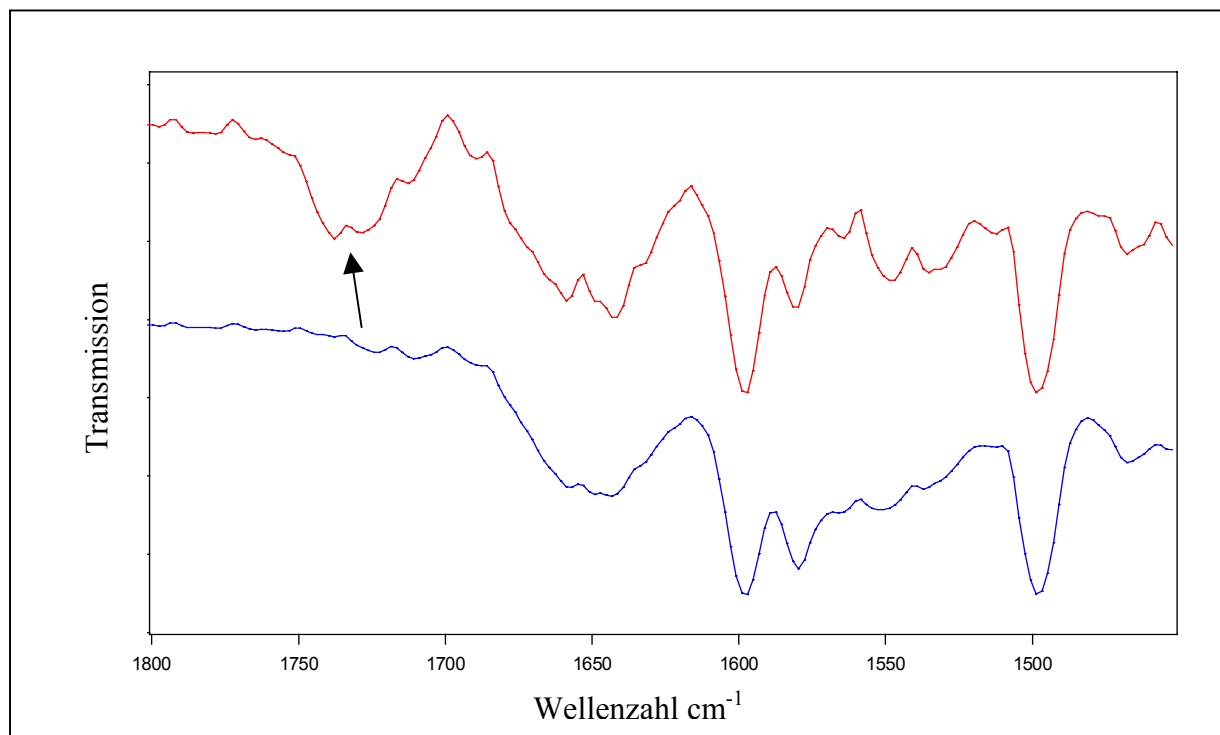


Abbildung 2.14: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von Polymer **P2-50-A** vor (rot) und nach (blau) der Hydrolyse der Estergruppen (IR-Spektren sind in y-Richtung gegeneinander verschoben).

Es wurden sowohl die Homopolymere mit allen drei verwendeten mesogenhaltigen Seitenketten als auch anionische und kationische Ionomere mit allen verwendeten Mesogenen hergestellt. Zusätzlich wurden die Mengenverhältnisse zwischen mesogenhaltigen und ionischen Seitenketten variiert. Aufgrund des bekanntermaßen praktisch quantitativen Verlaufs der Reaktion von Poly(acryloyloxysuccinimid) mit primären Aminen kann dabei davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis der Seitenketten im Polymer direkt mit der Menge des zuerst eingesetzten primären Amins korreliert werden kann. Dies wurde für einige Ionomere NMR-spektroskopisch überprüft. Dabei wurde für die mesogenhaltigen Seitenketten das Signal der terminalen Methylgruppe bei 0.86 ppm und für die kationischen Seitenketten das Signal der vier um das Phosphoratom befindlichen Methylengruppen bei 2.49 ppm verwendet. Für Polymer **P1-50-K**, bei dessen Synthese das Verhältnis der Reaktivestergruppen zum mesogenhaltigen Amin 2:1 betrug, zeigt sich, dass der Vergleich der Integrale der angesprochenen Peaks eine Zusammensetzung von 47 % mesogenhaltigen

und 53 % ionischen Seitenketten ergibt (Abb. 2.15). Somit stimmen für dieses Polymer die Menge an eingesetztem mesogenhaltigen Amin und das aus der NMR-Auswertung erhaltene Verhältnis der Seitenketten recht gut überein.

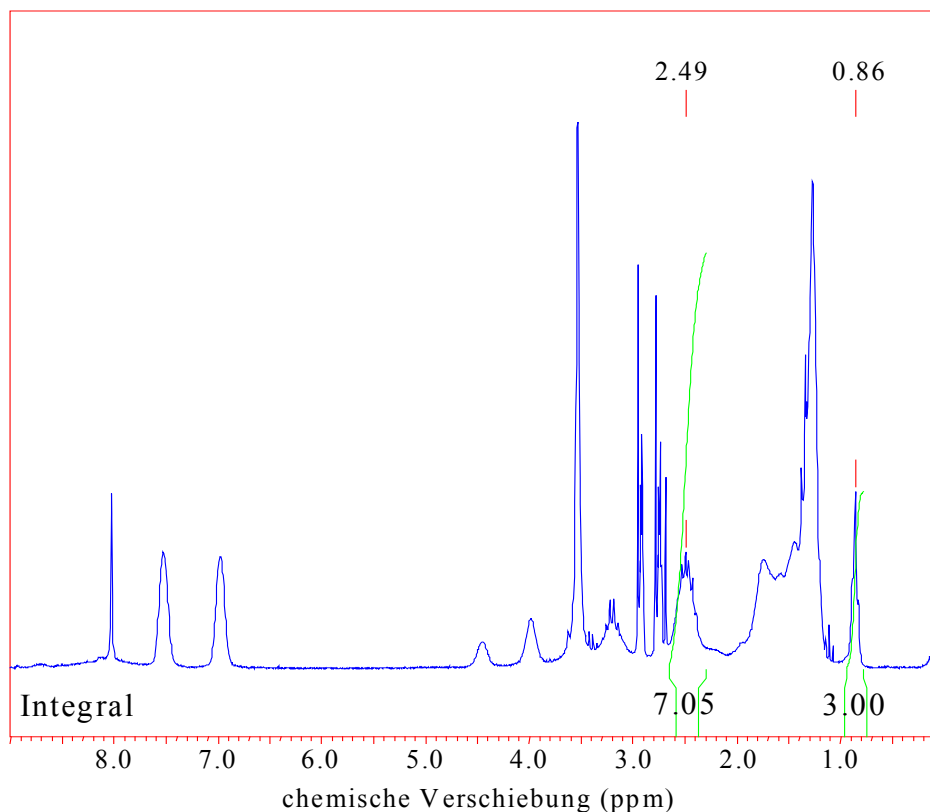


Abb. 2.15: NMR-Spektrum (DMF, 200 MHz) von Polymer **P1-50-K**.

Für einige Ionomere ist die Korrelation zwischen eingesetztem Amin und NMR-Analyse allerdings weniger gut erfüllt, als im oben erwähnten Beispiel. Dies kann zum einen damit begründet werden, dass es schwierig ist, insbesondere das Signal der Methyleinheiten neben dem Phosphoratom gegenüber benachbarten Peaks abzugrenzen. Zusätzlich sind in diesem Bereich zum Teil geringfügige Verunreinigungen vorhanden, die ebenfalls die genaue Bestimmung des Integrals erschweren. Zum anderen ist es deutlich schwerer, das Verhältnis der Integrale zu bestimmen, wenn diese sich in ihrer Größe deutlich unterscheiden, was bei stark unterschiedlichen Anteilen von ionischen und mesogenhaltigen Seitenketten der Fall ist. Aufgrund dieser Unsicherheiten der NMR-Analyse und des praktisch quantitativen Verlaufs der Reaktion erscheint das Verhältnis der Seitenketten besser durch die Menge der verwendeten Amine, als durch die NMR-Integration beschrieben zu werden. Eine Übersicht der hergestellten Poly(*N*-Monoalkylacrylamide) ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Übersicht der Poly(*N*-Monoalkylacrylamide)

Polymer	Beschreibung (Nichtionische Komponente / ionische Komponente)	Anteil nichtionische Komponente [%]	Anteil ionische Komponente [%]
P1-100	Biphenyl Homopolymer	100	0
P1-90-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	90	10
P1-80-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	80	20
P1-60-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	60	40
P1-50-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	50	50
P1-40-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	40	60
P1-30-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	30	70
P1-20-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	20	80
P1-10-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	10	90
P1-75-A	Biphenyl / Carboxylat	75	25
P1-50-A	Biphenyl / Carboxylat	50	50
P1-25-A	Biphenyl / Carboxylat	25	75
P-2-100	Azobenzol Homopolymer	100	0
P2-85-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	85	15
P2-77-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	77	23
P2-50-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	50	50
P2-25-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	25	75
P2-75-A	Azobenzol / Carboxylat	75	25
P2-50-A	Azobenzol / Carboxylat	50	50
P2-25-A	Azobenzol / Carboxylat	25	75
P3-100	Bisstilben Homopolymer	100	0
P3-50-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	50	50
P3-25-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	25	75
P3-01-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	1	99
P3-50-A	Bisstilben / Carboxylat	50	50
P3-25-A	Bisstilben / Carboxylat	25	75

2.1.3 Phasenverhalten der Polymere

2.1.3.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist eine gut geeignete Methode zur Untersuchung von flüssigkristallinen Phasen. Hierbei wird die Probesubstanz unter einem Mikroskop zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Flüssigkristalline Phasen sind dabei durch das Auftreten von charakteristischen Texturen^[97-99] und durch ihre Scherbarkeit erkennbar.

Zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung wurde das zu untersuchende Polymer auf einen Objektträger gebracht und anschließend auf einer Heizbank aufgeschmolzen. Danach wurde ein Deckplättchen auf das Polymer gelegt und angedrückt. Nach dem Andrücken wurde das Deckplättchen auf dem Polymer einige Male hin- und herbewegt, um die Orientierung zu verbessern und die Schichtdicke des Polymers zu verringern.

Zunächst wurden die Homopolymere **P1-100**, **P2-100** und **P3-100** polarisationsmikroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass alle drei Polymere flüssigkristalline Phasen ausbilden. Abbildung 2.16 zeigt Mikroskopaufnahmen aller drei Polymere bei Temperaturen knapp unterhalb des Klärpunkts.

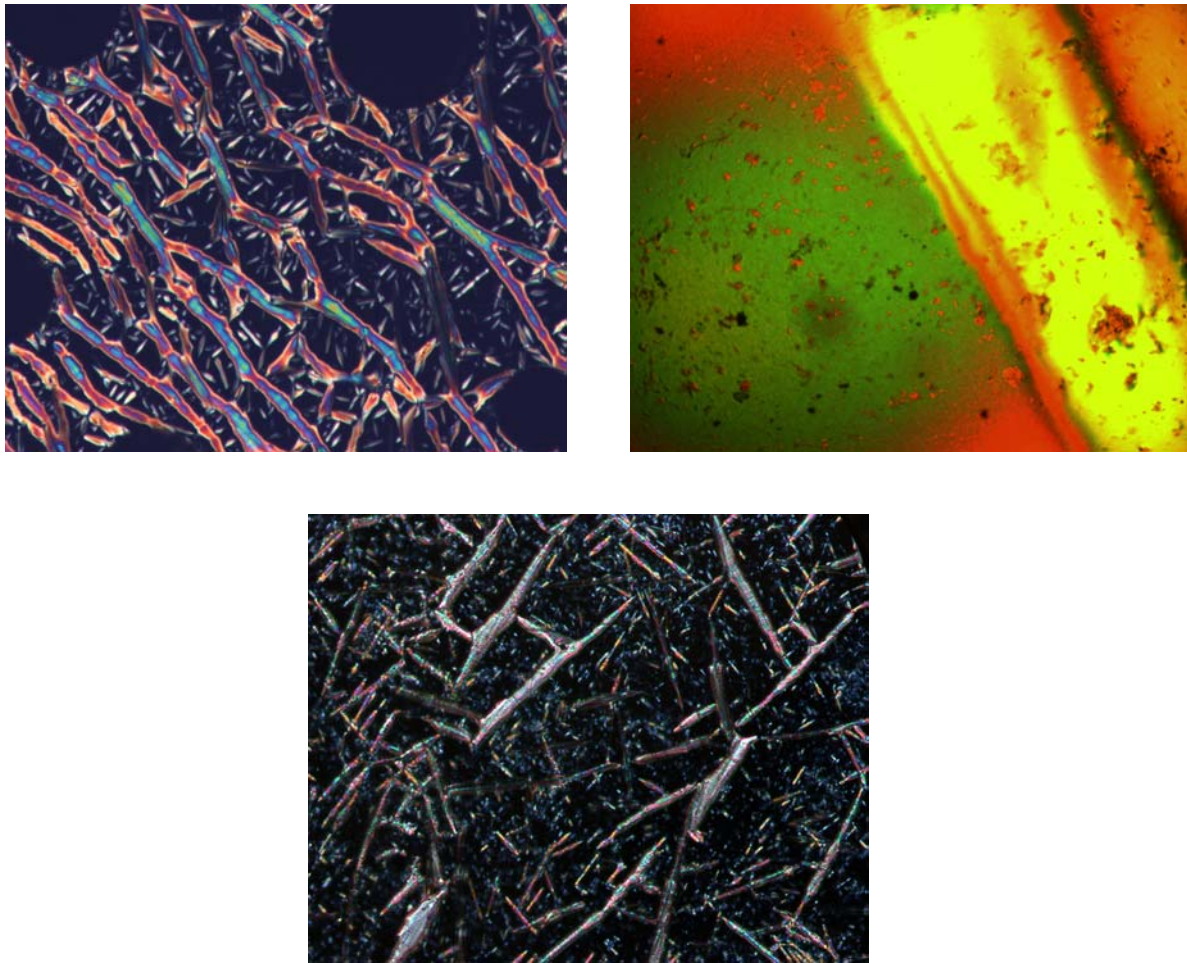


Abbildung 2.16: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Polymere **P1-100** (oben links, 162,8°C), **P2-100** (oben rechts, 104,7°C) und **P3-100** (unten, 188,5 °C). Aufnahmen jeweils mit 25-facher Vergrößerung.

Die Aufnahmen zeigen, dass sowohl Polymer **P1-100**, welches als mesogene Einheit eine Biphenylgruppe besitzt, als auch das bisstilbenhaltige Polymer **P3-100** eine bâtonnetartige smektische Textur ausbilden. Im Gegensatz dazu zeigt das azobenzolhaltige Polymer **P2-100** keine charakteristische Textur, ist aber unterhalb des Klärpunkts scherbar und gleichzeitig anisotrop, so dass gesichert ist, dass es in diesem Temperaturbereich eine flüssigkristalline Phase besitzt. Die Klärpunkte betragen für Polymer **P1-100** 163 °C und für Polymer **P2-100** 114 °C. Polymer **P3-100** klärt fast vollständig im Bereich von 190-200 °C. Allerdings bleibt auch bei Temperaturen von über 210 °C ein geringer Teil der Substanz, vielleicht als Folge einer Vernetzungsreaktion, immer noch anisotrop. Die Abnahme der Klärpunkte vom bisstilbenhaltigen Polymer über das biphenylhaltige Polymer zum azobenzolhaltigen Polymer entspricht den Erwartungen, da vom Bisstilben zu den andere Mesogenen die Länge abnimmt und da das Azobenzol-Mesogen beweglicher als das Biphenyl-Mesogen ist, was auch durch

die bessere Löslichkeit des Polymers **P2-100** in organischen Lösungsmitteln zum Ausdruck kommt.

Neben den Homopolymeren wurden auch die kationischen Ionomere mit einem Anteil an ionischen Gruppen von 50 % untersucht. So wie die Homopolymere zeigen auch die Ionomere mit allen drei mesogenen Gruppen flüssigkristalline Phasen. Abbildung 2.17 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Polymere **P1-50-K** und **P2-50-K** knapp unterhalb des Klärpunkts. Es ist zu erkennen, dass Polymer **P1-50-K** eine bâtonnetartige smektische Textur und Polymer **P2-50-K** eine nematische Schlierentextur ausbildet.

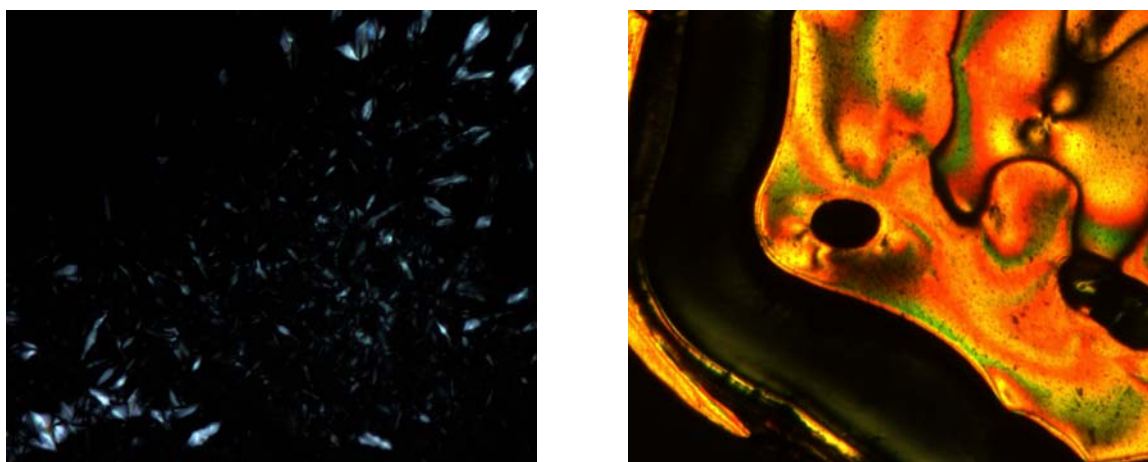


Abbildung 2.17: Flüssigkristalline Phasen der Polymere **P1-50-K** (links, 138,5 °C, Aufnahme mit 25-facher Vergrößerung) und **P2-50-K** (rechts, 90,2 °C, Aufnahme mit 10-facher Vergrößerung).

Die Klärpunkte der kationischen Ionomere sinken mit zunehmendem Anteil an phosphoniumsalzhaltigen Seitengruppen. Dies kann mit der Störung der flüssigkristallinen Phasen durch die ionischen Gruppen erklärt werden. Durch die Eingliederung der voluminösen, nicht stäbchenförmigen ionischen Gruppen, verschlechtert sich die Packung der Mesogene innerhalb der flüssigkristallinen Phasen, wodurch weniger Energie benötigt wird, um die Phase zu zerstören. So klärt das Ionomer **P2-50-K** bereits bei 100 °C und somit 14 °C unter dem azobenzolhaltigen Homopolymer. Das bisstilbenhaltige Ionomer **P3-50-K** klärt bei 160 °C fast vollständig, allerdings bleiben wie auch beim Homopolymer kleine Mengen an anisotroper Substanz zurück. In Abbildung 2.18 ist die Abhängigkeit des Klärpunkts der Polymere **P1** vom Anteil an ionischen Gruppen gezeigt.

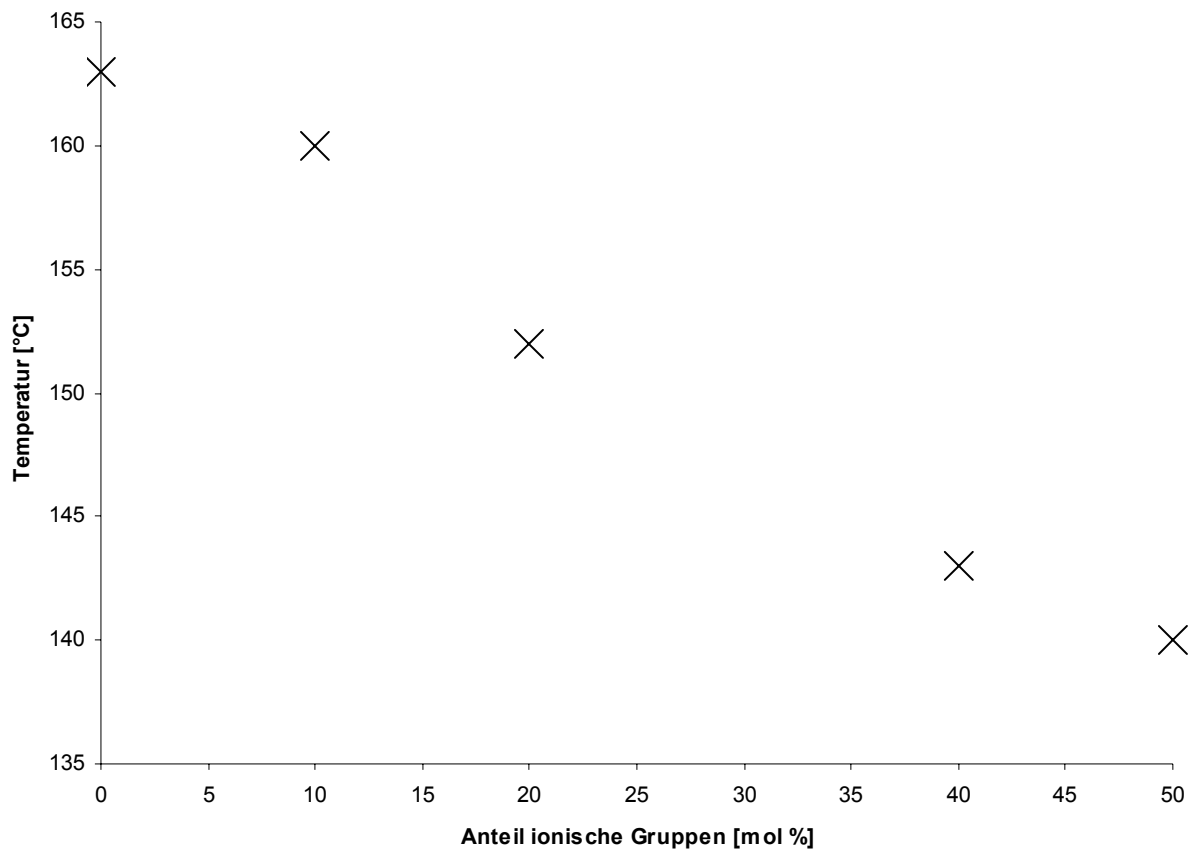


Abbildung 2.18: Abhängigkeit des Klärpunkts der Polymere **P1** vom Anteil an kationischen Gruppen.

Ebenso wie die kationischen Ionomere bilden auch die anionischen Ionomere flüssigkristalline Phasen aus. Der Einbau der ionischen Gruppen bewirkt hier allerdings keine Senkung, sondern eine Steigerung des Klärpunkts. Während Polymer **P1-100** bei 163 °C und Polymer **P1-50-K** bei 140°C isotrop wird, klärt **P1-50-A** mit dem entsprechenden Anteil an anionischen Gruppen nicht vor der Zersetzungstemperatur. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Ladungsdichte in den Carboxylaten wesentlich höher als in den vergleichsweise großen Tetraalkylphosphoniumgruppen ist, so dass es schon ohne Lösungsmittel zu einer Mikrophasenseparation in mesogene und ionische Schichten kommt. Die zusätzliche Stabilisierung der smektischen Phase durch die Unverträglichkeit von Mesogenen und kleinen Ionen mit hoher Ladungsdichte könnte die Erhöhung des Klärpunkts erklären.

Um zu zeigen, dass die hergestellten Ionomere tatsächlich amphotrop sind, wurden neben den thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften auch die lyotropen Eigenschaften polarisationsmikroskopisch untersucht. Da die Ionomere relativ unpolar und deshalb auch

nicht wasserlöslich sind, wurde zu Herstellung der lyotropen Phasen Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet. Dazu wurde die Probe auf einen Objektträger gebracht und daneben ein Tropfen Ethylenglykol platziert. Nach dem Aufdrücken des Deckplättchens vermischte sich das Lösungsmittel mit dem Polymer. Um die Bildung einer lyotropen Phase zu beschleunigen, wurde die Temperatur meist leicht erhöht.

Zunächst wurden die kationischen Ionomere **P1-50-K**, **P2-50-K**, **P3-50-K** und **P3-25-K** auf ihre Fähigkeit untersucht, mit Ethylenglykol lyotrope Phasen auszubilden. Es zeigte sich, dass alle vier Polymere mit Ethylenglykol Phasen bilden, die sowohl anisotrop als auch scherbar sind (Abb.2.19). Es ist somit davon auszugehen, dass tatsächlich lyotrope flüssigkristalline Phasen vorliegen.

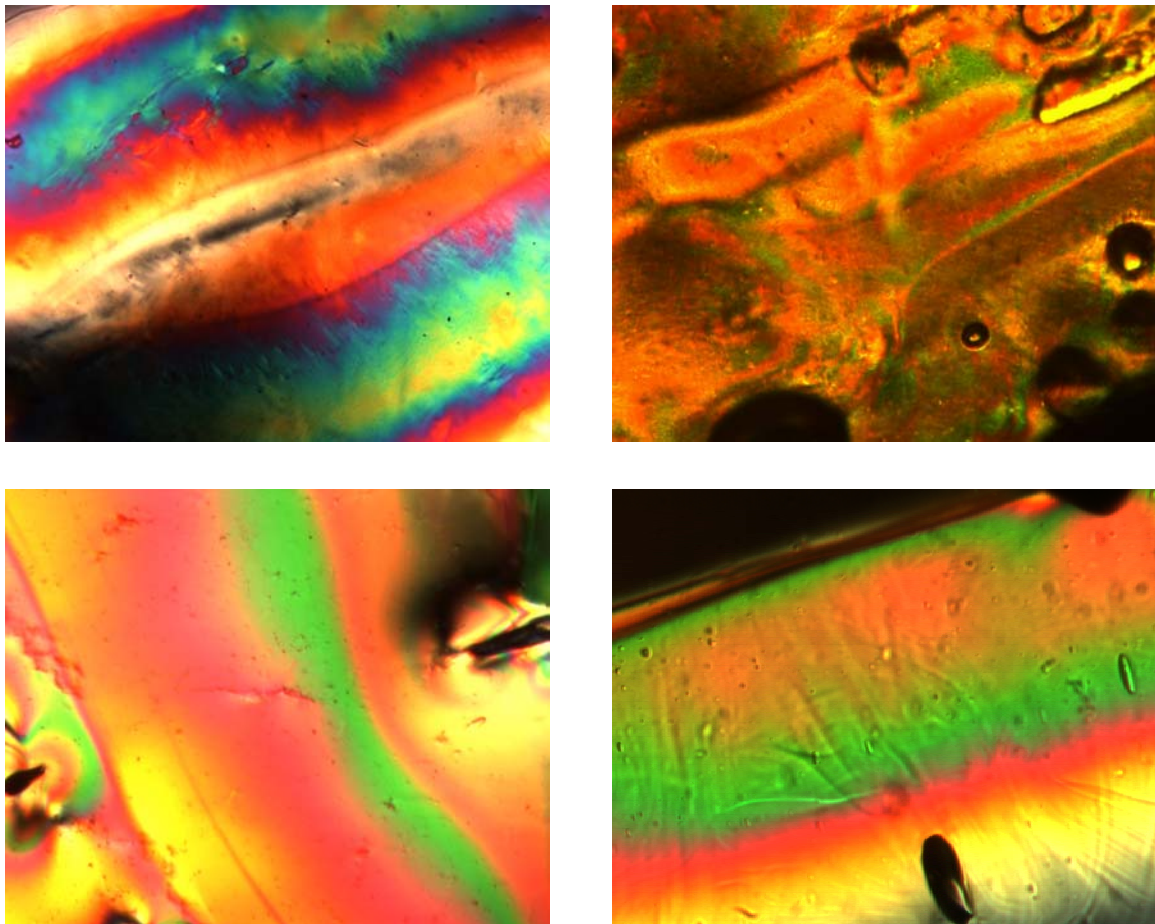


Abbildung 2.19: Lyotrope Phasen der Polymere **P1-50-K** (oben links, 50 °C, Aufnahme mit 16-facher Vergrößerung), **P2-50-K** (oben rechts, Raumtemperatur, Aufnahme mit 25-facher Vergrößerung), **P3-50-K** (unten links, 60 °C, Aufnahme mit 16-facher Vergrößerung) und **P3-25-K** (unten rechts, 40 °C, Aufnahme mit 25-facher Vergrößerung) mit Ethylenglykol.

Die anionischen Ionomere **P1-50-A** und **P2-50-A** zeigen ebenfalls in Gegenwart von Ethylenglykol anisotrope, scherbare Phasen (Abb. 2.20).

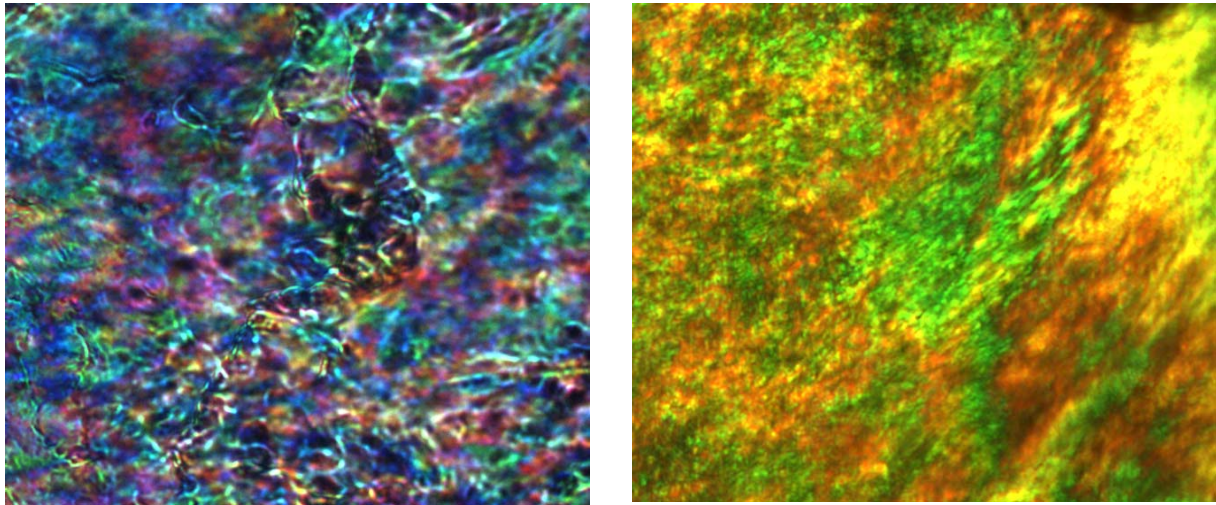


Abbildung 2.20: Lyotrope Phasen der Polymere **P1-50-A** (links, 50 °C) und **P2-50-A** (rechts, 70 °C) mit Ethylenglykol. Aufnahmen mit 25-facher Vergrößerung.

Für einige Ionomere konnte gezeigt werden, dass sie sowohl in Substanz als auch in Gegenwart eines Lösungsmittels flüssigkristalline Phasen ausbilden. Somit wurde der amphotrope Charakter dieser Verbindungen bewiesen.

2.1.3.2 Differentialkalorimetrie (DSC, „differential scanning calorimetry“)

Die Differentialkalorimetrie ist sehr gut zur Bestimmung des Phasenverhaltens von flüssigkristallinen Substanzen geeignet. Das Messprinzip der DSC beruht auf der bei einer physikalischen oder chemischen Veränderung einer Substanz auftretenden Enthalpieänderung. Eine DSC-Messung erfolgt durch das gleichzeitige Aufheizen einer Probe und einer Referenzsubstanz mit gleicher Geschwindigkeit. Das Auftreten eines Phasenübergangs in der Probe führt zu einem gesteigerten Energieverbrauch, so dass der Probe zusätzliche Wärmeenergie pro Zeiteinheit zugeführt werden muss. Gemessen wird demnach die zeitliche Änderung der Zufuhr von Wärmeenergie zur Probe, die direkt proportional zur spezifischen Wärme bei konstantem Druck ist. Im Allgemeinen kann zwischen Phasenübergängen erster Ordnung und Phasenübergängen zweiter Ordnung unterschieden werden. Übergänge erster Ordnung, wie z. B. der Übergang zwischen einer smektischen und der nematischen Phase, äußern sich im Auftreten eines Peaks in der DSC-Kurve, dessen Fläche ein Maß für die Übergangsenthalpie ist. Phasenübergänge zweiter

Ordnung, wie z. B. der Glasübergang, sind hingegen durch das Auftreten einer Stufe in der DSC-Kurve erkennbar.

Die differentialkalorimetrische Untersuchung erfolgte an den Homopolymeren mit mesogenhaltigen Seitenketten und den Copolymeren mit 50-prozentigem Anteil an ionischen Gruppen. Zunächst wurden die Polymere dabei mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute erhitzt. Es zeigte sich, dass hierbei kaum gut aufgelöste Phasenübergänge erkennbar waren. Um die Phasenübergänge deutlicher vom Untergrund abzuheben, wurden anschließend Messungen mit einer Heizrate von 40 °C pro Minute durchgeführt. Dies macht üblicherweise die Phasenübergänge schärfer, verfälscht aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Probe aber die Phasenübergangstemperaturen, die zu höheren Werten verschoben werden. Die Erhöhung der Heizrate führte dazu, dass die Phasenübergänge der Homopolymere deutlich besser erkennbar wurden. Im Falle der Copolymere waren allerdings trotz Erhöhung der Heizrate praktisch keine auswertbaren Phasenübergänge zu erkennen. Dies könnte durch eine Verzögerung der Phasenübergänge erklärbar sein, welche auf die durch die Clusterbildung der ionischen Gruppen verursachte geringe Beweglichkeit der Polymere zurückgeführt werden könnte. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe der Polymerhauptkette verringert zusätzlich die Mobilität der Polymere. In Abbildung 2.21 sind die DSC-Kurven der Homopolymere bei einer Heizrate von 40 °C pro Minute gezeigt.

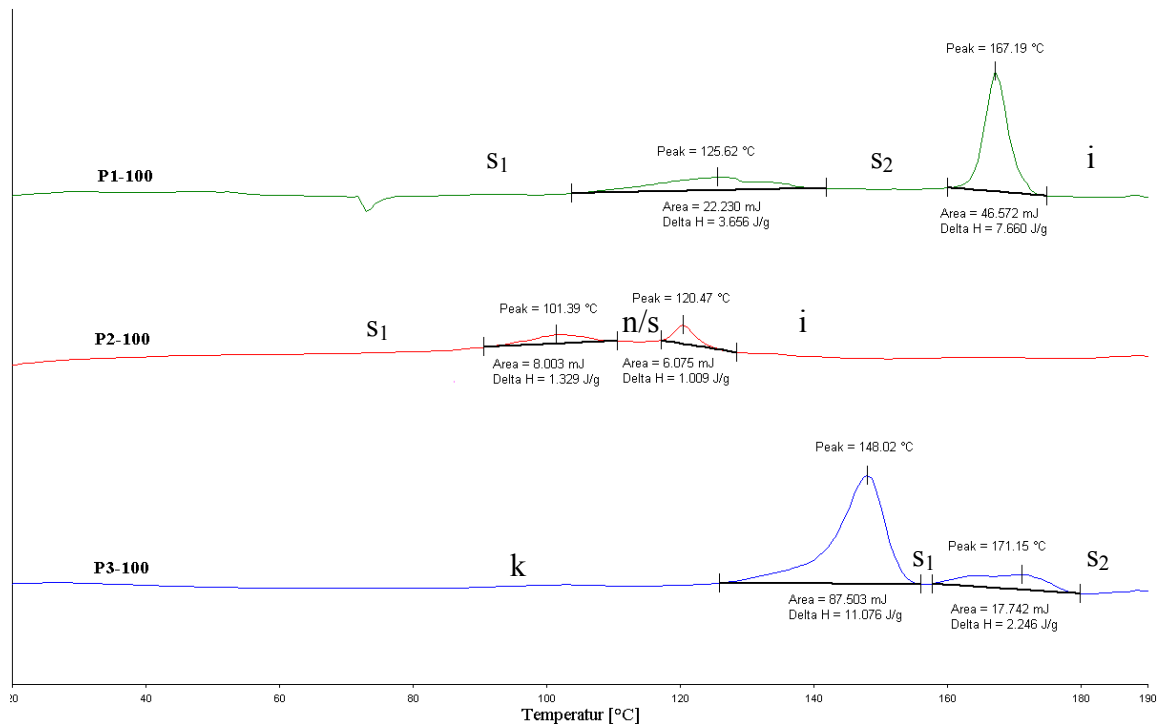


Abbildung 2.21: DSC-Kurven der Homopolymere **P1-100**, **P2-100** und **P3-100** (Heizrate = 40°C / min); s = smetische Phase, k = kristalline Phase, n/s = nematische oder smektische Phase, i= isotrope Flüssigkeit.

Es ist erkennbar, dass alle Polymere mehrere Phasenübergänge zeigen. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Polarisationsmikroskopie (Kapitel 2.1.3.1) zeigt jedoch, dass die Klärpunkte der Polymere **P1-100** und **P2-100** - wie erwartet - laut den differentialkalorimetrischen Messungen (Peaks bei 167 °C bzw. 120 °C) um 4 °C bzw. 6 °C zu hoch liegen. Dies kann durch die hohe Heizrate erklärt werden. Außer den Klärpunkten besitzen sowohl Polymer **P1-100** als auch Polymer **P2-100** einen weiteren Phasenübergang erster Ordnung bei niedrigerer Temperatur. Aufgrund der niedrigen Umwandlungsenthalpien sollte es sich dabei um Phasenübergänge zwischen verschiedenen flüssigkristallinen Zuständen handeln. Die DSC-Kurve von Polymer **P3-100** zeigt ebenfalls zwei Phasenübergänge. Aufgrund der polarisationsmikroskopischen Untersuchung dieses Polymers kann jedoch ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Peak bei 171 °C um den Klärpunkt handelt, der erst oberhalb von 180 °C liegt. Somit dürfte dieser Peak auf einen Phasenübergang zwischen zwei flüssigkristallinen Zuständen zurückzuführen sein. Bei dem Phasenübergang bei 148 °C könnte es sich aufgrund der hohen Umwandlungsenthalpie um den Übergang vom kristallinen in einen flüssigkristallinen Zustand handeln.

Die polarisationsmikroskopischen und differentialkalorimetrischen Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Homopolymere mit mesogenhaltigen Seitenketten als auch die untersuchten Copolymere flüssigkristalline Phasen ausbilden. Dabei zeigen die Copolymere amphotropen Charakter. Die Phasenübergänge der Copolymere sind jedoch sehr breit, so dass sie nicht differentialkalorimetrisch untersucht werden können. Wahrscheinlich beruht die Verbreiterung der Phasenumwandlungen auf der geringen Beweglichkeit der ionischen Cluster, die die Mobilität der Polymere zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken reduziert. Daher sollte versucht werden, zu Systemen überzugehen, in denen die Wasserstoffbrückenstrukturen in der Nähe der Hauptkette fehlen. Dies kann durch die Verwendung von sekundären statt primären Aminen für die polymeranaloge Umsetzung mit dem Reaktivesterpolymer geschehen.

2.2 Synthese und Charakterisierung der Poly(*N,N*-Dialkylacrylamide)

2.2.1 Zielverbindungen

Zusätzlich zu den Poly(*N*-Monoalkylacrylamid)-Ionomeren sollten Ionomere durch Anbindung von sekundären Aminen an ein Reaktivesterpolymer hergestellt werden. Poly(*N,N*-Dialkylacrylamide) sollten aufgrund der Abwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen gegenüber Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) eine deutlich erhöhte Mobilität aufweisen. Somit sollte die Ausbildung von makroskopisch geordneten flüssigkristallinen Phasen bei Poly(*N,N*-Dialkylacrylamid)-Ionomeren deutlich schneller erfolgen. Es ist deshalb interessant das Phasenverhalten dieser Verbindungen zu untersuchen.

Im Gegensatz zu den einfach herstellbaren Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) ist die Synthese der *N,N*-disubstituierten Verbindungen deutlich erschwert. Das ist zum einen in der aufwendigeren Synthese der sekundären Amine begründet, zum anderen verläuft die polymeranaloge Umsetzung des Reaktivesterpolymers mit sekundären Aminen deutlich schlechter als mit primären Aminen.^[95] Aufgrund der relativ aufwendigen Synthese sollte für die mesogenen Seitenketten ein recht einfach zugängliches Mesogen ausgewählt werden. Hierzu bietet sich das Biphenyl-Mesogen an, welches wie oben erwähnt in Form des 4,4'-Dihydroxybiphenyls kommerziell erhältlich ist. Die vergleichsweise geringe Reaktivität des Reaktivesterpolymers mit sekundären Aminen, insbesondere wenn bereits ein Teil der Reaktivestereinheiten mit mesogenhaltigen Aminen umgesetzt ist, erfordert, dass die zweite Komponente, die zur Bildung der ionischen Gruppen verwendet werden soll, in großem Überschuss zugegeben wird. Somit sollte diese Verbindung in großer Menge in dem verwendeten Lösungsmittel löslich oder flüssig und mit dem Lösungsmittel mischbar sein. Da die Löslichkeit der meisten in Frage kommenden ionischen Verbindungen in DMF begrenzt sein dürfte, bietet es sich an, eine nichtionische Verbindung zu wählen, die nachträglich polymeranalog zur Ausbildung von ionischen Gruppen geeignet ist. Eine geeignete Verbindung scheint *N*-Methylpiperazin zu sein, welches flüssig und mit DMF mischbar ist. Durch nachträgliche Reaktion mit Alkylierungsmitteln (z. B. Iodmethan) sollte sich das daraus gebildete Amid in ein entsprechendes Ammoniumsalz überführen lassen. Als Zielverbindung bietet sich somit die in Abbildung 2.22 gezeigte Struktur an.

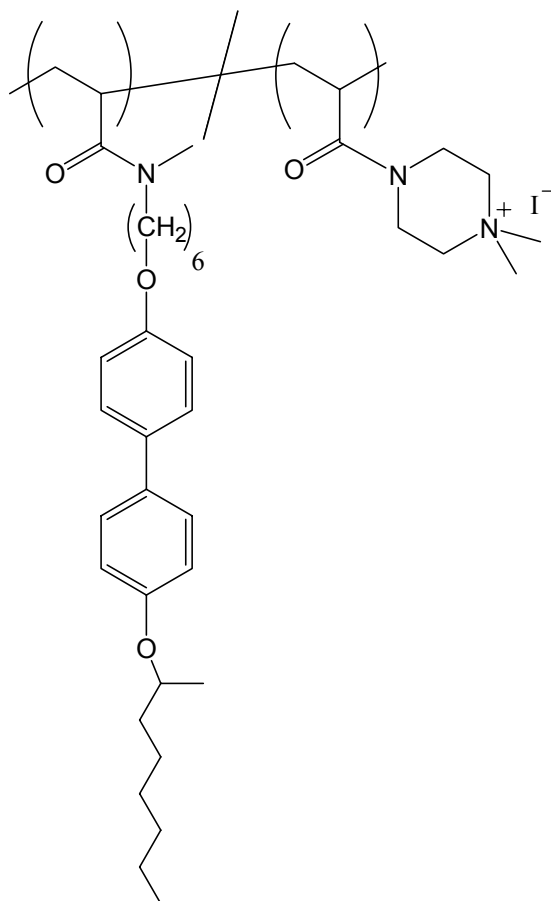


Abbildung 2.22: Struktur eines Poly(*N,N*-Dialkylacrylamid)-Ionomers.

2.2.2 Synthese der Poly(*N,N*-Dialkylacrylamide)

Die Synthese des mesogenhaltigen sekundären Amins erfolgte ausgehend von 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid. Dieses wurde zunächst mit einer wässrigen Lösung von Methylamin zum entsprechenden *N*-Methylsulfonamid **18** umgesetzt.^[100] Aufgrund des elektronenziehenden Einflusses der Nitrogruppe ist dieses Sulfonamid sehr leicht deprotonierbar und konnte somit mit überschüssigem 1,6-Dibromhexan zum entsprechenden dialkylierten Sulfonamid **19** umgesetzt werden. Dieses wurde in einer Claisen-Veretherung mit dem Phenol **5** zur Verbindung **20** gekuppelt. Anschließend erfolgte die Entschützung zum sekundären Amin **21**. Die Umwandlung von dialkylierten 4-Nitrobenzolsulfonamiden gelingt laut Literatur mit verschiedenen Thiolaten.^[101] In diesem Fall bot sich die Verwendung des Dianions der Mercaptoessigsäure an, da das hierbei entstehende Nebenprodukt beim Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung in die wässrige Phase übergeht und somit einfach vom Produkt zu trennen ist.

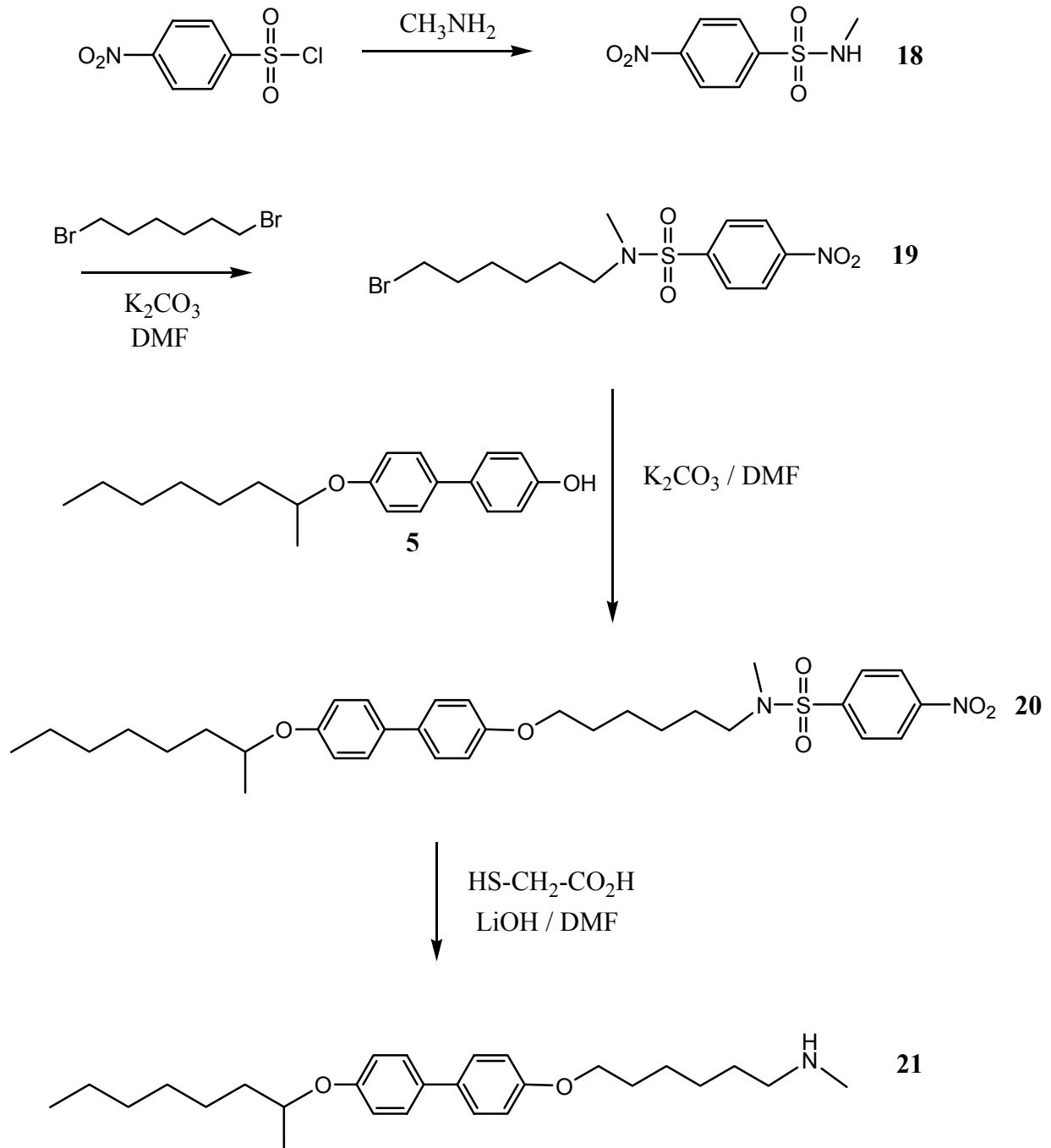


Abbildung 2.23: Synthese des mesogenhaltigen sekundären Amins.

Die Herstellung des Ionomers erfolgte durch aufeinanderfolgende polymeranaloge Reaktionen des Reaktivesterpolymers mit dem sekundären Amin **21** und mit *N*-Methylpiperazin (Abb. 2.24). Die Reaktion erfolgte analog zur Synthese der Poly(*N*-Monoalkylacrylamide) in DMF als Lösungsmittel. Aufgrund der geringeren Reaktivität der sekundären Amine wurde jedoch die Reaktion bei 70 °C anstatt der bei der Reaktion der primären Amine meist gewählten 55 °C durchgeführt. Um eine vollständige Umsetzung der Reaktivestergruppen zu gewährleisten, wurde *N*-Methylpiperazin in sehr großem Überschuss

zugegeben. Die geringe Reaktivität der sekundären Amine ist auch der Grund dafür, dass es nicht gelang, auf diesem Wege Homopolymere des Polyacrylamids mit mesogenhaltigen Seitenketten zu erhalten.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des erhaltenen Polymers ist aufgrund der starken Verbreiterung der NMR-Signale und aufgrund des Mangels an charakteristischen NMR-Signalen der *N*-Methylpiperazin-Seitengruppen nur schwer möglich. Aufgrund der geringen Reaktivität der sekundären Amine ist davon auszugehen, dass nicht die gesamte Menge des mesogenhaltigen Amins (0,80 Äquivalente in Bezug auf die zu Beginn der Reaktion vorhandenen Reaktivestergruppen) in das Polymer eingebaut wurde. Der Anteil der mesogenhaltigen Seitenketten sollte somit deutlich unterhalb von 80 % liegen

Nach der Umsetzung des Reaktivesterpolymers mit den beiden Aminen musste die *N*-Methylpiperazin-Seitengruppe in Polymer **P4-1** noch durch Alkylierung in eine ionische Gruppe umgewandelt werden. Dieses geschah durch Rühren mit Iodmethan in einem Chloroform-Methanol-Gemisch.

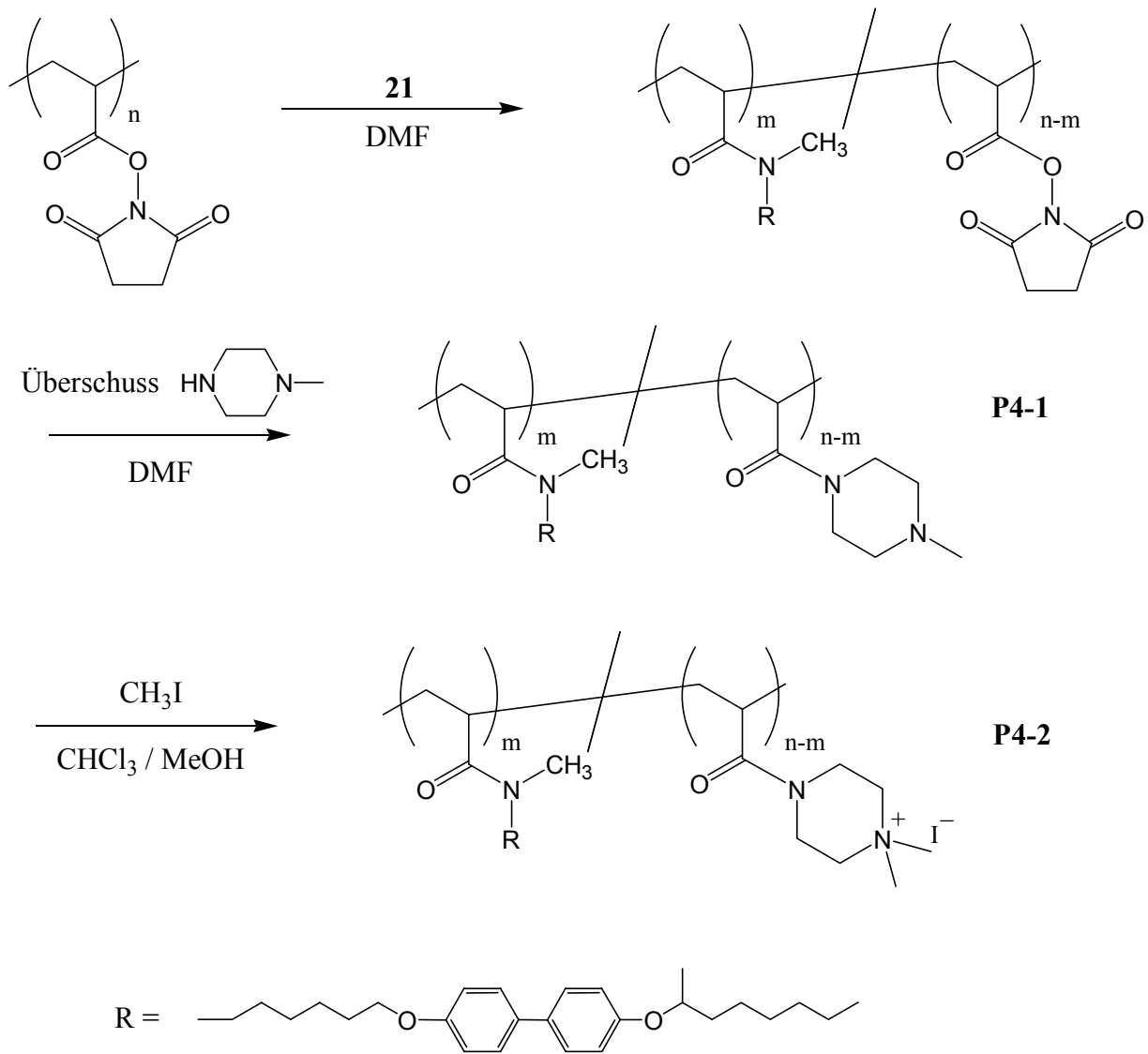


Abbildung 2.24: Synthese der Poly(*N,N*-Dialkylacrylamid)-Ionomere.

2.2.3 Phasenverhalten der Polymere

Das Phasenverhalten der Poly(*N,N*-Dialkylacrylamide) **P4-1** und **P4-2** wurde polarisationsmikroskopisch untersucht. Dabei wurden sowohl Untersuchungen an den Polymeren selbst als auch an Gemischen der Polymere mit Ethylenglykol durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte wie bereits in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben.

Die Untersuchung des nichtionischen Polymers **P4-1** in Substanz zeigte, dass dieses Polymer im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 100 °C isotrop ist. Bei Raumtemperatur liegt das Polymer als Glas vor und geht beim Erhitzen auf etwa 50 °C in eine viskose isotrope Flüssigkeit über. Weiteres Erhitzen bis 100 °C führt allein zu einer Verringerung der Viskosität. Das Gemisch des Polymers mit Ethylenglykol ist ebenfalls im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 80 °C isotrop. Die Ausbildung einer lyotropen Phase konnte somit nicht beobachtet werden.

Die Tatsache, dass Polymer **P4-1** trotz des Vorhandenseins von mesogenen Gruppen keine thermotropen Phasen ausbildet, kann mit der Störung der Anordnung der Mesogene durch die *N*-Methylpiperazin-Seitenketten erklärt werden. Schon aus Untersuchungen an flüssigkristallinen Ionomeren mit Ferrocenresten ist bekannt, dass das Einbringen von ungeladenen, nicht mesogenen Einheiten zu einem starken Absinken des Klärpunkts der flüssigkristallinen Phase führt.^[38,102] Werden die ungeladenen Reste aber in ionische Reste überführt, so mikrophasensegregieren sie in ionische Cluster. Alternativ ist die Bildung von smektischen Strukturen mit räumlicher Trennung der mesogenen und der geladenen, nicht mesogenen Reste möglich. Beides führt zu einer Erhöhung der Klärtemperatur. Offensichtlich reicht bei den *N*-Methylpiperazin-Seitenketten der Polaritätsunterschied zu den mesogenhaltigen Seitenketten nicht aus, um zu einer Mikrophasenseparation zu führen. Somit können sich die Mesogene nicht in der Weise anordnen, dass eine flüssigkristalline Phase entsteht. Die Abwesenheit einer lyotropen Phase von Polymer **P4-1** mit Ethylenglykol kann ebenfalls durch die zu geringen Polaritätsunterschiede zwischen den verschiedenen Seitenketten erklärt werden. Die *N*-Methylpiperazin-Seitenketten befinden sich in den Mischungen von Polymer **P4-1** mit Ethylenglykol nicht in dem Maße bevorzugt an der Grenzfläche, dass daraus die Bildung von Mizellen resultiert.

Die Bildung sowohl von thermotropen als auch von lyotropen Phasen sollte deutlich erleichtert werden, wenn die nichtionischen *N*-Methylpiperazin-Seitenketten von Polymer

P4-1 durch Protonierung oder Alkylierung in ionische Seitenketten überführt werden. Dies würde eine deutliche Vergrößerung des Polaritätsunterschieds bewirken und somit auch die Mikrophasenseparation der unterschiedlichen Seitenketten unterstützen.

Zunächst wurde nun geprüft, ob durch Protonierung der tertiären Aminogruppen von Polymer **P4-1** die Ausbildung einer lyotropen Phase induziert werden kann. Dazu wurde neben dem auf einem Objektträger befindlichen Polymer ein Tropfen 5-prozentiger Schwefelsäure platziert. Beim Mischen des Polymers und der wässrigen Phase kann im Mischungsbereich eine anisotrope, scherbare Phase beobachtet werden (Abb. 2.25). Somit konnte gezeigt werden, dass durch das Protonieren der tertiären Aminogruppen tatsächlich eine lyotrope Phase gebildet werden kann.

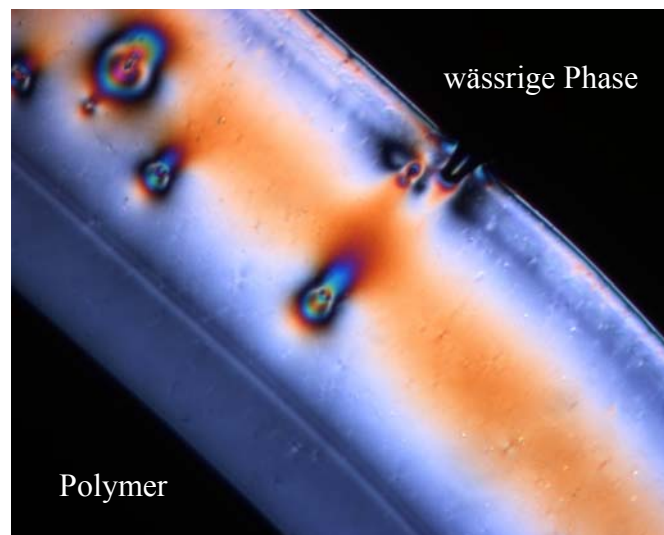


Abbildung 2.25: Lyotrope Phase von Polymer **P4-1** mit 5-prozentiger Schwefelsäure (50 °C, Aufnahme mit 16-facher Vergrößerung).

Um festzustellen, inwieweit die Alkylierung der tertiären Aminogruppen von Polymer **P4-1** zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen führen kann, wurden ebenfalls polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Polymer **P4-2** durchgeführt. Es zeigte sich, dass dieses Polymer sowohl in Substanz als auch im Gemisch mit Ethylenglykol flüssigkristalline Phasen ausbildet (Abb. 2.26).

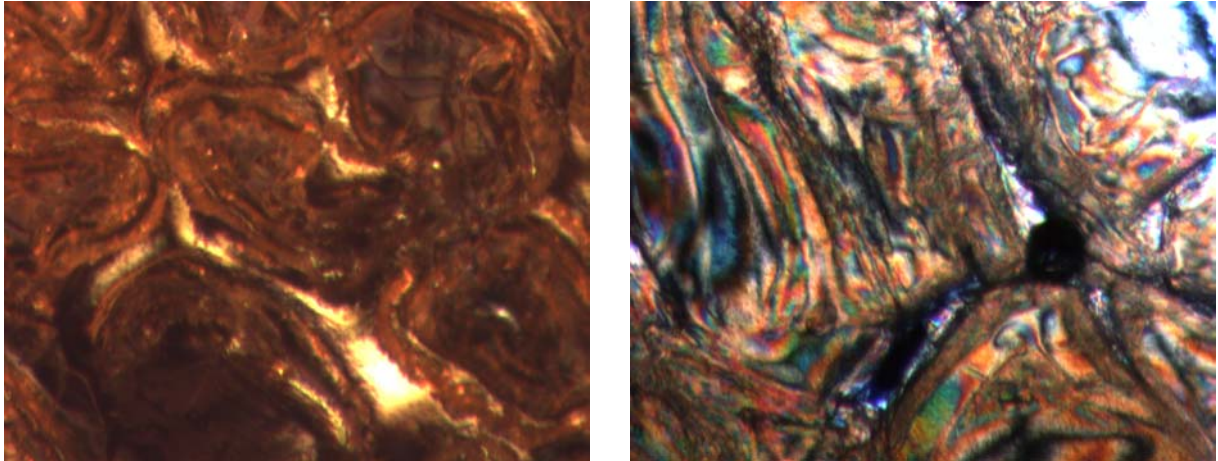


Abbildung 2.26: Polymer **P4-2** in Substanz bei 115 °C (links, Aufnahme mit 25-facher Vergrößerung), Polymer **P4-2** im Gemisch mit Ethylenglykol bei 50 °C (rechts, Aufnahme mit 16-facher Vergrößerung).

Beim Erhitzen wird Polymer **P4-2** in Substanz bei etwa 80 °C scherbär. Ebenso wie bei den anionischen Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) klärt die entstandene flüssigkristalline Phase nicht unterhalb von 200 °C. Die ionischen Cluster in Polymer **P4-2** scheinen somit ebenfalls sehr stabil zu sein und können thermisch nur schwer aufgebrochen werden. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Bildung einer gut orientierten flüssigkristallinen Phase durch langsames Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zu induzieren. Deshalb konnten bei der Betrachtung der flüssigkristallinen Phase keine charakteristischen Texturen erkannt werden. Bei der differentialkalorimetrischen Untersuchung des Polymers wurden keine Phasenübergänge entdeckt. Dies ist wahrscheinlich ebenfalls auf die starke physikalische Vernetzung durch die Ionencluster zurückzuführen, die zu einer starken Verbreiterung der Phasenübergänge führen kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die Alkylierung der tertiären Amine ebenso wie die Protonierung zu einer deutlichen Vergrößerung des Polaritätsunterschieds zwischen den verschiedenen Seitenketten führt. Dies führt zu einer Mikrophasenseparation und somit zur Ausbildung von sowohl thermotropen als auch lyotropen flüssigkristallinen Phasen. Somit handelt es sich bei Polymer **P4-2** um eine amphotrope Verbindung, die für die Herstellung von Multischichten mit innerer Struktur interessant sein könnte, da sich schon beim Trocknen des Polymerfilms nach der Adsorption, d. h. noch in Gegenwart von Lösungsmittel zur Mobilisierung, geordnete Strukturen ausbilden können.

2.3 Synthese von Polymeren zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanokristallen

2.3.1 Zielverbindungen

Das Konzept der polymeranalogen Umsetzung eines Reaktivesterpolymers mit verschiedenen Aminen soll außer zur Synthese von flüssigkristallinen Ionomeren ebenfalls zur Synthese von Polymeren zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanokristallen verwendet werden. Cadmiumselenid-Nanokristalle haben aufgrund ihrer starken größenabhängigen Fluoreszenz in den letzten Jahren große Beachtung gefunden.^[103] Sie können durch Umsetzung geeigneter Vorläuferverbindungen (z. B. Dimethylcadmium und Tributylselenophosphat) in Gegenwart eines Liganden synthetisiert werden.^[104-106] Die Anwesenheit des Liganden ist dabei zur sterischen Stabilisierung der einzelnen Nanokristalle erforderlich. Als Liganden kommen normalerweise niedermolekulare Verbindungen wie Trioctylphosphinoxid (TOPO) oder Pyridin zum Einsatz. Es hat sich zur Verbesserung der Fluoreszenzausbeute und zur Erhöhung der chemischen Stabilität der Nanokristalle als sinnvoll erwiesen, diese mit einer äußeren Schicht von Zinksulfid zu versehen (Abb. 2.27).^[107]

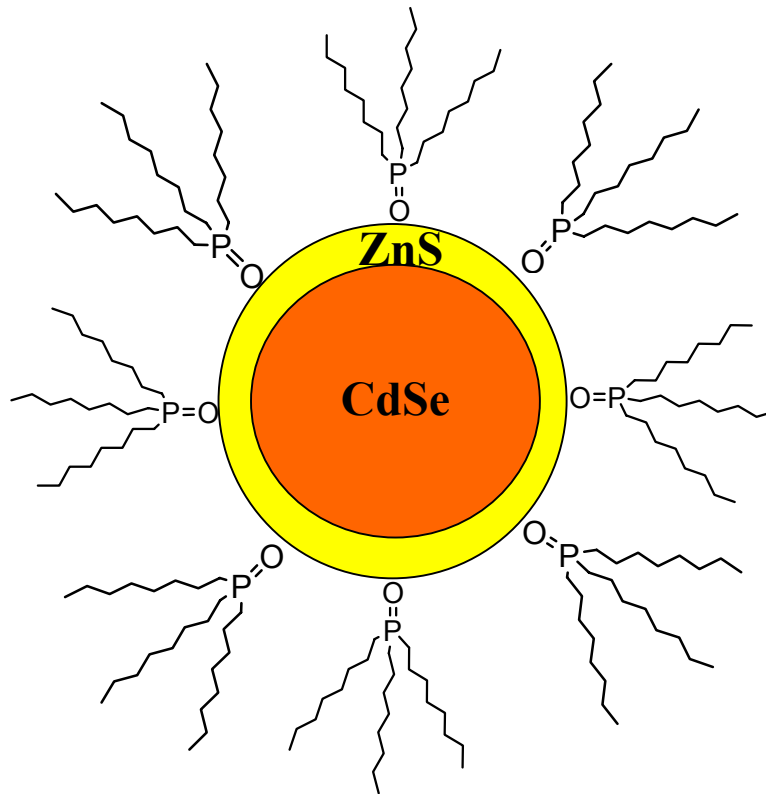


Abbildung 2.27: Struktur eines Cadmiumselenid-Nanokristalls mit TOPO-Liganden.

Die Verwendung von niedermolekularen Liganden zur Stabilisierung von Cadmiumselenid-Nanokristallen ist aufgrund der Dissoziation der Liganden in die umgebende Lösung problematisch. Durch Verwendung von multivalenten Liganden sollte sich die Dissoziation jedoch weitgehend unterdrücken und somit die Stabilität der Nanokristalle deutlich erhöhen lassen. Als derartige multivalente Liganden kommen Copolymere in Betracht, die sowohl Seitenketten, die in der Lage sind, an die Oberfläche der Nanokristalle zu binden, als auch Seitenketten, die die sterische Stabilisierung nach Außen gewährleisten, besitzen. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Arten zur Modifikation der Nanokristalle mit derartigen Polymeren. Zum einen können die Polymere direkt unter Verdrängung der an der Oberfläche gebundenen Liganden auf die Nanokristalle adsorbieren. Aufgrund der bekanntermaßen guten Eigenschaften von primären Aminen als Liganden für Nanokristalle^[108] bieten sich hierbei Polymere mit terminalen Aminogruppen in den Seitenketten an. Zum anderen können die Nanokristalle mit funktionellen Liganden versehen werden, auf die dann entsprechende Polymere adsorbiert werden können. Hierbei könnte als funktioneller Ligand zum Beispiel Mercaptoessigsäure verwendet werden,^[109] die mit der Thiolgruppe auf der Oberfläche der Nanokristalle adsorbieren kann. Durch Deprotonierung der Carboxylgruppe und der dadurch erfolgenden Schaffung einer negativ geladenen Oberfläche sollte es danach möglich sein,

kationische Ionomere elektrostatisch auf den Nanokristallen zu adsorbieren. Die entsprechend modifizierten Nanokristalle sind in Abbildung 2.28 schematisch dargestellt.

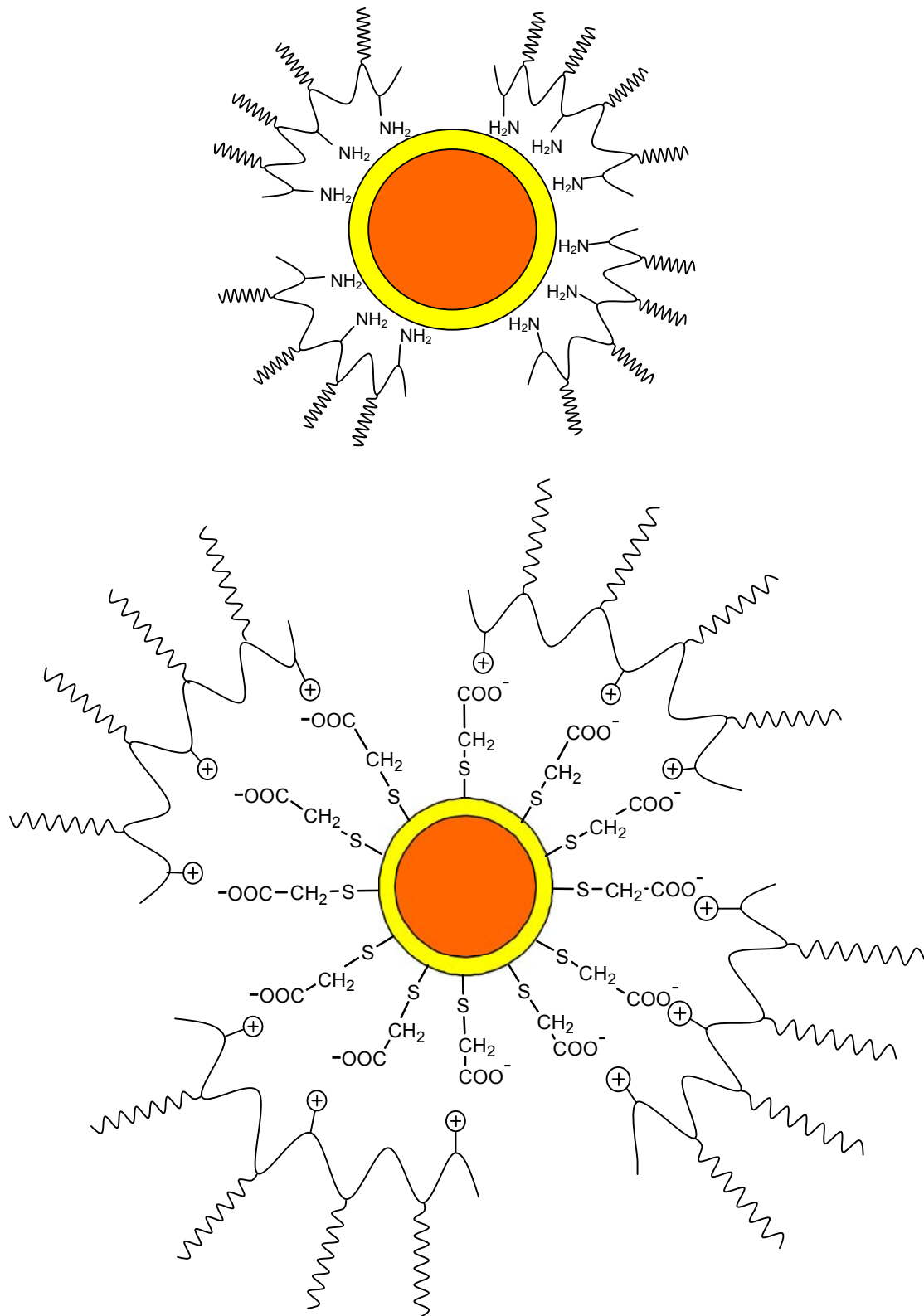


Abbildung 2.28: Schema verschiedener polymerstabilisierter Nanokristalle.

In Bezug auf die Fluoreszenzeigenschaften von Nanokristallen ist es interessant zu untersuchen, inwieweit die Nanokristalle mit in der Umgebung befindlichen Farbstoffmolekülen wechselwirken können. Hierbei ist besonders ein möglicher Energietransfer vom Nanokristall auf die Farbstoffe von Interesse. Zur Beobachtung eines solchen Energietransfers ist es notwendig, dass der Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen und dem Nanokristall sehr gering ist. Dies kann dadurch gewährleistet werden, dass die entsprechenden Farbstoffmoleküle kovalent an die zur Stabilisierung der Nanokristalle verwendeten Polymere gebunden werden. Als Zielverbindungen ergeben sich somit die in Abbildung 2.29 dargestellten Polymere.

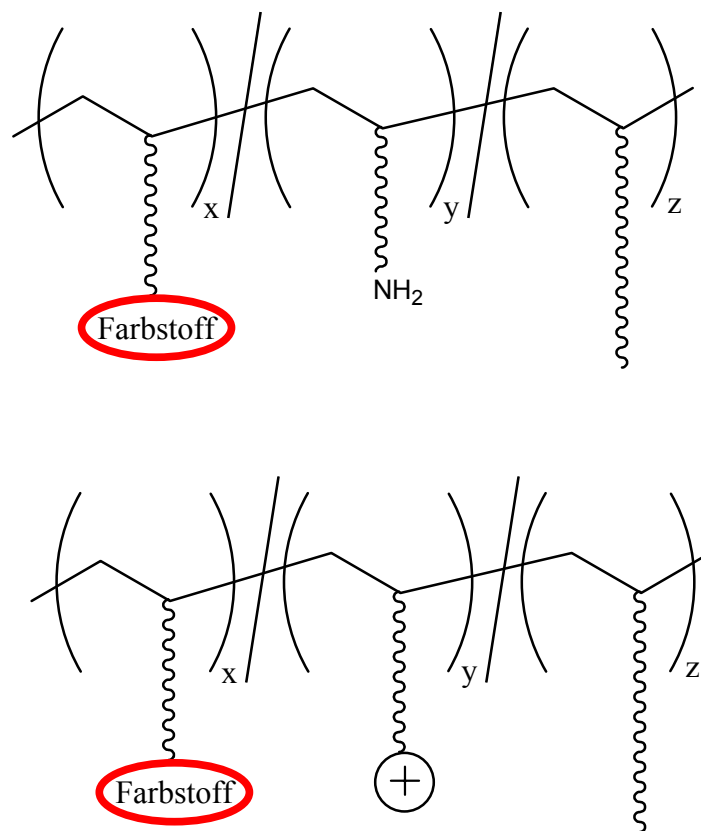


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung der Zielverbindungen.

2.3.2 Synthese der Polymere

Die Synthese sowohl kationischer als auch aminogruppenhaltiger Polymere zur Stabilisierung von Nanokristallen ist durch das schon vorher verwendete Reaktivesterkonzept leicht möglich. Die kationischen Ionomere wurden hierbei durch Umsetzung des Reaktivesterpolymers zunächst mit Octadecylamin in DMF und anschließend mit dem kationischen Amin **17** hergestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Octadecylamins erfolgte die erste Umsetzung bei 70 °C. Die Reaktionstemperatur wurde dann auf 60 °C abgesenkt. Anschließend wurden das Amin **17** in Methanol und Triethylamin zugegeben. Für die Synthese des farbstoffmodifizierten Polymers wurde das Reaktivesterpolymer vor der Zugabe des Octadecylamins zunächst mit Texas-Red-Cadaverin zur Reaktion gebracht. Das Schema der Reaktion ist in Abbildung 2.30 dargestellt.

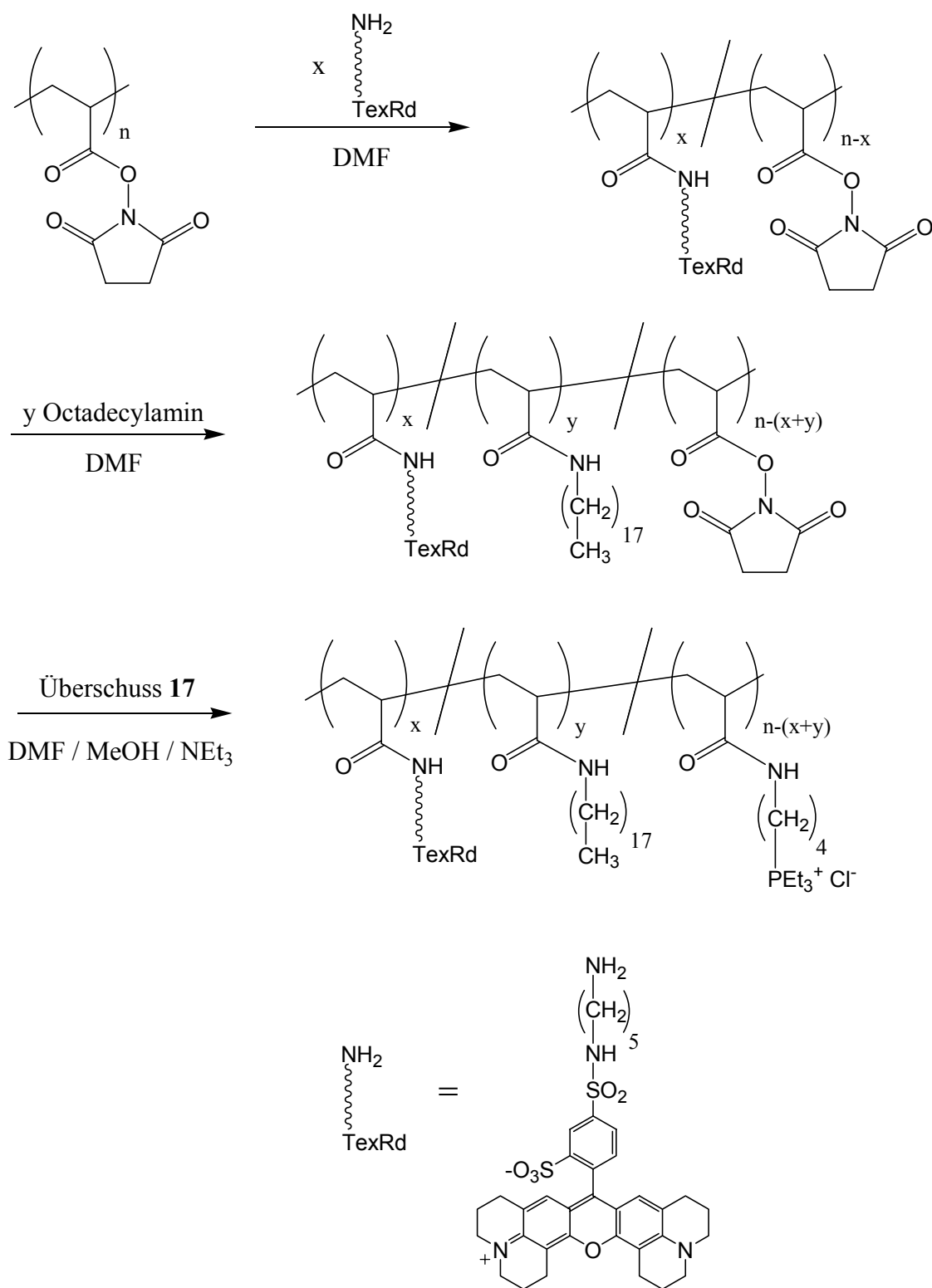


Abbildung 2.30: Synthese der kationischen Polymere.

Die Synthese der aminogruppenhaltigen Ionomere erfolgte durch Umsetzung des Reaktivesterpolymers mit *N*-Boc-1,4-Diaminobutan und anschließend Hexylamin in DMF. Danach wurde die Boc-Schutzgruppe im sauren Medium abgespalten. Auch hier erfolgte die Synthese der farbstoffmodifizierten Polymere durch vorhergehende Reaktion des

Reaktivesterpolymers mit Texas-Red-Cadaverin. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

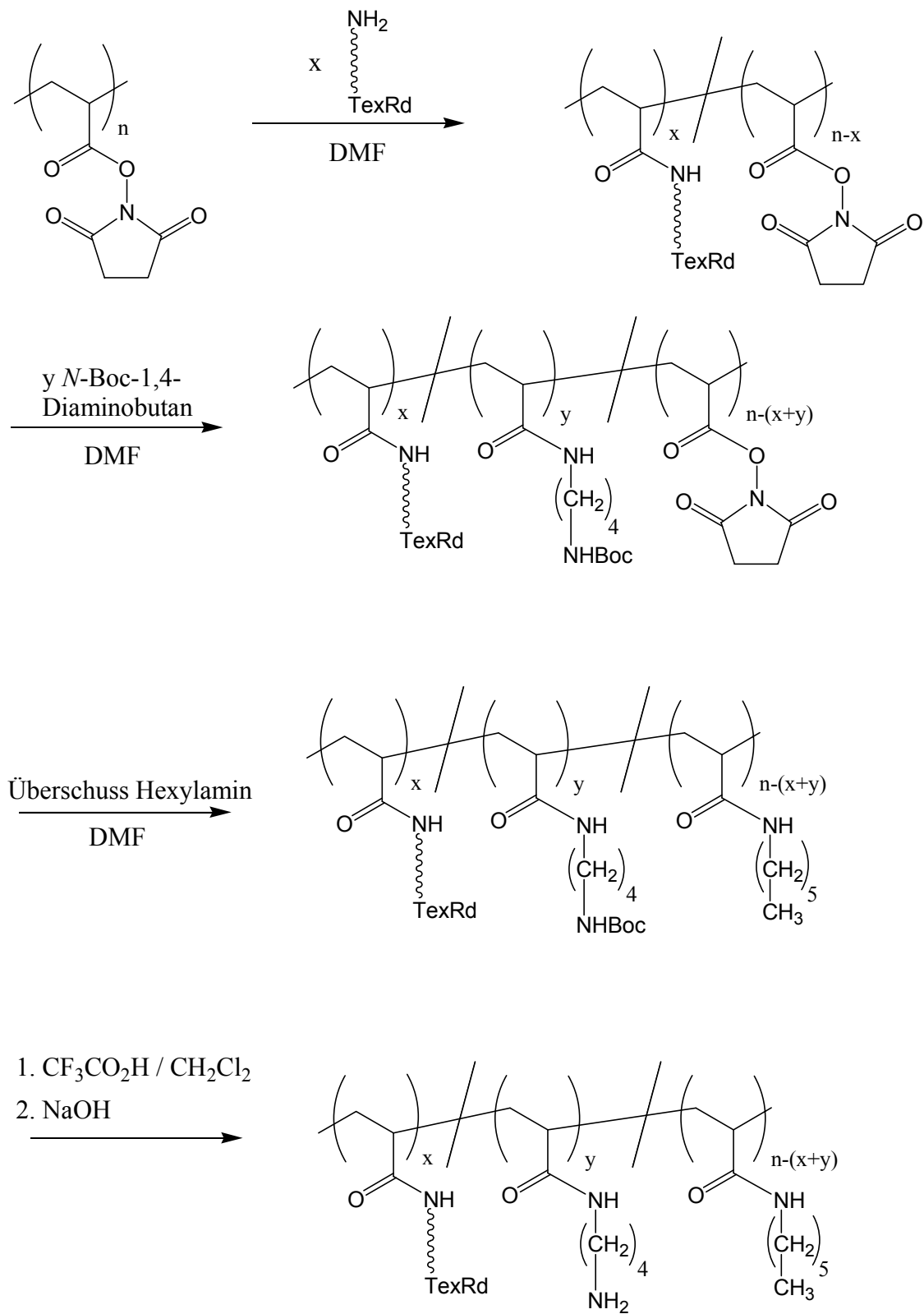


Abbildung 2.31: Synthese der aminogruppenhaltigen Polymere.

Alle zur Modifikation von Nanokristallen hergestellten Polymere sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Da die Polymere, analog zu den in Kapitel 2.1 beschriebenen Polymeren, durch die bekanntermaßen fast quantitativ ablaufende Reaktion von Poly(*N*-acryloyloxysuccinimid) mit primären Aminen hergestellt wurden, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis der Seitengruppen in den Polymeren recht genau mit der zugegebenen Menge der verschiedenen Amine im Verhältnis zu den vorhandenen Reaktivestergruppen übereinstimmt.

Tabelle 2.2: Hergestellte Polymere

Polymer	Beschreibung (Ankergruppe / Alkylkette / Farbstoff)	Anteil Ankergruppen-Seitenketten [%]	Anteil Alkyl-Seitenketten [%]	Anteil Farbstoff-seitenketten [%]
P5-10	Phosphonium / Octadecyl	10	90	--
P5-30	Phosphonium / Octadecyl	30	70	--
P5-50	Phosphonium / Octadecyl	50	50	--
P6-1	Phosphonium / Octadecyl / Texas Red	35	64,8	0,18
P6-2	Phosphonium / Octadecyl / Texas Red	35	64,3	0,71
P7	Amin / Hexyl	50	50	--
P8	Amin / Hexyl / Texas Red	50	49,5	0,50

2.4 Synthese und Charakterisierung der Triazinpolymere

2.4.1 Zielverbindungen

In diesem Teil der Arbeit sollten elektronentransportfähige Verbindungen synthetisiert werden, die durch elektrostatische Adsorption kontrolliert in dünnen Schichten abgeschieden werden können. Das erste Reduktionspotential dieser Verbindungen sollte weniger negativ als das des Sauerstoffs (-0,8 V bezogen auf Ag / AgCl) sein, damit auch Anwendungen in Gegenwart von Luftsauerstoff möglich sind. Als Zielverbindungen kamen somit Triaryltriazine mit stark elektronenziehenden Substituenten in Betracht, von denen bekannt ist, dass sie sehr leicht reduzierbar sind. So besitzt das in Abbildung 1.14 abgebildete, dreifach quarternisierte Tripyridyltriazin ein erstes Reduktionspotential von -0,28 V.^[83] Um einen kontrollierten Aufbau von Polyelektrolytmultischichten zu ermöglichen, erscheint die Zahl von drei Ladungen in diesem Molekül jedoch als zu gering. Die Erhöhung der Zahl der Ladungen pro Molekül unter Beibehaltung des zum Elektronentransport benötigten Strukturelements kann dadurch erfolgen, dass für die Quarternisierung kein Monohalogenalkan, sondern ein α,ω -Dihalogenalkan verwendet wird. Wird dieses mit dem Tripyridyltriazin zur Reaktion gebracht, so sollte ein hyperververzweigtes Polymer entstehen (Abb. 2.32). Hierbei darf allerdings der Umsatz der Reaktion nicht zu hoch werden, da ansonsten Vernetzung eintritt.

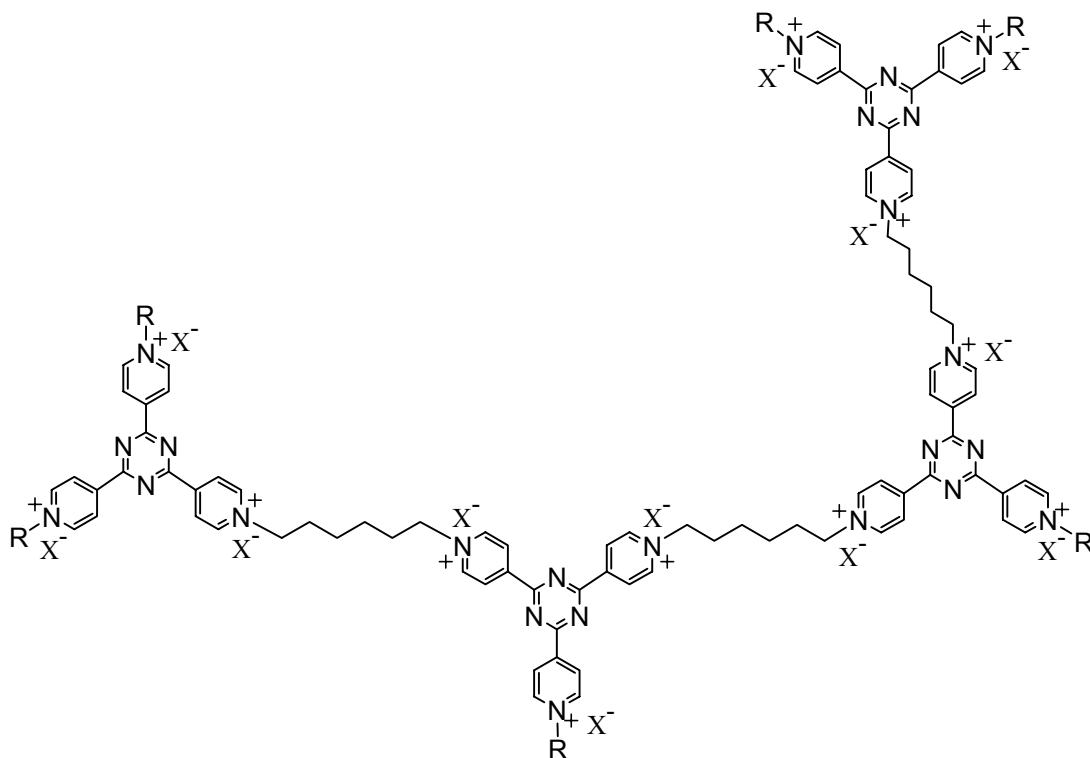


Abbildung 2.32: Hyperverzweigtes triazinhaltiges Polymer.

Eine Strukturvariation ergibt sich durch den Austausch des trifunktionellen Tripyridyltriazins durch ein Triaryltriazin, welches nur zwei Pyridylreste besitzt. Dieses sollte in der Reaktion mit einem α,ω -Dihalogenalkan ein lineares Polymer ergeben. Bei dem Austausch des einen Substituenten des Triazins ist zu beachten, dass auch der neu eingebrachte Substituent stark elektronenziehenden Charakter besitzen sollte, damit sich das Reduktionspotential nicht zu stark in den negativen Bereich verschiebt. Ebenfalls vorteilhaft wäre die Verbesserung der Löslichkeit im Vergleich zu dem in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslichen Tripyridyltriazins. Dies kann am besten durch Einführung eines Substituenten mit einer sperrigen Gruppe in meta-Position geschehen, der die Kristallisation deutlich erschweren sollte. Ein geeigneter Substituent, der stark elektronenziehend ist und deutlich löslichkeitsverbessernd wirken dürfte, ist die 3-Trifluormethylphenyl-Gruppe. Als Zielverbindung ergibt sich somit das in Abbildung 2.33 abgebildete lineare Polymer.

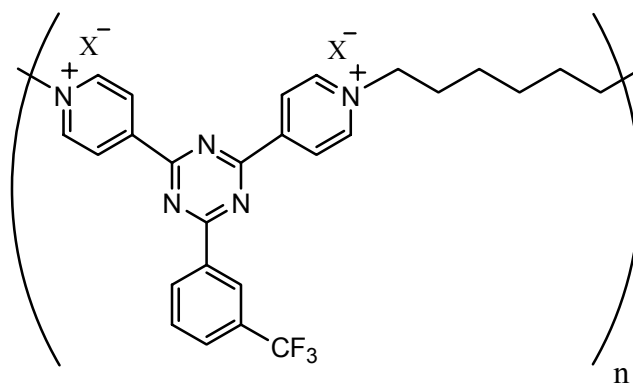


Abbildung 2.33: Lineares triazinhaltiges Polymer.

2.4.2 Synthese der triazinhaltigen Polymere

Die Synthese des Tripyridyltriazins **22** erfolgte nach Literaturvorschrift durch basenkatalysierte Cyclotrimerisierung von 4-Cyanopyridin bei 200 °C in Decalin.^[110] Als Base wurde Kaliumhydroxid verwendet, wobei die Kaliumionen durch 18-Krone-6 maskiert wurden. Die Synthese des Triazins **23** erfolgte unter den gleichen Reaktionsbedingungen, nur dass hierbei 4-Cyanopyridin und 3-Trifluormethylbenzonitril im Verhältnis 2:1 eingesetzt wurden. Bei dieser Reaktion sollte ein annähernd statistisches Gemisch von vier verschiedenen Triaryltriazinen entstehen. Die Isolierung des gewünschten Produkts kann jedoch auf recht einfachem Wege geschehen. Da das Triazin **22** im Gegensatz zur Zielverbindung fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist, kann es durch Auskochen des Gemisches mit Toluol und anschließendem Filtrieren abgetrennt werden. Von den verbleibenden drei Triazinen ist die Zielverbindung die einzige, die nennenswert in wässrigen Säuren löslich ist, so dass sie durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von den anderen beiden Triazinen getrennt werden kann. Die Synthese der Triazine **22** und **23** ist in Abbildung 2.34 dargestellt.

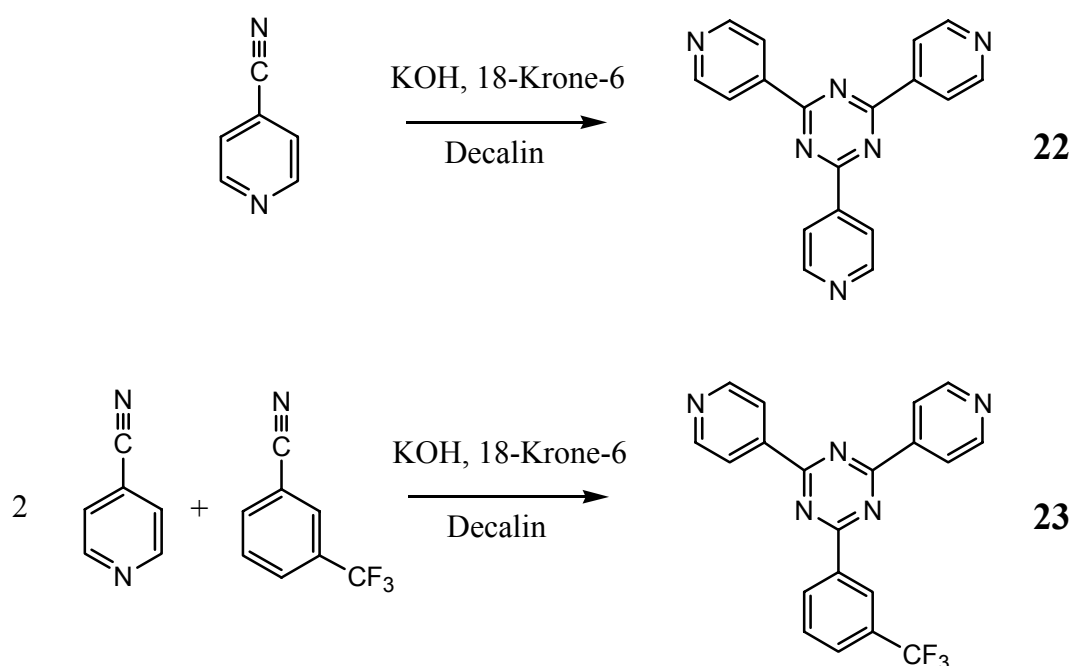


Abbildung 2.34: Synthese der Triaryltriazine.

Die Polykondensation der Triazine **22** und **23** mit α,ω -Dihalogenalkanen zu hyperverzweigten bzw. linearen Polymeren wurde in DMF durchgeführt (Abb 2.35).

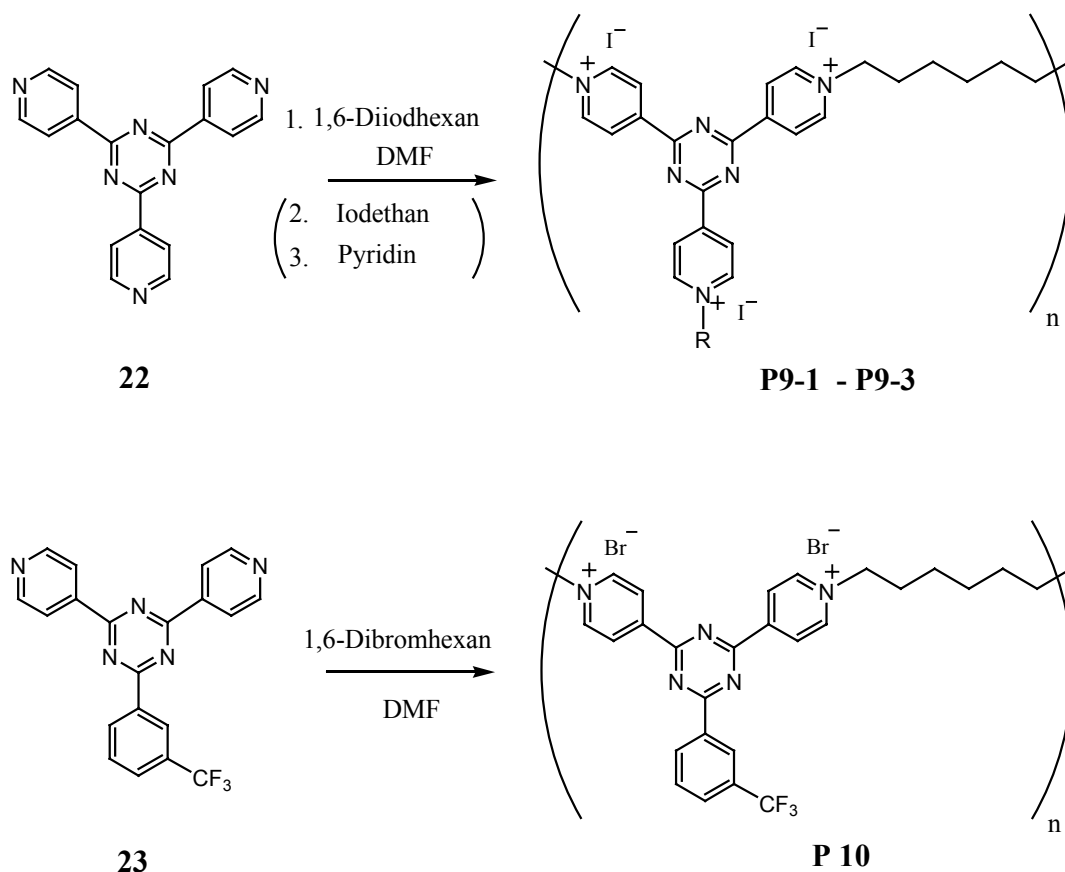


Abbildung 2.35: Polykondensation der Triazine mit α,ω -Dihalogenalkanen.

Die Stöchiometrie wurde in beiden Fällen so gewählt, dass die reagierenden Gruppen im Verhältnis 1:1 vorlagen. Die Synthese des linearen Polymers **P10** aus Triazin **23** und 1,6-Dibromhexan verlief dabei bei einer Reaktionszeit von 10 Tagen und einer Reaktionstemperatur von 80 °C problemlos. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Triazins **22** in organischen Lösungsmitteln ist dessen Reaktivität sehr gering. Die Umsetzung dieses Triazins mit 1,6-Dibromhexan erfolgte deshalb nur unvollständig, wobei selbst nach Reaktionszeiten von 10 Tagen bei 80°C der Großteil des Triazins als nicht umgesetzter Feststoff im Reaktionsgemisch verblieb. Aus diesem Grunde wurde anschließend das reaktivere 1,6-Diiodhexan verwendet, welches unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten mit dem Triazin reagierte. Das so hergestellte hyperverzweigte Polymer **P9-1** löste sich in DMF, so dass keine Vernetzung eingetreten sein konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum von Polymer **P9-1** zeigt erwartungsgemäß, dass außer den quarternisierten Pyridylgruppen auch nicht umgesetzte Pyridylgruppen im Polymer vorhanden sind (Abb.2.36). Um diese ebenfalls zu quarternisieren, wurde das entstandene Polymer **P9-1** ohne vorherige Aufarbeitung mit Iodethan zum Polymer **P9-2** umgesetzt. Wie in Abbildung 2.36 erkennbar ist, verschwinden die NMR-Signale der nicht umgesetzten Pyridylgruppen

vollständig. Um nicht umgesetzte Iodalkylgruppen ebenfalls zur Reaktion zu bringen, wurde das Polymer **P9-2** nach erfolgter Aufarbeitung mit Pyridin gerührt. Dabei ist zu erkennen, dass neben den erwarteten Signalen von quarternisiertem Pyridin ebenfalls die Signale von unquarternisierten Pyridylgruppen der Triazineinheiten wieder erscheinen. Dies kann durch eine in geringem Maßstab stattfindende Umalkylierung erklärt werden, aufgrund derer sich das Molekulargewicht von Polymer **P9-3** im Vergleich zu Polymer **P9-2** verringert haben dürfte.

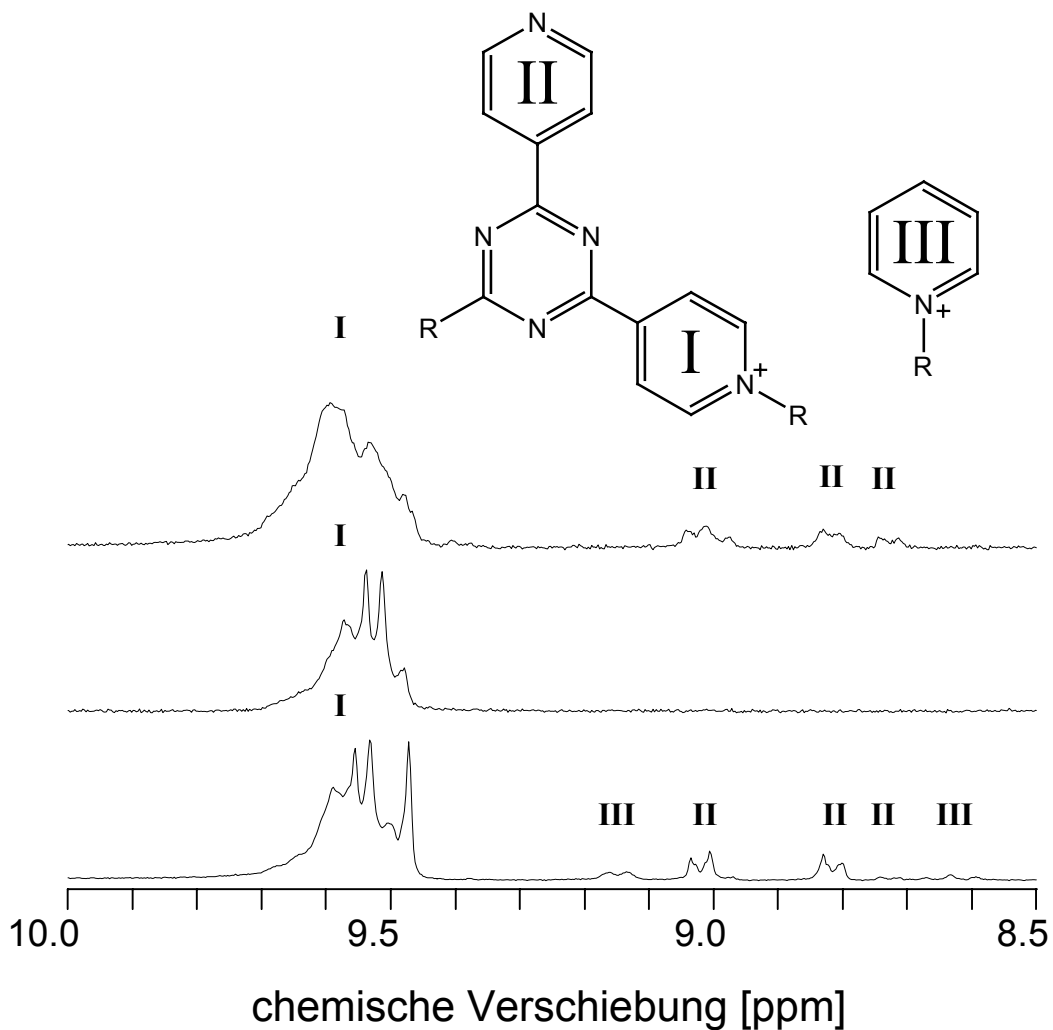


Abbildung 2.36: NMR-Spektren (DMSO, 200 MHz) der Polymere **P9-1** (oben), **P9-2** (Mitte) und **P9-3** (unten) im Bereich von 8.5–10.0 ppm.

Aufgrund der Zunahme an ionischen Gruppen sollte die Polarität der Polymere von **P9-1** über **P9-2** zu **P9-3** zunehmen. Dies wird durch die schlechte Wasserlöslichkeit von Polymer **P9-1** und die gute Wasserlöslichkeit von Polymer **P9-3** bestätigt.

Polymer **P9-3** wurde mittels GPC mit Wasser als Laufmittel analysiert. Das Molekulargewicht kann auf einige tausend g / mol geschätzt werden, eine genaue Molekulargewichtsbestimmung ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich, da keine geeignete Kalibrierung für dieses Polymer existiert.

Für die elektrochemische Untersuchung wurden die Halogenide der Polymere **P9-3** und **P10** in die entsprechenden Hexafluorophosphate überführt.^[83] Dazu wurde Polymer **P9-3** in Wasser und Polymer **P10** in einem Wasser-Ethanol-Gemisch gelöst. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung fielen die wasserunlöslichen Hexafluorophosphate der beiden Polymere aus. Beide Hexafluorophosphate sind im Gegensatz zu den Halogeniden in Acetonitril löslich und konnten somit in diesem Lösungsmittel elektrochemisch charakterisiert werden.

2.4.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die Ermittlung der Redoxpotentiale der Hexafluorophosphate der Polymere **P9-3** und **P10** erfolgte durch cyclovoltammetrische Messungen. Dazu wurde ein Messaufbau mit drei Elektroden gewählt (Abb. 2.37). Hierbei wurden eine Ag / AgCl - Elektrode als Referenzelektrode, eine Platin-Plattenelektrode mit einem Durchmesser von 10 μm als Arbeitselektrode und eine „Glassy Carbon“-Stabelektrode als Gegenelektrode gewählt. Die Werte der angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Potential des Ag / AgCl – Redoxprozesses.

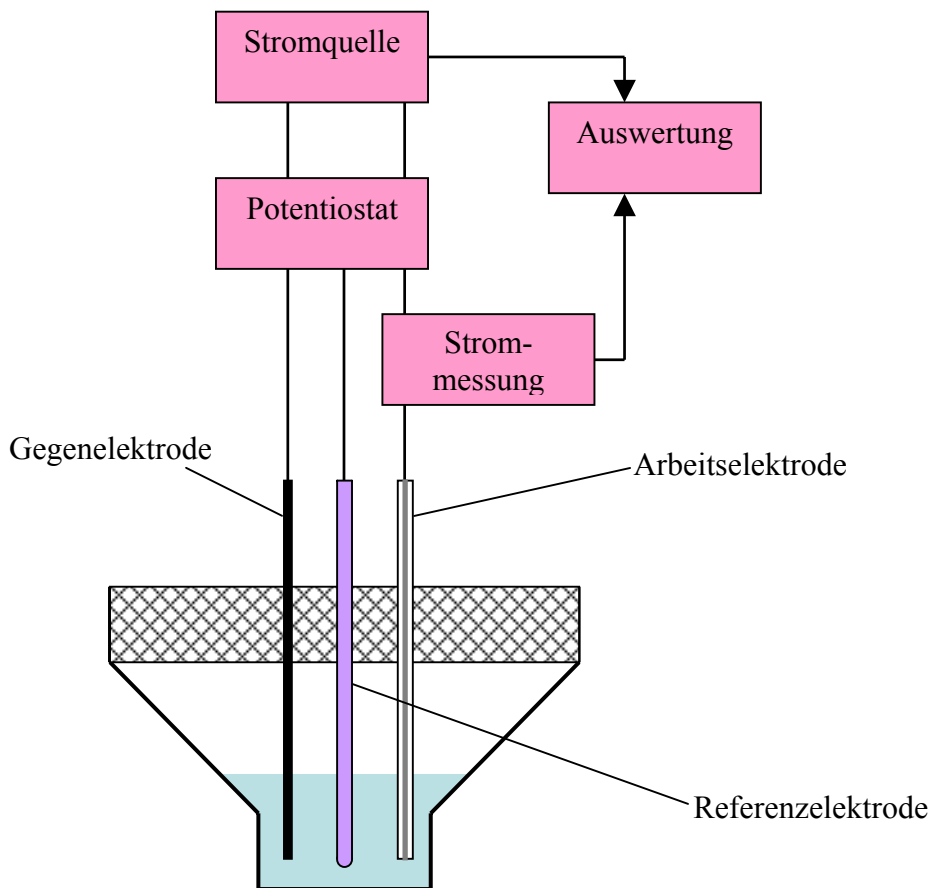


Abbildung 2.37: Messaufbau der Cyclovoltammetrie.

Als Lösungsmittel wurde für die cyclovoltammetrischen Messungen Acetonitril verwendet. Da die hergestellten Polymere vor allem als Elektronentransport-Materialien in Frage kommen, ist vor allem die Reduzierbarkeit der Verbindungen von Interesse. Deshalb wurden die Messungen bei negativen Potentialen im Bereich von 0 – (-2) V durchgeführt. Bei cyclovoltammetrischen Messungen an Polymeren ist generell zu beachten, dass sie aufgrund

der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere in der Regel schlechter aufgelöst sind als Messungen an niedermolekularen Verbindungen. Abbildung 2.38 zeigt das Cyclovoltammogramm des Polymers **P9-3**.

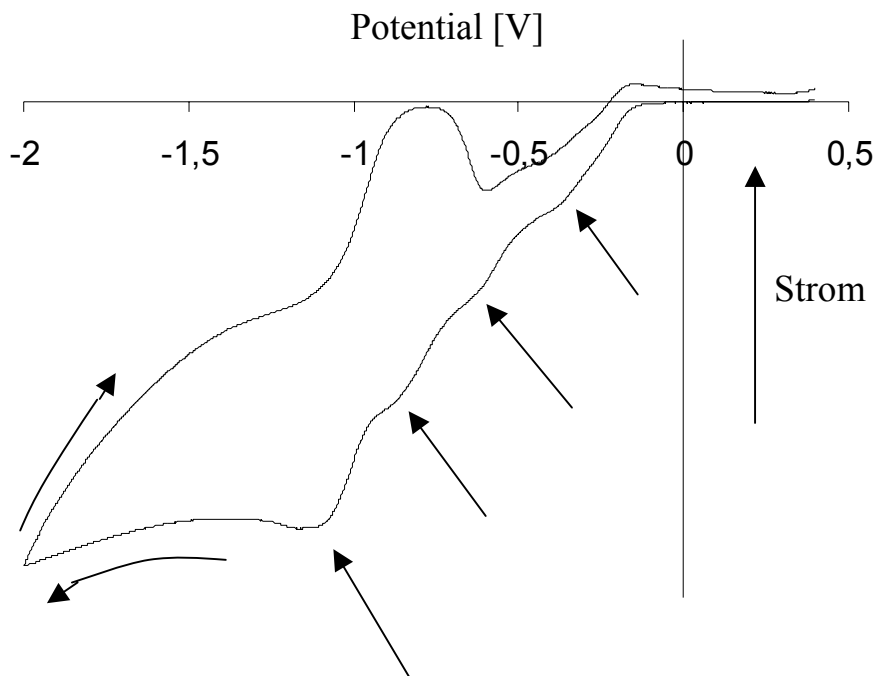


Abbildung 2.38: Cyclovoltammogramm von Polymer **P9-3** (1 V/s, 20 mg / ml in Acetonitril).

Es ist zu erkennen, dass die Reduktion des Triazins in vier Stufen verläuft. Dies entspricht den Erwartungen, da auch das niedermolekulare Vergleichssystem^[83] (siehe Abb. 1.14) in vier Stufen reduziert wird. Man erkennt außerdem, dass die reduzierten Spezies beim Zurückfahren des Potentials wieder oxidiert werden. Allerdings ist die Oxidation hierbei nicht in vier Stufen aufgelöst. Die Reduktionspotentiale von Polymer **P9-3** und dem vergleichbaren niedermolekularen Triazin werden in Tabelle 2.3 miteinander verglichen.

Tabelle 2.3: Vergleich der Potentiale zwischen den Hexafluorophosphaten von Polymer **P9-3** und vom niedermolekularen Triazin (gegen Ag / AgCl in Acetonitril)

	P9-3	niedermolekulares Triazin ^[83]
1. Reduktionspotential	- 0,39 V	- 0,28 V
2. Reduktionspotential	- 0,65 V	- 0,66 V
3. Reduktionspotential	- 0,89 V	- 1,03 V
4. Reduktionspotential	- 1,13 V	- 1,46 V

Der Vergleich der Reduktionspotentiale zeigt, dass der erste Reduktionsschritt bei der niedermolekularen Verbindung leichter erfolgt. Die dritte und die vierte Reduktionsstufe werden hingegen leichter vom Polymer durchschritten. Die Tatsache, dass Polymer **P9-3** mit $-0,39$ V deutlich leichter reduzierbar als Sauerstoff (erstes Reduktionspotential bei $-0,8$ V) ist, macht den Einsatz des Polymers in elektronischen Bauteilen in Gegenwart von Sauerstoff vorstellbar.

Das Cyclovoltammogramm des Hexafluorophosphats von Polymer **P-10** ist in Abbildung 2.39 dargestellt.

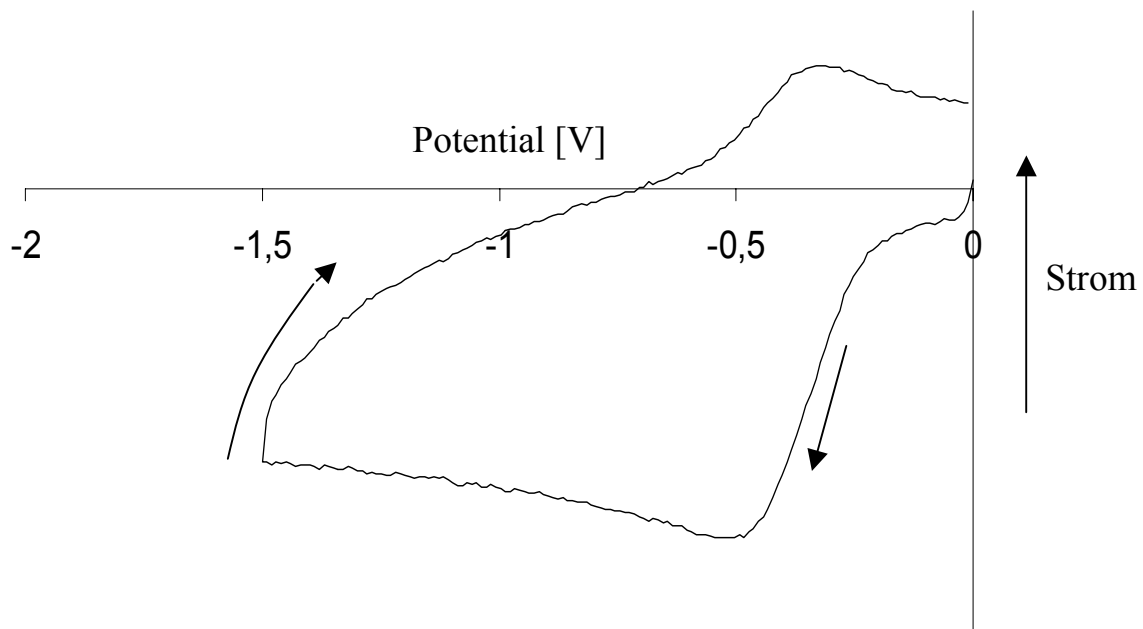


Abbildung 2.39: Cyclovoltammogramm von Polymer **P-10** (5 V/s, 20 mg / ml in Acetonitril).

Bei der Betrachtung des Cyclovoltammogramms lässt sich nur ein Reduktionsschritt bei $-0,48$ V erkennen. Da die Auflösung des Cyclovoltagramms relativ schlecht ist, bedeutet dies jedoch nicht, dass tatsächlich nur ein Reduktionsschritt vorhanden ist. Wie bei Polymer **P 9-3** wird die reduzierte Spezies auch hier beim Zurückfahren des Potentials wieder oxidiert. Aufgrund der leichten Reduzierbarkeit kommt Polymer **P10** somit ebenfalls für die Anwendung in elektronischen Bauteilen in Gegenwart von Sauerstoff in Betracht.

2.5 Oberflächenmodifikation durch elektrostatische Abscheidung

2.5.1 Multischichtaufbau mit der „self-assembly“-Methode

Der Aufbau von Multischichtsystemen aus alternierend geladenen Polymeren beruht auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den unterschiedlichen Ladungen. Treibende Kraft bei der Adsorption ist jedoch nicht nur die elektrostatische Anziehung selbst, sondern vor allem der Entropiegewinn durch die bei der Adsorption freiwerdenden Gegenionen. Nach der Freisetzung der Gegenionen ist die Mobilität des auf der Oberfläche adsorbierten Polymers aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Substrat sehr gering. Somit erfolgt die Adsorption bei geringer Ionenstärke der umgebenden Lösung praktisch irreversibel und ist demnach vor allem kinetisch kontrolliert. Dies führt dazu, dass die Struktur innerhalb des Multischichtsystems wesentlich von den Adsorptionsbedingungen abhängt und später nur noch schwer modifizierbar ist. Zur Herstellung von Multischichtsystemen mit innerer Ordnung ist daher nicht nur die Struktur der verwendeten Polymere in Substanz, sondern auch das Verhalten der Polymere in dem zur Adsorption verwendeten Lösungsmittel von Bedeutung. Aus diesem Grund scheinen amphotrope Ionomere für die Herstellung von geordneten Multischichtsystemen besonders geeignet zu sein. Wie bereits in den Kapiteln 2.1 und 2.2 beschrieben, ist es gelungen, derartige Polymere herzustellen. Aus diesen sollten nun Multischichtfilme hergestellt und auf ihre innere Struktur hin untersucht werden. Außerdem sollte der Aufbau von Multischichtfilmen aus den in Kapitel 2.4 beschriebenen Elektronentransport-Polymeren durchgeführt werden. Zum Multischichtaufbau sollten neben den erwähnten, selbst hergestellten Polymeren auch stark geladene Polyelektrolyte mit entgegengesetzter Ladung verwendet werden. Eine Übersicht der verwendeten Polyelektrolyte ist in Abbildung 2.40 dargestellt.

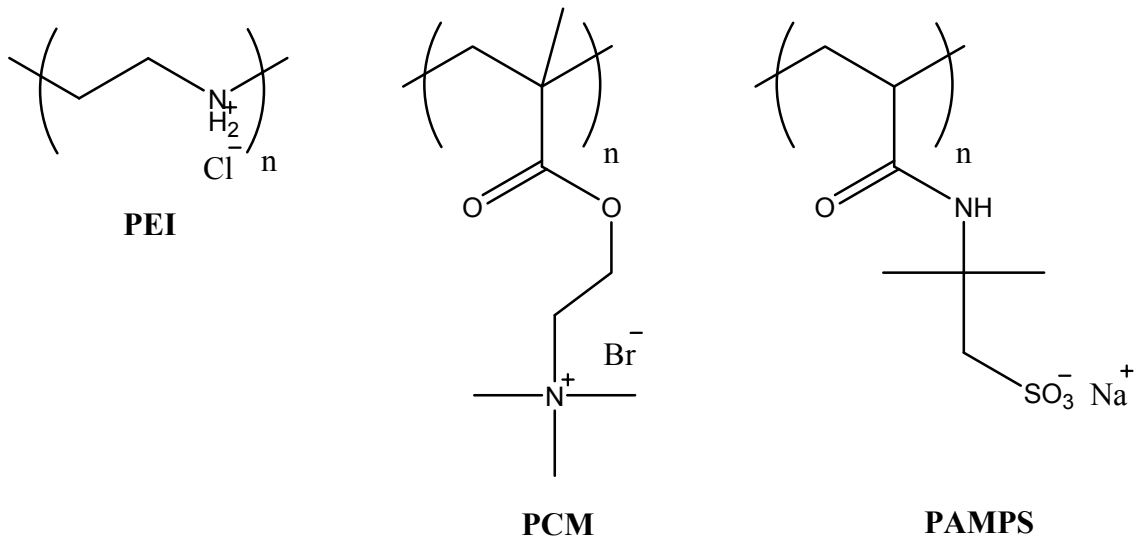


Abbildung 2.40: Verwendete Polyelektrolyte (**PEI** = Poly(ethylenimin Hydrochlorid), **PCM** = Poly(cholinmethacrylatbromid), **PAMPS** = Poly(2-acryloylamino-2-methylpropane sulfonate Natriumsalz)).

Im Folgenden wird das Vorgehen bei der Herstellung von Multischichtfilmen mit der „self-assembly“-Methode beschrieben.

Als Substrat wurden Quarzglaträger verwendet, die zunächst durch 20-minütiges Eintauchen in „Piranha-Lösung“ (frisch hergestellte 1:1 Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und 30-prozentiger Wasserstoffperoxid-Lösung) gereinigt wurden. Anschließend wurden die Träger dreimal mit Millipore-Wasser gewaschen und durch 30-minütiges Eintauchen in ein 80 °C heißes Gemisch aus 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung, gesättigter Ammoniaklösung und Wasser im Verhältnis 1:1:5 negativ funktionalisiert. Anschließend wurden die Träger erneut dreimal mit Millipore-Wasser gewaschen.

Auf die negativ funktionalisierten Träger wurden nun alternierend positiv und negativ geladene Polymere adsorbiert. Die Adsorptionszeit betrug dabei 10-20 min. Zwischen der Adsorption der Polymere wurden die Träger jeweils dreimal mit Spüllösungen gewaschen. Das Lösungsmittel der Spüllösungen richtete sich dabei nach dem zur Adsorption der Multischichten verwendeten Lösungsmittel. So wurde z. B. zwischen der Adsorption eines Ionomers aus einem Chloroform-Methanol-Gemisch und der Adsorption eines Polyelektrolyts aus Wasser zunächst mit dem zuerst verwendeten Lösungsmittelgemisch, dann mit Methanol und anschließend mit Wasser gewaschen. Der schrittweise Übergang von einer

Adsorptionslösung zur anderen soll das Einschleppen eines Lösungsmittels in das gegenüberliegende Adsorptionsgefäß verhindern. Die hochgeladenen Polyelektrolyte wurden aus Wasser adsorbiert, während die hergestellten Ionomere aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen adsorbiert wurden. Zu Beginn des Schichtaufbaus wurden ein bis zwei Doppelschichten aus **PEI** und **PAMPS** als Grundschichten adsorbiert. Am Ende eines Adsorptionszyklus (also nach dreimaligem Waschen des Trägers) erfolgte eine UV-Messung. Dazu wurde der Träger zunächst mit Druckluft getrocknet. Das zum Multischichtaufbau verwendete Verfahren ist in Abbildung 2.41 dargestellt.

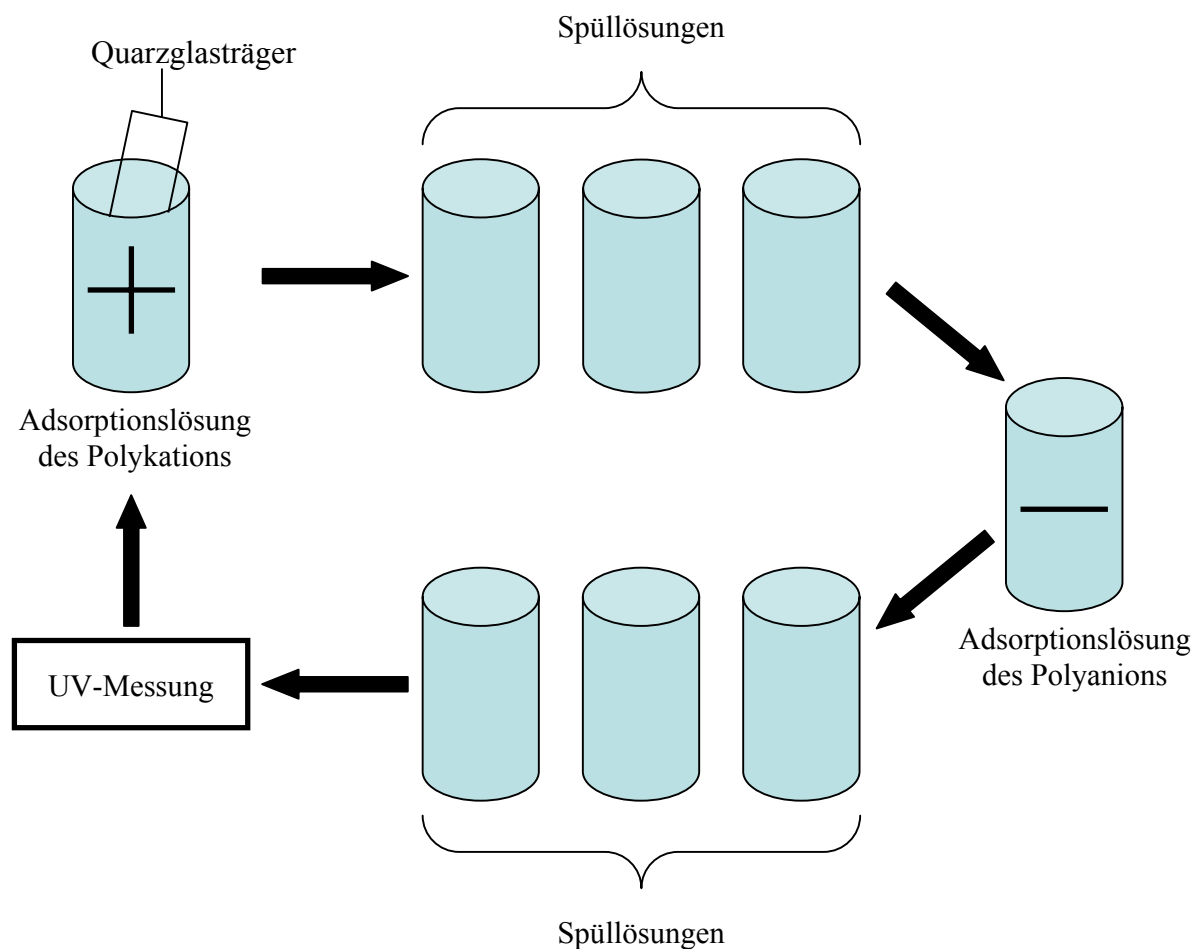


Abbildung 2.41: Verfahren zur Herstellung von Multischichten.

2.5.1 Multischichten aus flüssigkristallinen Ionomeren

Zunächst wurden Multischichten aus den kationischen Ionomeren **P1-50-K**, **P2-50-K** und **P3-50-K** mit 50-prozentigem Anteil an ionischen Gruppen und **PAMPS** als entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyten aufgebaut. Als Lösungsmittel für die kationischen Ionomere wurde dabei DMF verwendet. Die Adsorptionszeit betrug für alle Polymere 20 Minuten. Als Grundsicht wurde jeweils eine **PEI-PAMPS**-Doppelschicht adsorbiert.

In Abbildung 2.42 sind die UV-Spektren des Multischichtaufbaus von Polymer **P1-50-K** mit **PAMPS** und die Zunahme der Extinktion im Maximum der Absorptionsbande des Biphenyl-Mesogens aufgeführt.

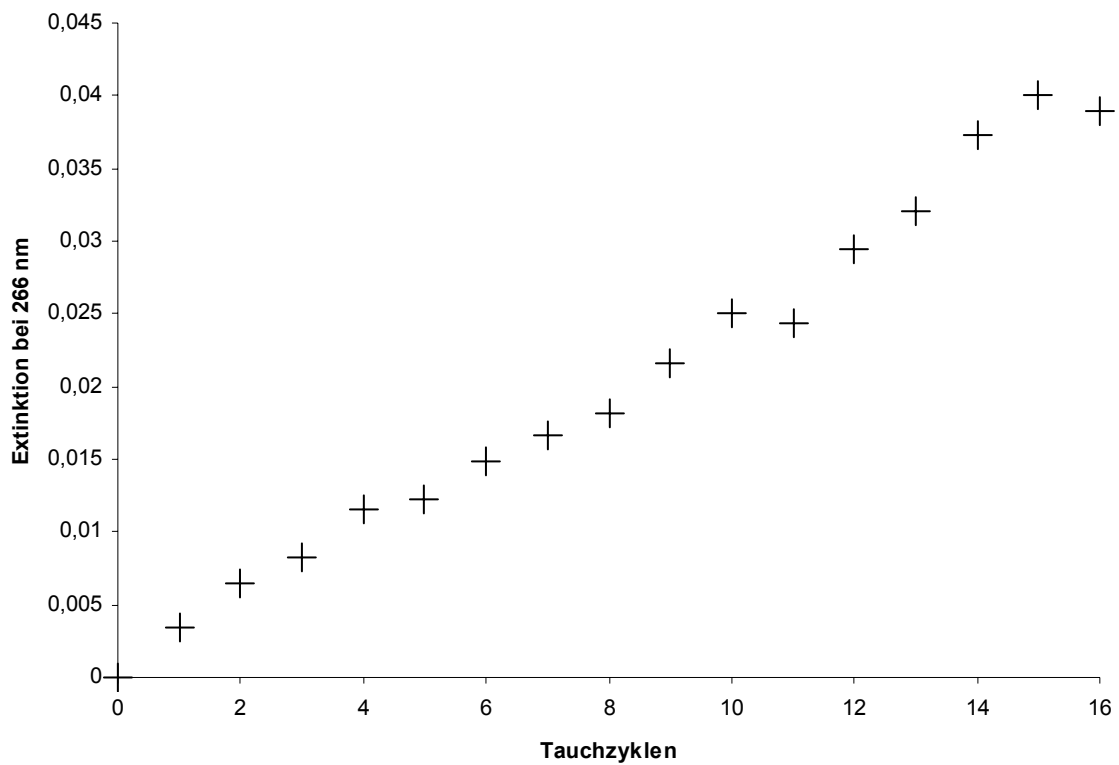
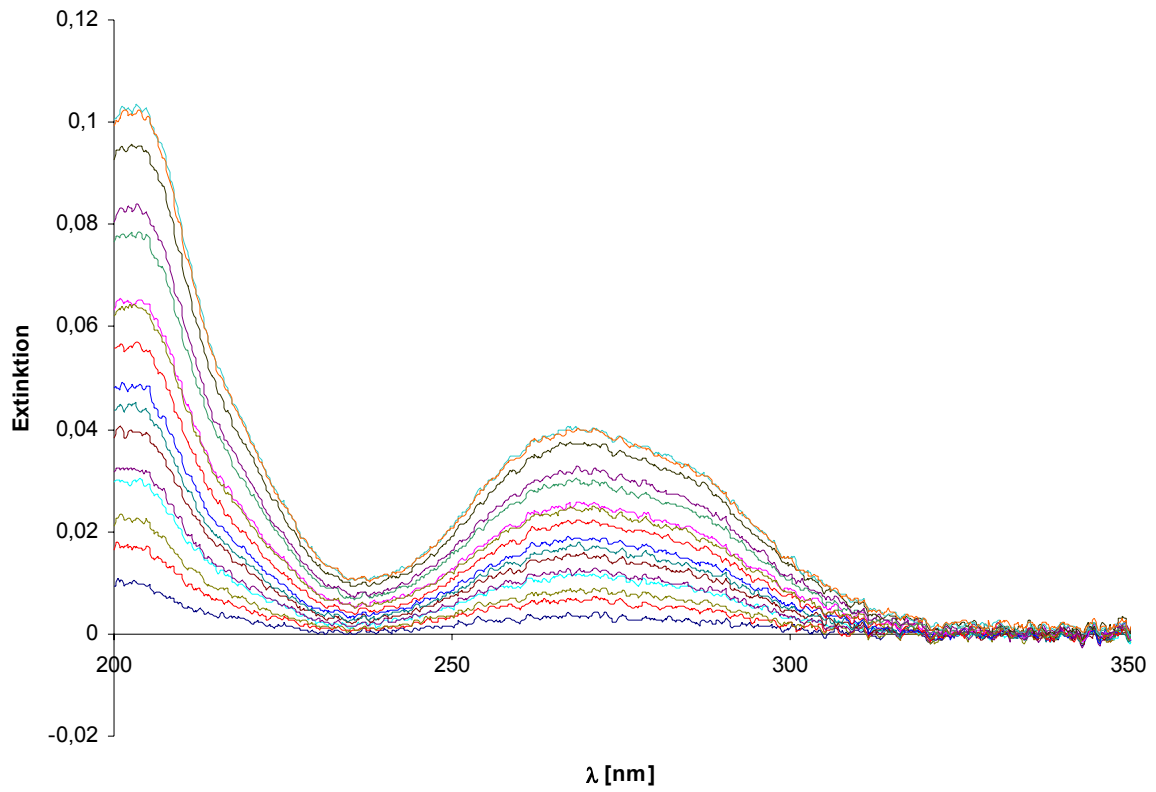


Abbildung 2.42: UV-Spektren und Zunahme der Extinktion beim Multischichtaufbau von Polymer **P1-50-K** mit **PAMPS**.

Es ist zu erkennen, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Zahl der Multischichten und der Extinktion besteht. Somit kann der Multischichtaufbau für dieses System als regelmäßig bezeichnet werden.

Verwendet man statt des biphenylhaltigen Ionomers das azobenzolhaltige Ionomer **P2-50-K**, so ist zu erkennen, dass auch in diesem Fall die Extinktion linear mit der Zahl der Multischichten zunimmt (Abb. 2.43).

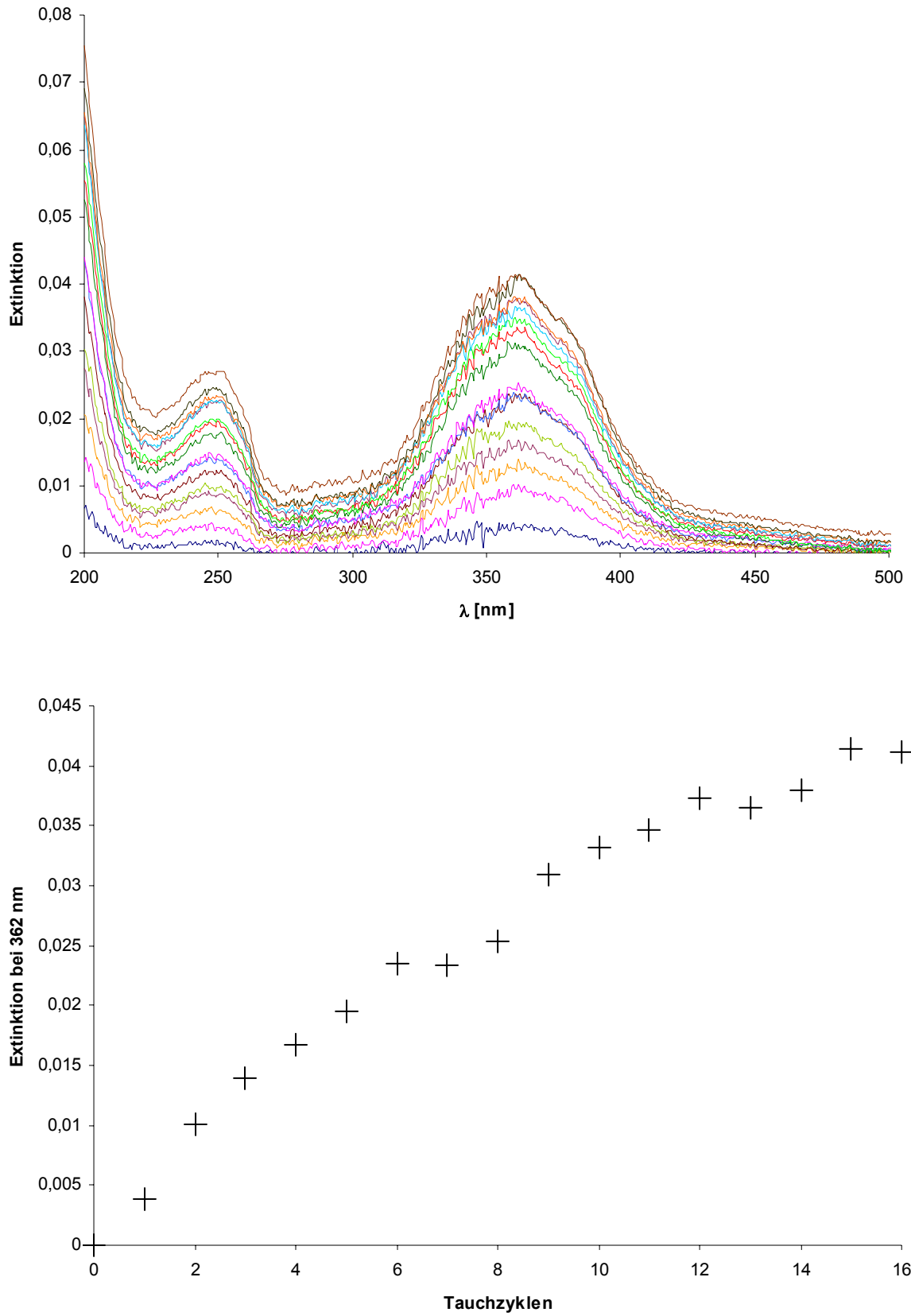


Abbildung 2.43: UV-Spektren und Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P2-50-K** mit **PAMPS**.

Im Gegensatz zu der fast linearen Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten, die bei der Verwendung der Polymere **P1-50-K** und **P2-50-K** zum Multischichtaufbau zu beobachten ist, verläuft der Multischichtaufbau bei der Verwendung des bisstilbenhaltigen Ionomers **P3-50-K** deutlich weniger regelmäßig (Abb. 2.44). Dies kann durch das im Vergleich zu den vorher untersuchten Ionomeren deutlich größere Mesogen in Polymer **P3-50-K** erklärt werden. Aufgrund der daraus resultierenden Verlängerung der mesogenhaltigen Seitenketten wird das Ionomer insgesamt unpolarer, so dass die Ladungsdichte scheinbar nicht mehr ausreicht, um einen regelmäßigen Multischichtaufbau zu gewährleisten.

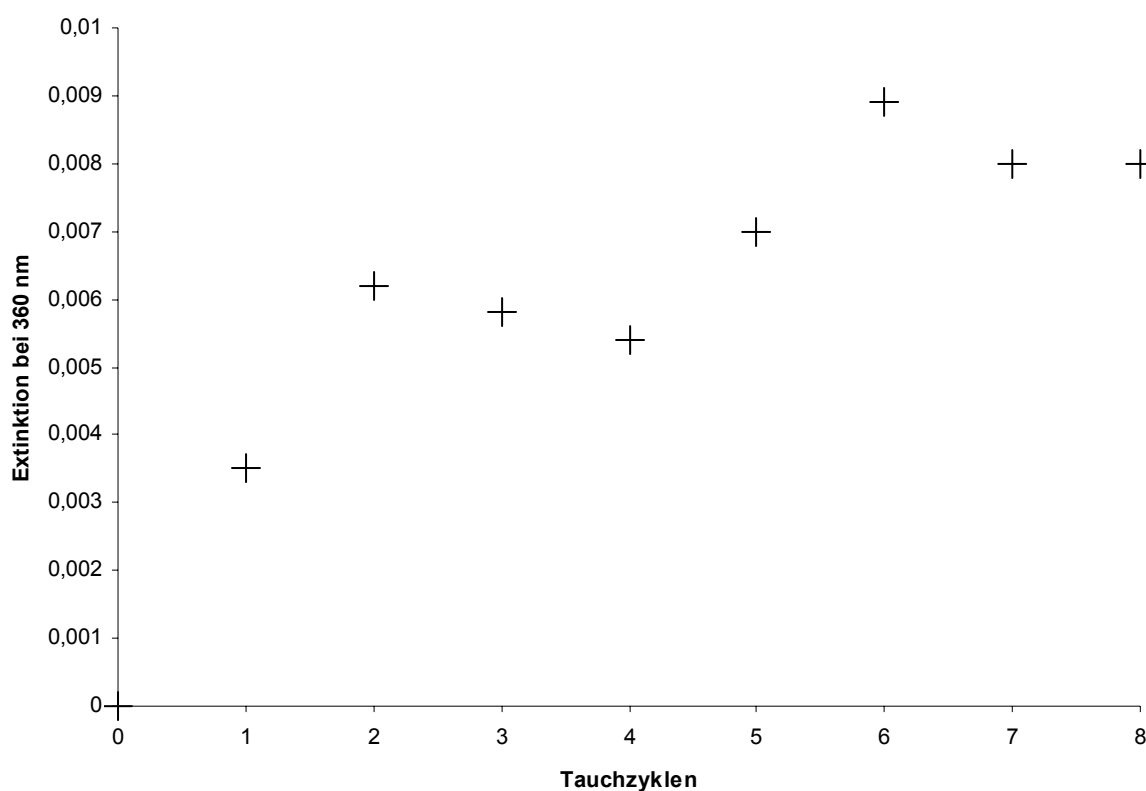


Abbildung 2.44: Abhängigkeit der Extinktion von der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P3-50-K** mit **PAMPS**.

Um den Multischichtaufbau mit anionischen Ionomeren zu untersuchen, wurden Schichten aus dem azobenzolhaltigen Polymer **P2-50-A** mit **PCM** hergestellt. Hierbei wurde ebenfalls als Grundsicht eine **PEI-PAMPS**-Doppelschicht verwendet. Die Adsorptionszeit betrug auch hier 20 Minuten. Das Ionomer wurde aus einem Chloroform-Methanol-Gemisch (9:1) adsorbiert. Analog zum kationischen azobenzolhaltigen Ionomer ist auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Zahl der adsorbierten Schichten zu erkennen (Abb. 2.45).

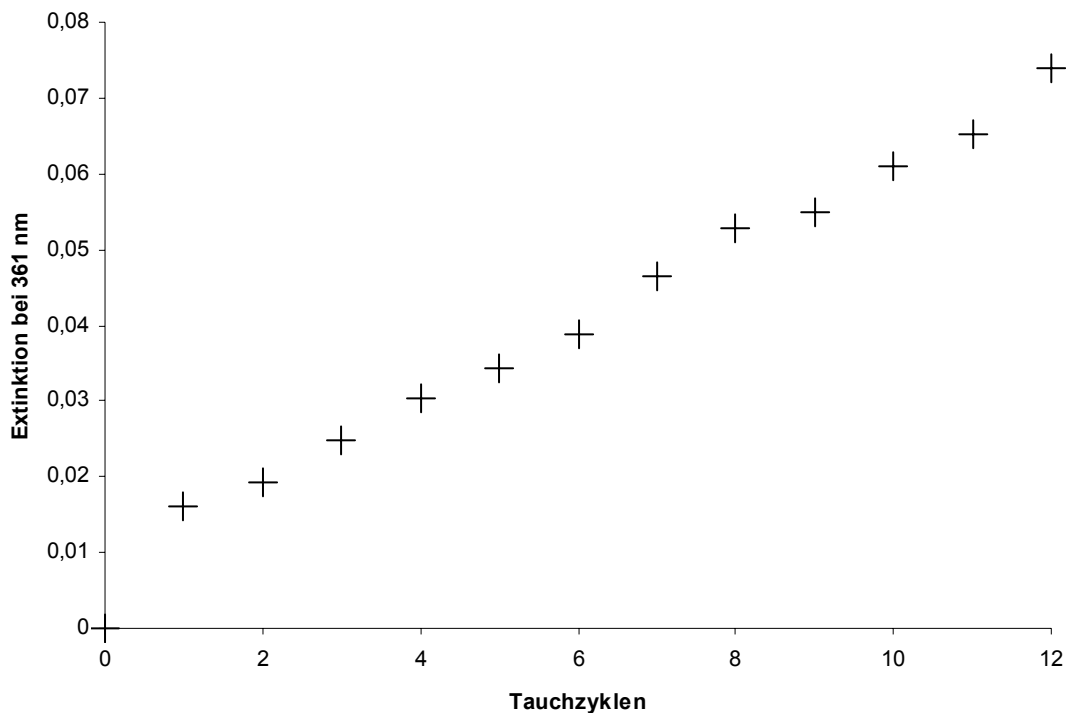


Abbildung 2.45: Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von **PCM** mit Polymer **P2-50-A**.

Außer dem Aufbau von Multischichten aus einem Ionomer und einem Polyelektrolyten ist auch der Schichtaufbau von zwei entgegengesetzt geladenen Ionomeren von Interesse. Es wurde versucht, einen Multischichtfilm aus den Ionomeren **P2-50-K** und **P2-50-A**, beide in DMF gelöst, zu erhalten. Dabei zeigte sich jedoch, dass nur das Aufziehen der ersten Doppelschicht einen merklichen Anstieg der Extinktion zur Folge hatte, während alle weiteren Tauchzyklen zu keinem weiteren Extinktionsanstieg führten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in der Tatsache liegen, dass die Ionomere im organischen Lösungsmittel in einer inversen Mizellenstruktur vorliegen, so dass die ionischen Gruppen größtenteils im Innern der Mizelle abgeschirmt sind und folglich nicht für den Multischichtaufbau zur Verfügung stehen. Die durch die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen bedingte hohe Steifigkeit der Polymerhauptketten führt dazu, dass zusätzlich die Mobilität der Polymere gering ist und somit eine Umlagerung der ionischen Gruppen nach außen erschwert ist. Diese könnte demnach nur stattfinden, wenn sich auf der Oberfläche des Substrats ein hoch geladener Polyelektrolyt befindet, der die Umlagerung der ionischen Gruppen in den Ionomeren induziert. Ist die Oberfläche hingegen

mit einem Ionomer bedeckt, so sind auch bei diesem die unpolaren Seitenketten zur Grenzfläche mit dem Lösungsmittel gerichtet, während die ionischen Gruppen im Innern des Ionomers abgeschirmt sind. Um eine Umorientierung der ionischen Gruppen nach außen zu erreichen, wurde zunächst versucht, die Träger zwischen den Adsorptionen der Ionomere in Wasser zu bringen. Dadurch sollte versucht werden, eine Umorientierung der ionischen Gruppen an die Oberfläche zu ermöglichen. Dieser Versuch blieb allerdings erfolglos. Neben dem Versuch der Umorientierung der Ionomere zwischen den Adsorptionen kann auch direkt versucht werden, die Ionomere aus einem polareren Lösungsmittel zu adsorbieren. Wasser oder kurzkettige Alkohole (z. B. Ethanol) scheiden hierbei allerdings aus, da die verwendeten Ionomere in diesen aufgrund der langen unpolaren Seitenketten nicht löslich sind. Neben der Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels könnte auch die Erhöhung der Beweglichkeit der Polymerketten zur Verbesserung des Adsorptionsverhaltens beitragen. Dies kann durch Schwächung der die Beweglichkeit der Hauptketten einschränkenden Wasserstoffbrücken geschehen. Beide Effekte, sowohl die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels als auch die Schwächung der Wasserstoffbrücken können durch Zugabe eines Salzes wie Lithiumchlorid in das zur Adsorption verwendete Lösungsmittel DMF erreicht werden. Die Steigerung der Polarität durch die Salzzugabe ist hierbei offensichtlich. Desweiteren ist bekannt, dass Lösungen von Lithiumsalzen in DMF sehr gute Lösungsmittel für stark wasserstoffbrückenbildende Polymere sind.^[111,112] Deshalb wurden die Lösungen der Ionomere mit Lithiumchlorid versetzt, so dass die Salzkonzentration 50 mg / ml betrug. Hierbei fiel das anionische Polymer **P2-50-A** aus der Lösung aus. Da DMF generell ein relativ schlechtes Lösungsmittel für dieses Ionomer ist, wurde das Ionomer für die Adsorption in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (9:1) gelöst. Das kationische Ionomer **P2-50-K** bleibt hingegen nach Zugabe des Lithiumchlorids für einige Tage in Lösung bevor es ausfällt. Somit konnte die salzhaltige Lösung dieses Polymers für die Adsorption verwendet werden. In Abbildung 2.46 ist die Abhängigkeit der Extinktion von der Zahl der Tauchzyklen für den Multischichtaufbau mit den Ionomeren **P2-50-K** und **P2-50-A** mit und ohne Zugabe von Lithiumchlorid abgebildet.

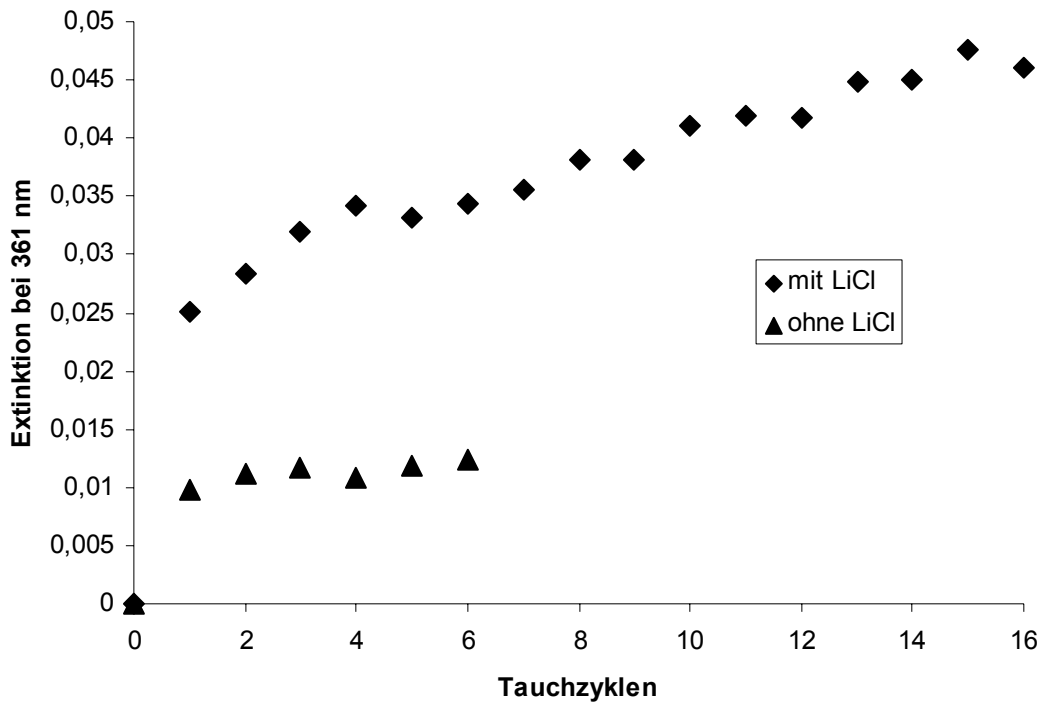


Abbildung 2.46: Abhängigkeit der Extinktion von der Zahl der Tauchzyklen beim Multischichtaufbau der Ionomere **P2-50-K** und **P2-50-A** mit und ohne Zugabe von Lithiumchlorid.

Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von Lithiumchlorid tatsächlich ein Ansteigen der Extinktion mit der Zahl der Tauchzyklen bewirkt. Besonders gut lässt sich der Unterschied zwischen beiden Kurven an den ersten vier Tauchzyklen erkennen, wo im Falle des salzhaltigen Adsorptionsmediums tatsächlich mit jedem Tauchzyklus ein Anstieg der Extinktion erfolgt, während ohne Salzzugabe praktisch keine Änderung der Extinktion zu beobachten ist. Im weiteren Verlauf kommt es jedoch auch bei der oberen Kurve zu einer Abflachung, so dass der Kurvenverlauf im Gegensatz zu den Multischichten aus einem Ionomer und einem Polyelektrolyten nicht als linear bezeichnet werden kann. Die Salzzugabe ermöglicht somit zwar grundsätzlich die Bildung von Multischichtssystemen, allerdings führt sie nicht zu einer regelmäßigen Schichtanordnung. Die Tatsache, dass die Extinktion bei der Adsorption aus der salzhaltigen Lösung höher ist, als aus der salzfreien Lösung, kann mit der höheren Ionenstärke begründet werden. Diese führt zu einer Schwächung der elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Polymeren. Aufgrund der schwächeren elektrostatischen Wechselwirkung erhöht sich die Dicke der adsorbierten Schichten, was zu einer Steigerung der Absorption führt.

Wie bereits oben beschrieben, ist der Prozess der Polymeradsorption entscheidend für die innere Struktur des gebildeten Multischichtfilms. Für die Bildung von Multischichtfilmen mit innerer Ordnung ist es somit nicht nur wichtig, dass die zur Adsorption verwendeten Polymere im Film zur Ausbildung einer inneren Ordnung befähigt sind, sondern auch, dass bereits während des Adsorptionsprozesses eine Vororientierung erfolgt. Aus diesem Grunde erscheinen die hergestellten amphotropen Ionomere zur Herstellung von Multischichten mit innerer Ordnung als besonders geeignet. Zur Gewährleistung einer Vororientierung der Polymere ist es allerdings nicht ausreichend, dass die verwendeten Polymere prinzipiell zur Ausbildung von lyotropen Phasen geeignet sind. Stattdessen muss die lyotrope Phase auch tatsächlich während des Adsorptionsprozesses durchlaufen werden. Dazu muss die Adsorption aus einem Lösungsmittel erfolgen, welches die Ausbildung von lyotropen Phasen ermöglicht. Wie in den Kapitel 2.1 und 2.2 beschrieben, bilden die hergestellten Ionomere lyotrope Phasen in Ethylenglykol. Da die Viskosität von Ethylenglykol jedoch relativ hoch ist und sich die hergestellten Polymere nur schwer in Ethylenglykol lösen, bietet sich die Adsorption aus einem Lösungsmittelgemisch an, welches Ethylenglykol enthält.

Um Multischichten mit innerer Struktur zu erhalten, wurde somit die Adsorption in einem THF-Ethylenglykol-Gemisch im Verhältnis von 5:1 durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Multischichtsysteme aus den kationischen Ionomeren **P1-50-K**, **P2-50-K** und **P3-25-K** jeweils mit **PAMPS** als entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyten, als auch aus den anionischen Ionomeren **P1-50-A**, **P2-50-A** und **P3-25-A** jeweils mit **PCM** als entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyten hergestellt. Bei den bisstilbenhaltigen Polymeren wurden die Ionomere mit 25 % mesogenhaltigen Seitenketten gewählt, da, wie oben gezeigt, die Ladungsdichte des Polymers **P3-50-K** mit 50 % mesogenhaltigen Seitenketten für einen regelmäßig verlaufenden Multischichtaufbau als zu niedrig erscheint. Von den genannten Multischichtsystemen wurden jeweils mehrere Träger mit einer unterschiedlichen Zahl von Multischichten hergestellt, um hinterher eine Charakterisierung in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten durchführen zu können. Zusätzlich wurde auch ein Multischichtfilm aus dem Ionomer **P4-2** mit **PAMPS** als entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyten hergestellt. Für die Herstellung aller Multischichtfilme, bei denen das Ionomer aus dem THF-Ethylenglykol-Gemisch adsorbiert wurde, wurden zunächst als Grundsicht zwei **PEI-PAMPS**-Doppelschichten adsorbiert. Die Adsorptionszeiten betragen für die Grundsichten 20 Minuten, für die übrigen Schichten 10 Minuten.

In Abbildung 2.47 ist die Zunahme der Extinktion beim Aufbau von Multischichten aus den biphenylhaltigen Ionomeren **P1-50-K** und **P1-50-A** und entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten dargestellt.

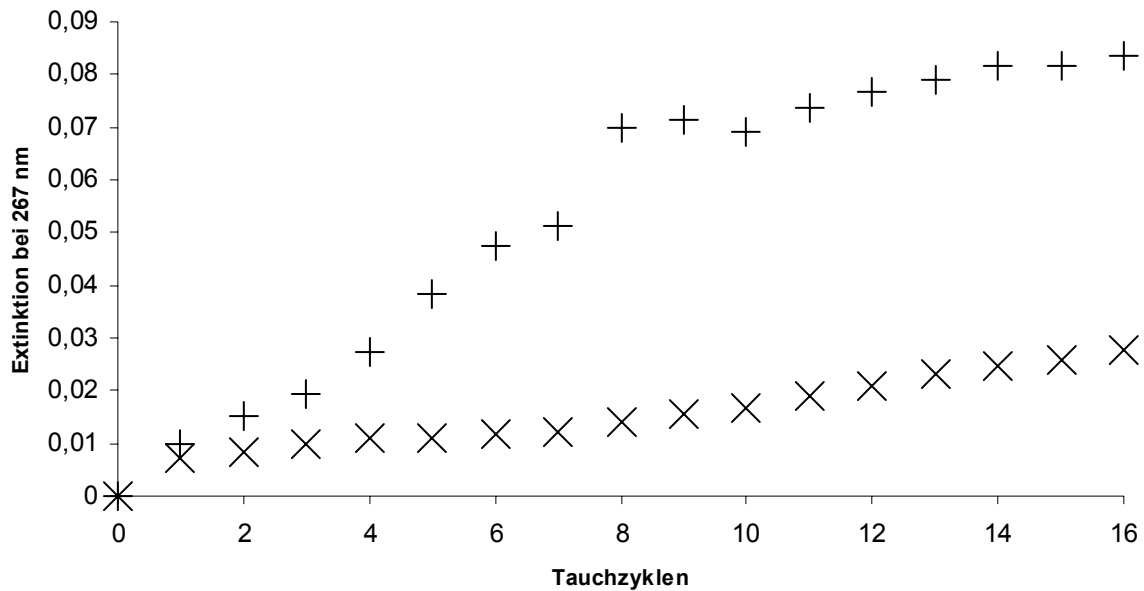


Abbildung 2.47: Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P1-50-K** mit **PAMPS** (x) und Polymer **P1-50-A** mit **PCM** (+), wobei die Ionomere aus THF-Ethylenglykol (5:1) adsorbiert wurden.

Es ist zu erkennen, dass der Multischichtaufbau in beiden Fällen, auch bei der Verwendung des THF-Ethylenglykol-Gemisches als Adsorptionsmedium für die Ionomere, möglich ist. Außerdem ist erkennbar, dass die Extinktion der Multischichten, die das anionische Ionomer enthalten, im Vergleich zu dem System mit dem kationischen Ionomer erhöht ist. Dies deutet darauf hin, dass die Schichtdicke des anionischen Ionomers größer als die Schichtdicke des kationischen Ionomers ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung des kationischen Ionomers mit dem anionischen Polyelektrolyten liegen. Durch eine stärkere Wechselwirkung könnten sich mehr und fester verknüpfte Ionenpaare zwischen den entgegengesetzt geladenen Polymeren bilden. Somit wären die Polymere an mehr Punkten mit dem Substrat verbunden und wären somit flacher auf der Oberfläche adsorbiert. Für diese Vermutung spricht, dass der Schichtaufbau mit dem kationischen Ionomer über einen längeren Bereich linear verläuft während die Extinktionskurve beim Schichtaufbau mit dem anionischen Ionomer nach einigen Tauchzyklen etwas abflacht. Die schwächere Wechselwirkung des anionischen Ionomers mit

dem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die Carboxylatgruppen leicht protonierbar sind und dann nicht mehr für Bildung von Ionenpaaren zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu liegen die Tetraalkylphosphoniumgruppen der kationischen Ionomere immer im ionischen Zustand vor, so dass sie immer zur Bildung von Ionenpaaren befähigt sind.

Der Multischichtaufbau der azobenzolhaltigen Ionomere **P2-50-K** und **P2-50-A** (Abb. 2.48) verläuft ähnlich zu dem der biphenylhaltigen Ionomere. Auch hier ist die Absorption der Schichten des anionischen Ionomers im Vergleich zum kationischen Ionomer höher. Der Anstieg der Extinktion verläuft auch hier im Falle des kationischen Ionomers über den gesamten Messbereich annähernd linear, während bei dem anionischen Ionomer eine deutliche Abflachung der Kurve nach einigen Tauchzyklen zu beobachten ist.

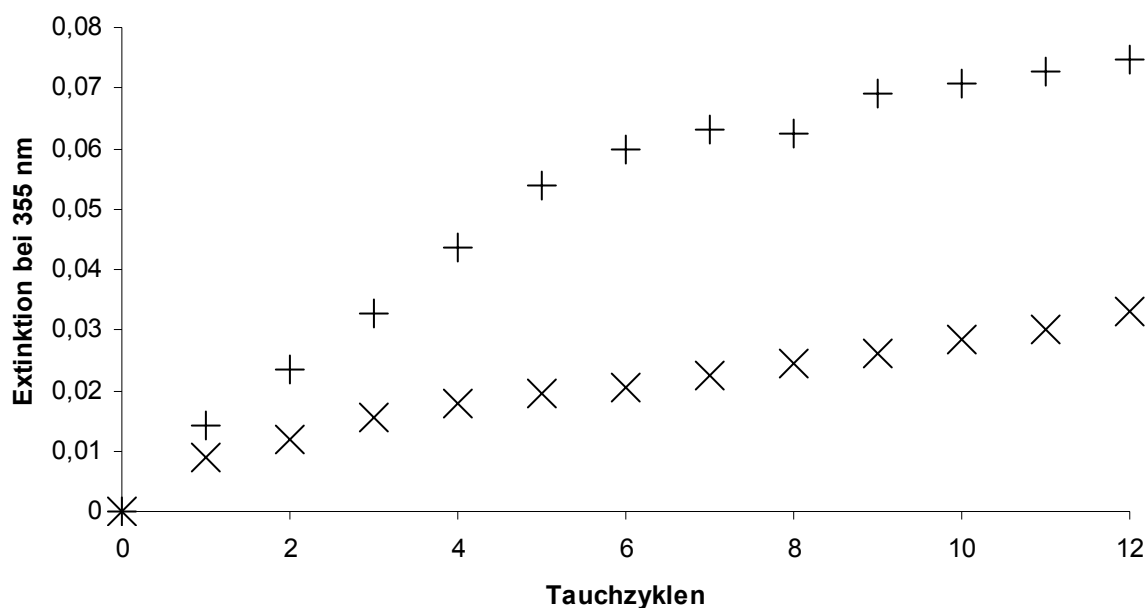


Abbildung 2.48: Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P2-50-K** mit **PAMPS** (x) und Polymer **P2-50-A** mit **PCM** (+), wobei die Ionomere aus THF-Ethylenglykol (5:1) adsorbiert wurden.

Die bisstilbenhaltigen Ionomere **P3-25-K** und **P3-25-A** verhalten sich beim Multischichtaufbau analog zu den biphenyl- und azobenzolhaltigen Ionomeren (Abb. 2.49). Auch hier ist die Extinktion bei der Verwendung des anionischen Ionomers zum Multischichtaufbau wesentlich höher als bei der Verwendung des kationischen Ionomers. Der Multischichtaufbau verläuft ebenso wie bei den zuvor aufgeführten Ionomeren im Falle des

kationischen Ionomers annähernd linear, während die Extinktionskurve des Schichtaufbaus mit dem anionischen Ionomer nach einigen Schichten deutlich abflacht.

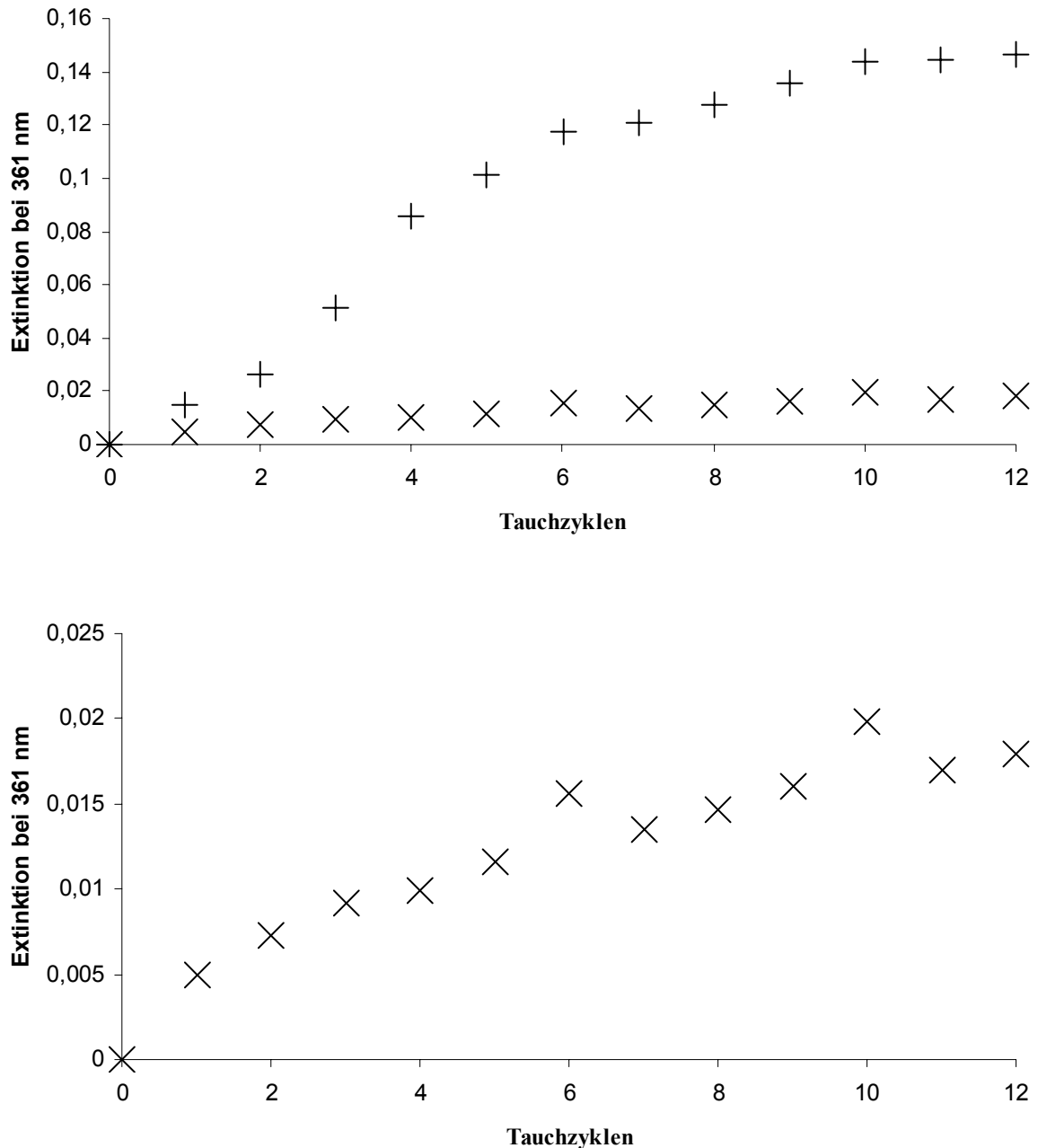


Abbildung 2.49: Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P3-25-K** mit **PAMPS** (x) und Polymer **P3-25-A** mit **PCM** (+), wobei die Ionomere aus THF-Ethylenglykol (5:1) adsorbiert wurden. Die untere Abbildung ist ein vergrößerter Ausschnitt aus der oberen Abbildung.

Das in den Polymeren **P3** verwendete Mesogen zeichnet sich durch eine starke Fluoreszenz im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums (Maximum bei 440 nm) aus.^[84] Das

Fluoreszenzspektrum des doppelt 2-octylsubstituierten Bisstilbens in THF ist in Abbildung 2.50 gezeigt.

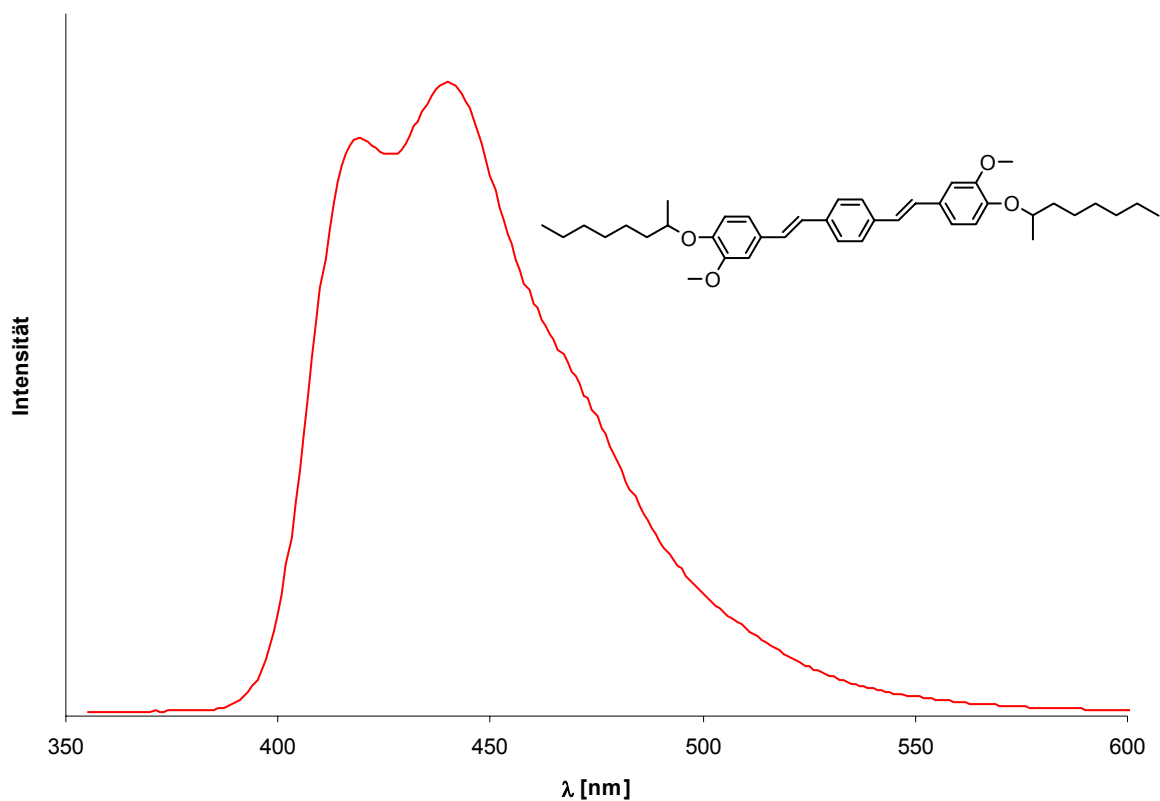


Abbildung 2.50: Fluoreszenzspektrum des bis-2-octylsubstituierten Bisstilbens in THF (2mg / l, Anregung bei 350 nm).

Die Multischichtfilme, die aus den bisstilbenhaltigen Ionomeren aufgebaut wurden, zeigen ebenfalls Fluoreszenz. Allerdings liegt hier das Maximum der Fluoreszenzbande bei 460 nm (Abb. 2.51), im Vergleich zu 440 nm in Lösung. Die Fluoreszenzbande wird demnach zu niedrigerer Energie verschoben.

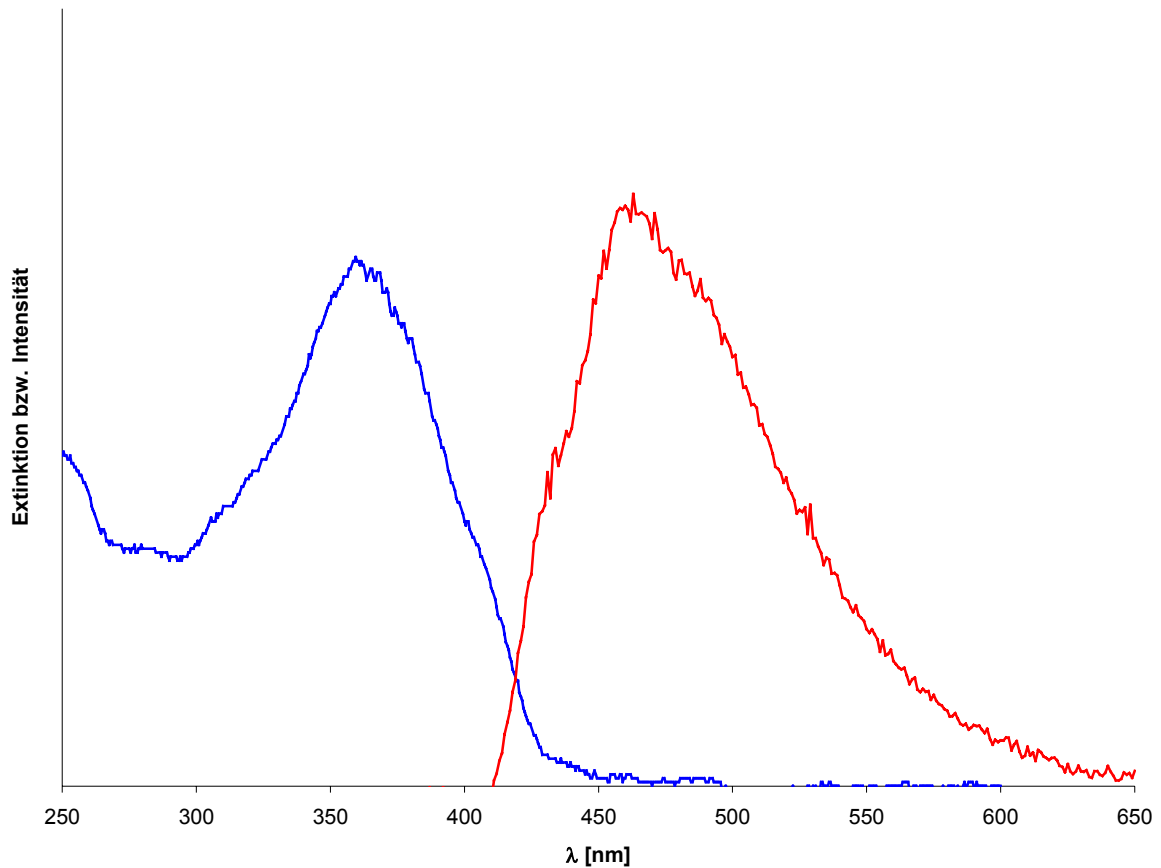


Abbildung 2.51: Absorptionsspektrum (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, Anregung bei 350 nm) eines Films aus zwei **PEI-PAMPS**-Doppelschichten und zwölf **P3-25-K-PAMPS**-Doppelschichten.

Um die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Zahl der Doppelschichten zu untersuchen, wurden Träger mit vier, acht und zwölf **P3-25-K-PAMPS**-Doppelschichten hergestellt und fluoreszenzspektroskopisch untersucht (Abb. 2.52).

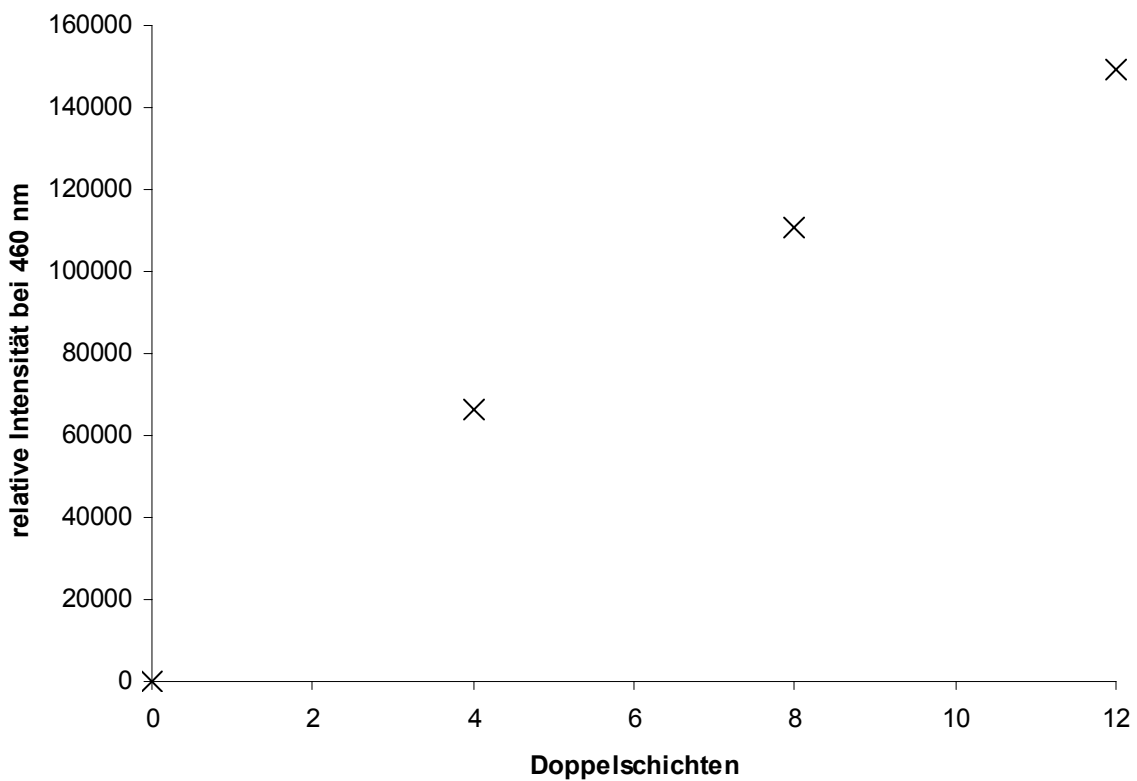
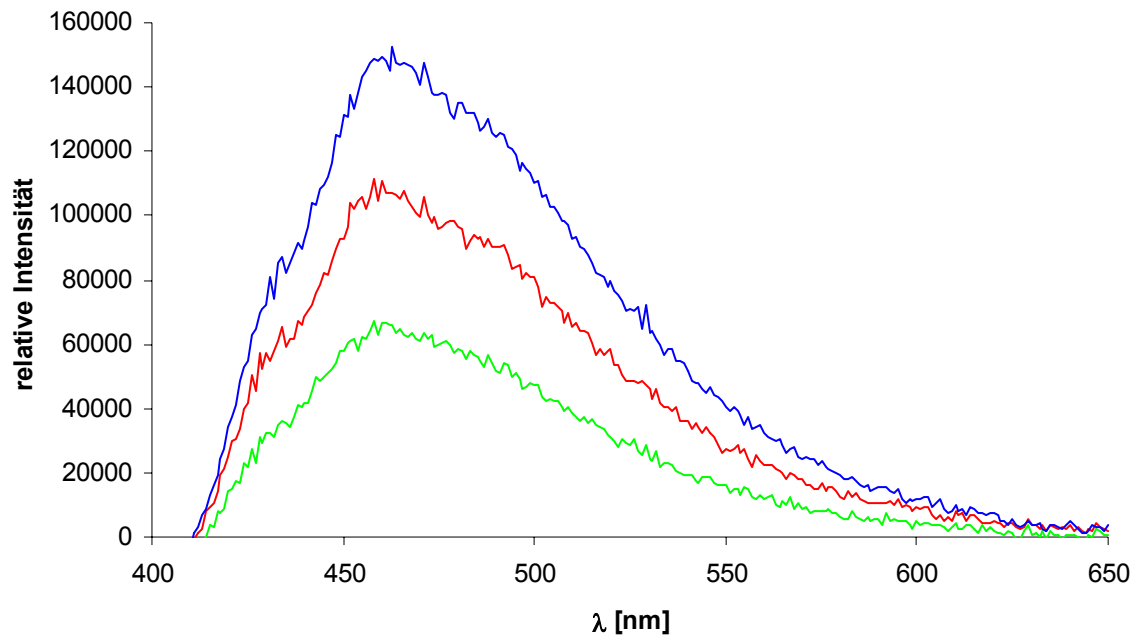


Abbildung 2.52: oben: Fluoreszenzspektren von Multischichtfilmen mit vier (grün), acht (rot) und zwölf (blau) **P3-25-K-PAMPS**-Doppelschichten; unten: Zunahme der Fluoreszenz mit der Zahl der Schichten (Anregung jeweils bei 350 nm).

Zusätzlich zu den aus dem kationischen Ionomer hergestellten Filmen wurde auch ein Film mit zwölf **PCM-P3-25-A**-Doppelschichten fluoreszenzspektroskopisch untersucht (Abb. 2.53). Es zeigt sich, dass das Maximum der Fluoreszenzbande dieses Films, wie auch bei dem Film aus dem kationischen Ionomer, zu einer Wellenlänge von 460 nm verschoben ist.

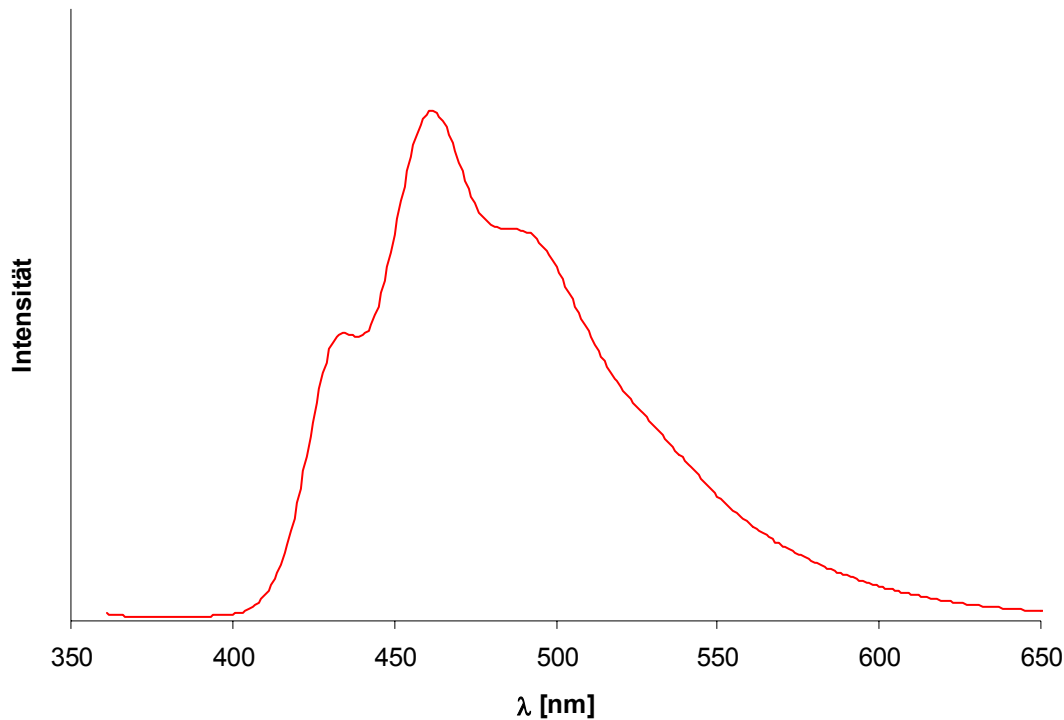


Abbildung 2.53: Fluoreszenzspektrum eines Multischichtfilms mit zwölf **PCM-P3-25-A**-Doppelschichten (Anregung bei 350 nm).

Außer den Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) **P1** – **P3** wurde auch das ionische Poly(*N,N*-Dialkylacrylamid) **P4-2** auf seine Eignung zum Multischichtaufbau untersucht (Abb. 2.54). Um auch hier die Ausbildung einer lyotropen Phase zu ermöglichen, wurde es ebenfalls aus einem Ethylenglykol-THF-Gemisch (5:1) adsorbiert. Zu Beginn des Multischichtaufbaus wurden auch hier zwei **PEI-PAMPS**-Doppelschichten als Grundschicht aufgetragen. Als entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt wurde **PAMPS** verwendet. Die Adsorptionszeiten betragen für die Grundschichten 20 Minuten, für alle anderen Schichten 10 Minuten.

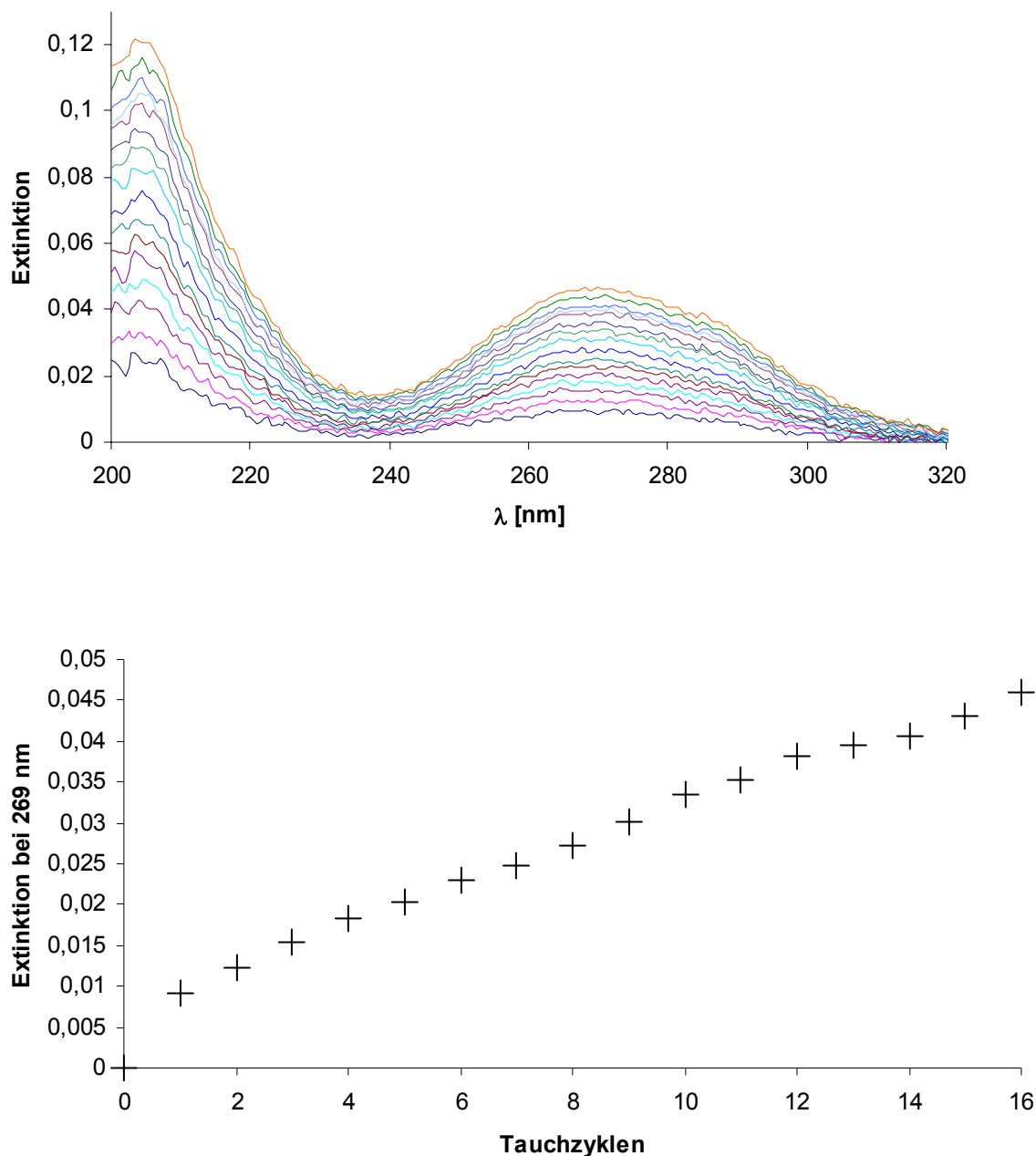


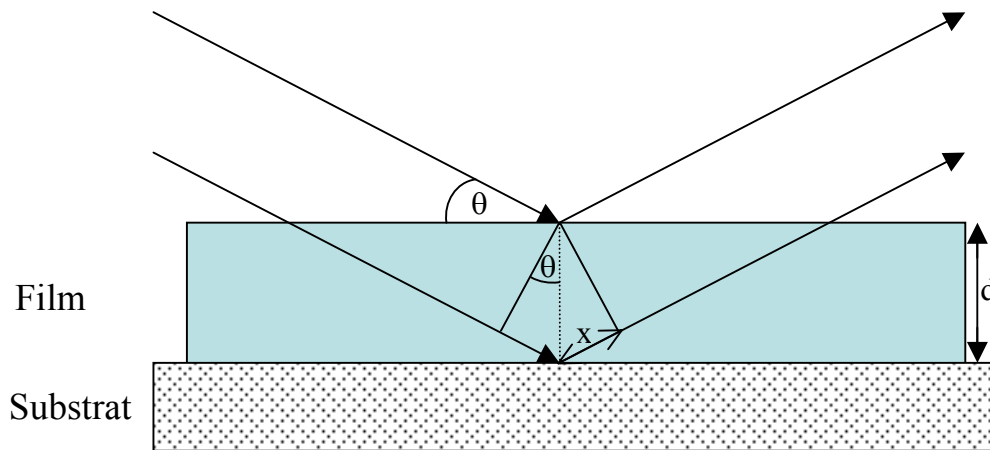
Abbildung 2.54: UV-Spektren und Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P4-2** mit **PAMPS**.

Abbildung 2.54 zeigt, dass der Multischichtaufbau sehr regelmäßig erfolgt und der Anstieg der Extinktion mit der Zahl der Multischichten annähernd linear ist. Die Linearität des Multischichtaufbaus lässt sich dadurch erklären, dass die ionischen Gruppen des Polymers **P4-2** wie bei den kationischen Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) nicht in nichtionische Gruppen umwandelbar sind. Zusätzlich dazu sollte der Wegfall der Wasserstoffbrückenbindungen zu einer erhöhten Beweglichkeit der Polymerhauptkette im Vergleich zu den Poly(*N*-

Monoalkylacrylamiden) führen. Dadurch können die ionischen Gruppen besser an die Grenzfläche gelangen, was zu einer Verbesserung des Schichtaufbaus führt.

2.5.2 Röntgenreflexion an Multischichten

Zur Aufklärung der inneren Struktur der hergestellten Multischichtfilme wurden Röntgenreflexionsmessungen durchgeführt. Dabei wird der zu untersuchende Multischichtfilm unter einem kleinen Winkel mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Der größte Teil der Strahlung wird dabei an der Grenzfläche zwischen Luft und Multischichtfilm reflektiert. Ein Teil der Strahlung dringt jedoch in die Probe ein und wird an der Grenzfläche zwischen Multischichtfilm und Substrat reflektiert (Abb. 2.55).



$$2 x = n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Abbildung 2.55: Reflexion der Röntgenstrahlung an den Grenzflächen eines Films (n = Ordnung der Reflexe, λ = Wellenlänge, d = Schichtdicke, θ = Streuwinkel)

Durch Interferenz zwischen beiden reflektierten Strahlen entstehen winkelabhängige Modulationen der Strahlungsintensität, die als Kiessig-Ringe bezeichnet werden.^[113] Aus dem Abstand der Kiessig-Ringe kann die Gesamtdicke des Filmes berechnet werden.

Besitzt ein Film eine regelmäßige innere Schichtstruktur, so kann es bei genügend großem Elektronendichteunterschied innerhalb des Films auch zur Reflexion an den einzelnen Schichtebenen des Filmes kommen. Durch Überlagerung der an den einzelnen Schichten reflektierten Strahlung können Bragg-Reflexe entstehen, welche sich durch das Auftreten von charakteristischen Peaks in der Röntgenreflexionskurve äußern. Es sind allerdings nur wenige Beispiele für das Auftreten von Bragg-Peaks bei der Untersuchung von Multischichten, die mit der „self-assembly“-Methode hergestellt wurden, bekannt, selbst wenn für den Aufbau

des Films flüssigkristalline Ionomere verwendet wurden. Eines der seltenen Beispiele wurde bei der Untersuchung von Multischichten eines azogruppenhaltigen Ionomers mit Poly(vinylsulfat) entdeckt (Abb. 2.56).^[50,61]

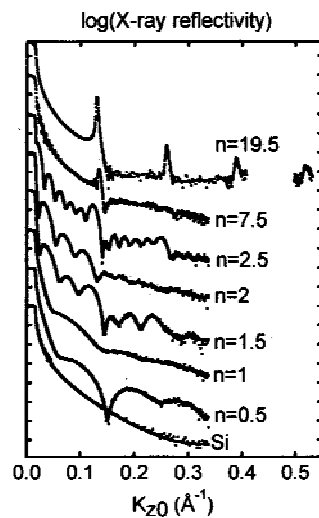
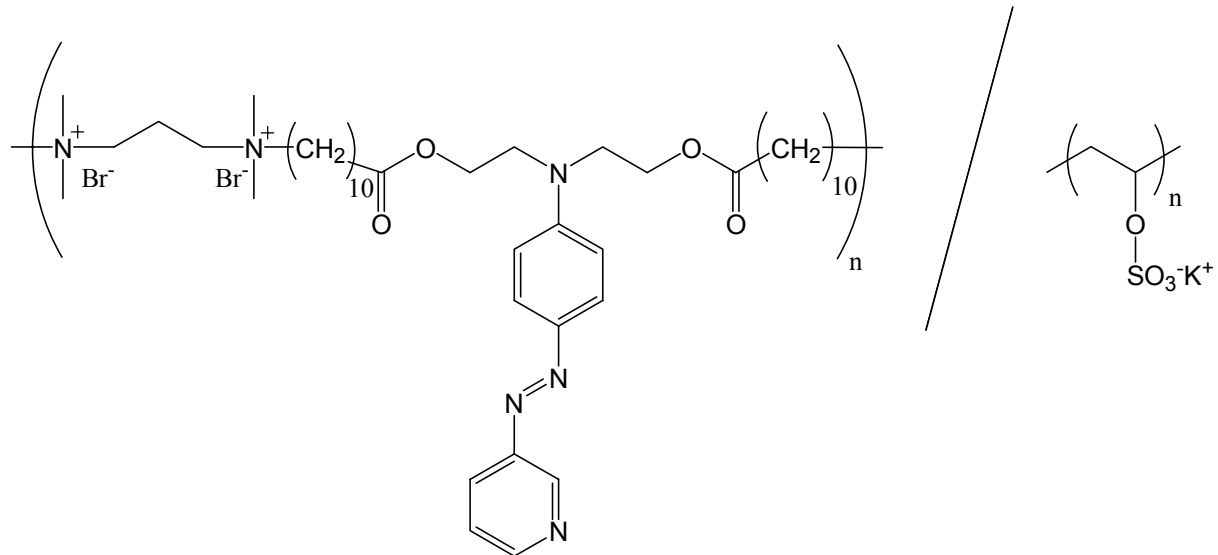


Abbildung 2.56: Röntgenreflexionskurven eines Multischichtfilms aus den oben gezeigten Polymeren (n = Zahl der Doppelschichten).^[50]

Es ist zu erkennen, dass sich die geordnete Struktur in diesem Beispiel erst bei einer großen Zahl von Doppelschichten durch das Auftreten von klar erkennbaren Bragg-Peaks bemerkbar macht. Bei einer kleineren Zahl der Schichten kommt es zu Überlagerungen zwischen Kiessig-Ringen und Bragg-Peaks, so dass nur eine Unsymmetrie in der Anordnung der Kiessig-Ringe erkennbar ist.

Ein Grund für das seltene Auftreten von Bragg-Peaks bei der Untersuchung von mit der „self-assembly“-Methode hergestellten Multischichtfilmen liegt wahrscheinlich in der kinetischen Kontrolle des Schichtaufbaus. Wegen der faktischen Irreversibilität des Adsorptionsprozesses können sich die in flüssigkristallinen Ionomeren vorhandenen Mesogene nicht nachträglich in einer geordneten Struktur anordnen. Während der Adsorption wird die thermotrope flüssigkristalline Phase jedoch durch Lösungsmittel gestört, so dass zu diesem Zeitpunkt keine geordnete Struktur vorliegt. Eine Lösung für dieses Problem könnte in der Verwendung der hergestellten amphotropen Ionomere zum Schichtaufbau liegen, die sowohl in Substanz als auch in Lösung über eine geordnete Struktur verfügen.

Für die Röntgenreflexionsmessungen wurden Multischichtfilme aus den kationischen Polymeren **P1-50-K**, **P2-50-K** und **P3-25-K** jeweils mit **PAMPS** als entgegengesetzt geladenem Polymer und aus den anionischen Ionomeren **P1-50-A**, **P2-50-A** und **P3-25-A** jeweils mit **PCM** als entgegengesetzt geladenem Polymer hergestellt. Um den Einfluss der Zahl der Multischichten auf die Struktur untersuchen zu können, wurden von jedem System mehrere Filme mit einer verschiedenen Anzahl von Schichten vermessen. Zusätzlich wurde ein Multischichtfilm untersucht, der aus dem Polymer **P4-2** und **PAMPS** aufgebaut war. Die Ionomere aller untersuchten Filme wurden aus THF / Ethylenglykol (5:1) adsorbiert, um die lyotropen Eigenschaften, die die Ionomere in Ethylenglykol besitzen, ausnutzen zu können.

Abbildung 2.57 zeigt Röntgenreflexionskurven von Multischichtfilmen aus **PCM** und Polymer **P1-50-A**.

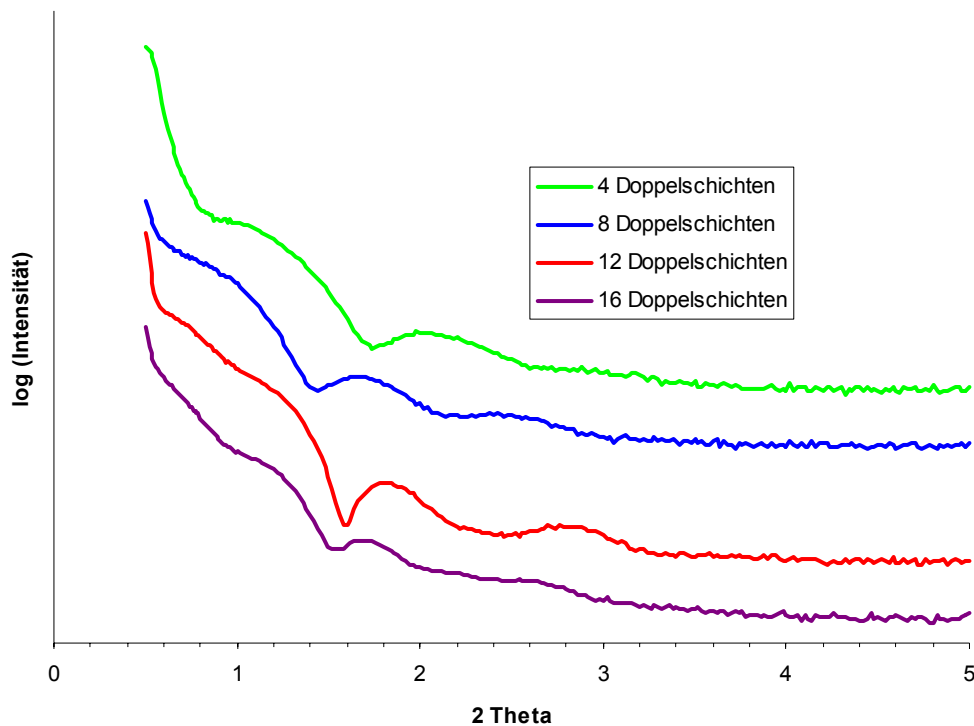


Abbildung 2.57: Röntgenreflexionskurven von Multischichtfilmen aus **PCM** und Polymer **P1-50-A** (Kurven sind in y-Richtung gegeneinander verschoben).

Es ist zu erkennen, dass die Strahlungsintensität bei allen Kurven winkelabhängige Schwankungen aufweist. Aufgrund der unsymmetrischen Form der Schwankungen, die besonders bei der Kurve des Filmes mit zwölf Doppelschichten auffällt, und der Tatsache, dass der Abstand der Minima mit der Zahl der adsorbierten Schichten nicht geringer wird, kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Schwankungen allein um Kiessig-Ringe handelt. Vielmehr scheint eine Überlagerung von Kiessig-Ringen und Bragg-Peaks vorzuliegen. Aus diesem Grund ist es schwierig, die genaue Lage der Bragg-Peaks bzw. die genauen Abstände zwischen den Kiessig-Ringen zu ermitteln.

Unter der Annahme, dass die Maxima der Reflexionen den Bragg-Peaks entsprechen, kann trotzdem versucht werden, die Schichtabstände im Film zu ermitteln. Hierzu wurden die Reflexionskurven für die Filme mit acht oder mehr Doppelschichten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.4: Auswertung der Röntgenreflexionskurven der Multischichtfilme aus **PCM** und Polymer **P1-50-A**

Doppelschichten	Maxima [2θ]	Ordnung des Peaks	Schichtabstand [\AA]
8	1,66	2. Ordnung	106
	2,54	3. Ordnung	104
12	1,84	2. Ordnung	95
	2,88	3. Ordnung	92
16	1,72	2. Ordnung	103
	2,64	3. Ordnung	100

Nach der so durchgeführten Auswertung ergibt sich ein gemittelter Schichtabstand von 100 \AA . Dieser Abstand kann nun mit der Ausdehnung des Ionomers verglichen werden. In Abbildung 2.58 ist ein räumliches Modell des verwendeten Ionomers wiedergegeben. Der Abstand zwischen den terminalen Methyl-Gruppen der mesogenen Seitenketten und den Carboxylatgruppen der ionischen Seitenketten kann auf etwa 39 \AA geschätzt werden. Für die Ausdehnung innerhalb der Schichten muss zusätzlich das entgegengesetzt geladene Polymer berücksichtigt werden. Die Ausdehnung zwischen der Hauptkette und den terminalen Tetraalkylammoniumgruppen beträgt im **PCM** etwa 7 \AA , was einem Abstand von 14 \AA für zwei entgegengesetzt gelegene ionische Gruppen entspricht.

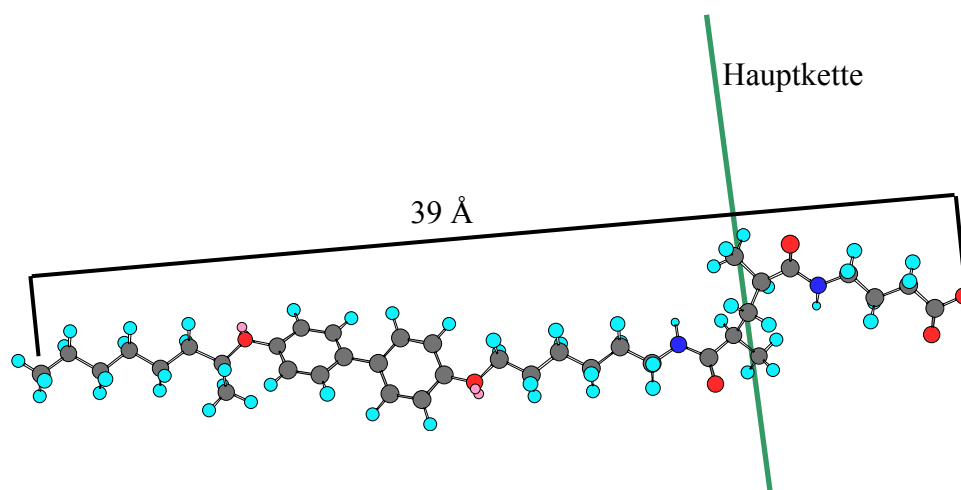


Abbildung 2.58: Räumliches Modell der Struktur von Polymer **P1-50-A** (erstellt mit Chem 3D Ultra 7.0).

Vergleicht man die geschätzten räumlichen Ausdehnungen der Ionomere mit den Ergebnissen der Röntgenreflexion, so liegt die Vermutung nahe, dass jede Ionomerschicht aus zwei

Subschichten eines mikrophasenseparierten Ionomers besteht. In diesem Fall würde sich die Dicke der Doppelschicht aus der Summe der doppelten Ausdehnung des Ionomers und der Ausdehnung des Polyelektrolyten ergeben. Hierfür ergibt sich ein Wert von 92 \AA , der im selben Bereich wie der aus den Röntgenreflexionskurven berechnete Wert liegt. Das Modell einer derartigen Schichtstruktur ist in Abbildung 2.59 dargestellt.

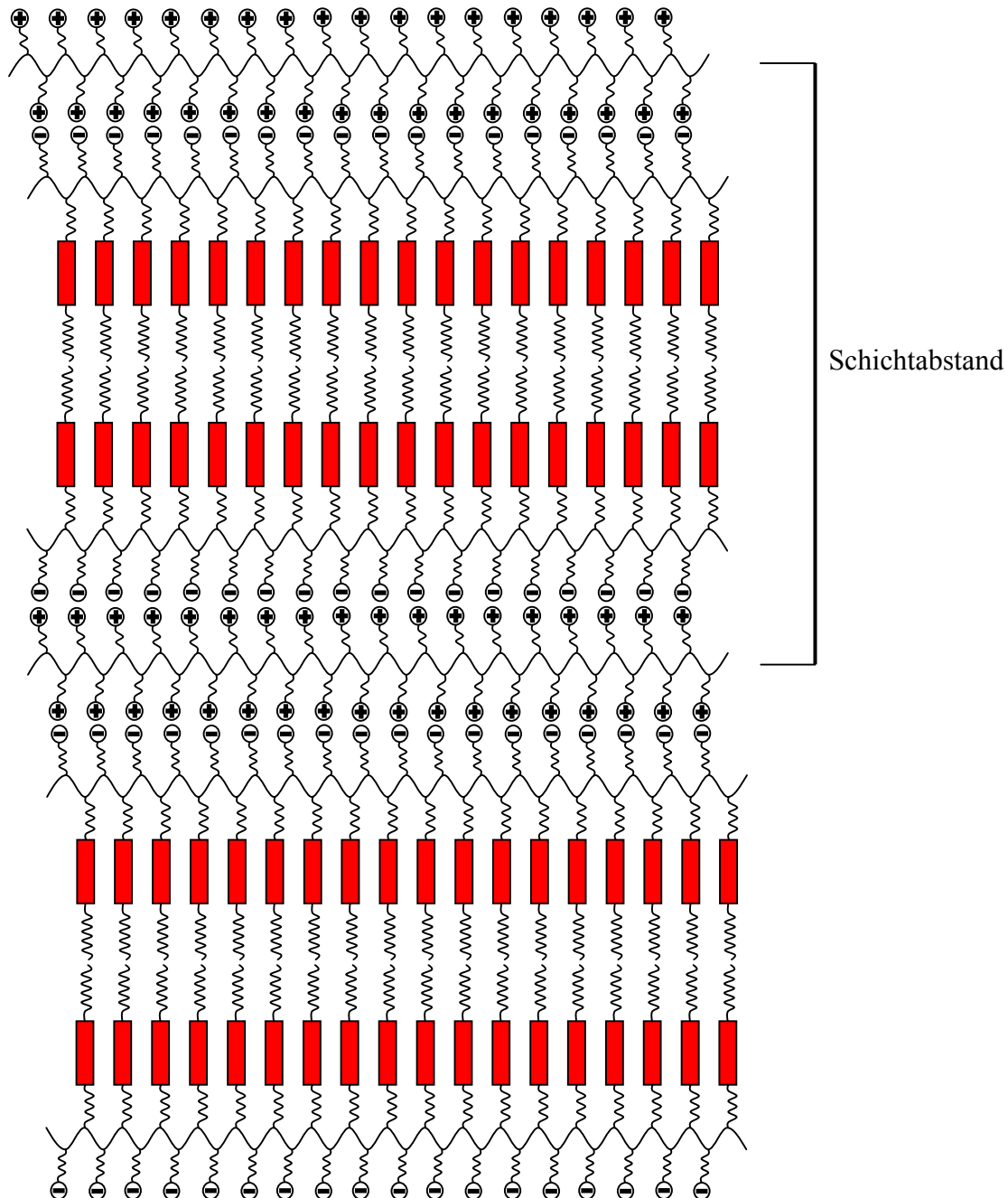


Abbildung 2.59: Modell einer regelmäßigen Schichtstruktur aus einem mikrophasenseparierten Ionomer und einem Polyelektrolyten.

Der Versuch, die Abstände zwischen den Modulationen als Kiessig-Ringe auszuwerten, scheiterte für die Filme dieses Ionomers, da die Modulationen nicht äquidistant sind. Trotzdem dürften die Modulationen der Intensität auch auf die Interferenz der an den beiden Grenzflächen des Films reflektierten Strahlung zurückzuführen sein. Die Überlagerung mit den durch die innere Ordnung verursachten Reflexionen führt allerdings zu einer Verschiebung der Kiessig-Ringe.

In Abbildung 2.60 sind Röntgenreflexionskurven von Filmen aus **PCM** und Polymer **P2-50-A** dargestellt.

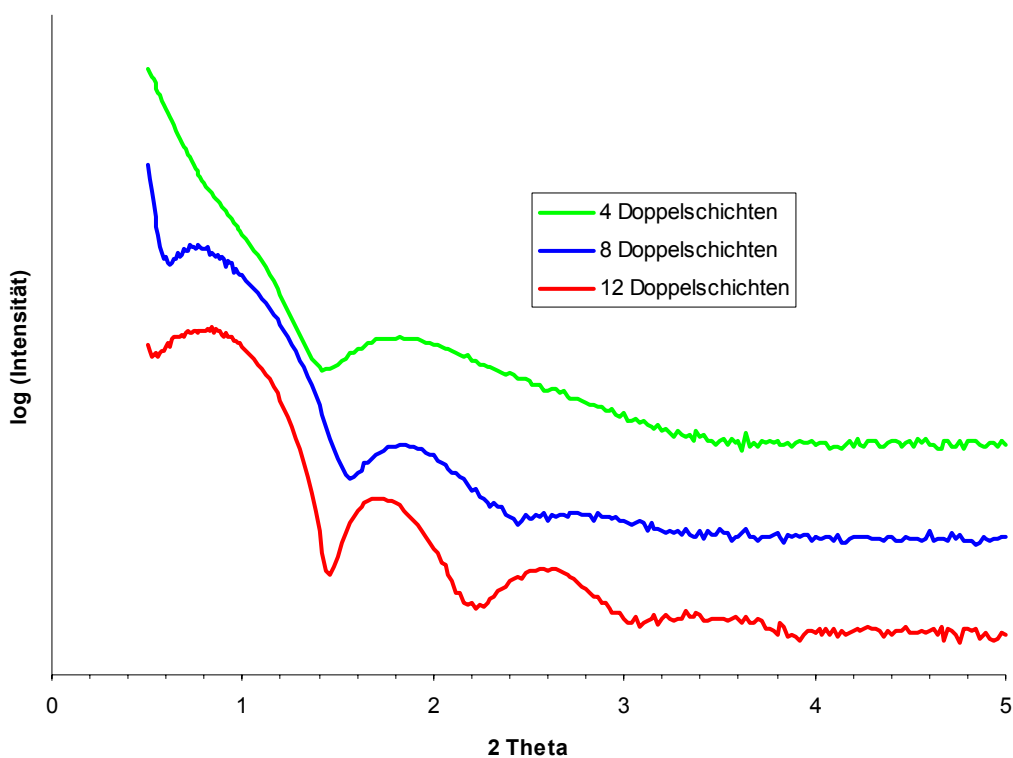


Abbildung 2.60: Röntgenreflexionskurven von Multischichtfilmen aus **PCM** und Polymer **P2-50-A** (Kurven sind in y-Richtung gegeneinander verschoben).

Man erkennt, dass die Reflexionskurven, insbesondere der Filme mit acht und zwölf Doppelschichten, gut erkennbare Modulationen der Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Winkel aufweisen. Wertet man diese Modulationen als Kiessig-Ringe aus, so erhält man für den Film mit acht Doppelschichten eine Gesamtschichtdicke von 99 Å und für den Film mit zwölf Doppelschichten eine Gesamtschichtdicke von 108 Å. Nach dieser Auswertungsmethode ist die Gesamtschichtdicke des Filmes mit zwölf Doppelschichten im

Vergleich zum Film mit 8 Doppelschichten nur um 9 % größer. Die Extinktion des Films mit zwölf Doppelschichten ist jedoch im Absorptionsmaximum des Azobenzol-Mesogens um 21 % größer als die des anderen Films. Außerdem erscheinen die Werte für die Gesamtschichtdicke als relativ gering, wenn man sie mit der Ausdehnung des verwendeten Ionomers vergleicht, welche vergleichbar mit der Ausdehnung des biphenylhaltigen Mesogens ist. Die wahrscheinliche Erklärung für diese Unstimmigkeiten ist wiederum die Überlagerung der Kiessig-Ringe mit Bragg-Peaks.

Wertet man die Maxima der Röntgenreflexionskurven mit acht bzw. zwölf Doppelschichten als Bragg-Peaks aus, so ergeben sich die in Tabelle 2.5 dargestellten Werte.

Tabelle 2.5: Auswertung der Röntgenreflexionskurven der Multischichtfilme aus **PCM** und Polymer **P1-50-A**

Doppelschichten	Maxima [2 θ]	Ordnung des Peaks	Schichtabstand [\AA]
8	0,81	1. Ordnung	109
	1,84	2. Ordnung	96
	2,90	3. Ordnung	91
12	0,85	1. Ordnung	104
	1,72	2. Ordnung	103
	2,60	3. Ordnung	102
	3,52	4. Ordnung	100

Für die Schichtabstände ergibt sich ein gemittelter Wert von 101 \AA . Dieser Wert ist mit dem berechneten Wert für die Filme, die das biphenylhaltige Ionomer enthalten (100 \AA), vergleichbar. Somit kann vermutet werden, dass auch die Schichten des azobenzolhaltigen Ionomers aus zwei Subschichten von mikrophasenseparierten Ionomeren bestehen.

In Abbildung 2.61 sind die Röntgenreflexionskurven von aus Polymer **P3-25-K** und **PAMPS** hergestellten Filmen abgebildet.

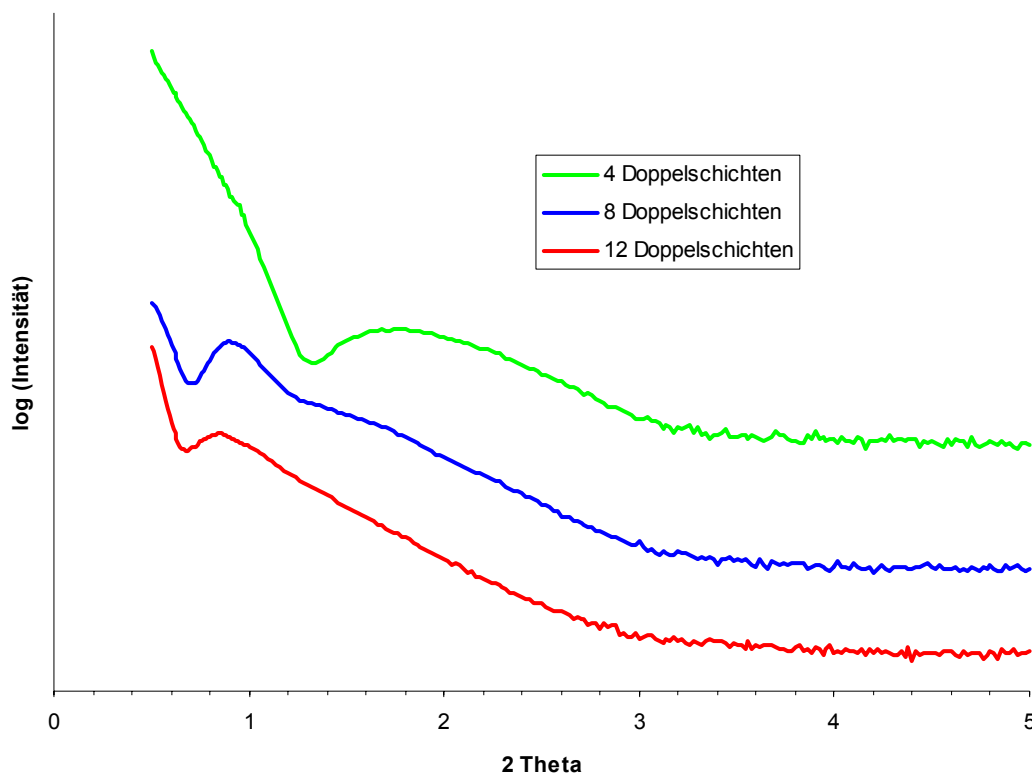


Abbildung 2.61: Röntgenreflexionskurven von Multischichtfilmen aus Polymer **P3-25-K** und **PAMPS** (Kurven sind in y-Richtung gegeneinander verschoben).

Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Filmen, sind bei den Filmen dieses Ionomers keine wiederholten Modulationen der Strahlungsintensität zu erkennen. Allerdings erkennt man in allen Kurven jeweils ein Maximum. Wertet man diese Maxima als Bragg-Peaks aus, so erhält man Schichtabstände von 98 Å im Falle von 4 Doppelschichten (Auswertung als Peak zweiter Ordnung), 96 Å im Falle von 8 Doppelschichten und 100 Å im Falle von zwölf Doppelschichten (Auswertung als Peaks erster Ordnung). Für eine vergleichbare Anordnung zu den zuvor untersuchten Schichten erscheint dieser Schichtabstand wegen der Größe des Bisstilben-Mesogens als zu gering. Eine mögliche Erklärung für den vergleichsweise kleinen Schichtabstand, könnte darin bestehen, dass die Mesogene nicht näherungsweise homöotrop, sondern gekippt zum Substrat stehen.

Die Filme, die aus den Polymeren **P2-50-K** bzw. **P3-25-A** hergestellt wurden, zeigen ebenfalls Modulationen der Strahlungsintensität. Allerdings sind diese nicht so gut aufgelöst, wie die der zuvor untersuchten Filme. Im Gegensatz dazu sind bei den Filmen von Polymer **P1-50-K** kaum Modulationen der Strahlungsintensität zu erkennen.

Außer den aus Poly(*N*-Monoalkylacrylamiden) aufgebauten Filmen wurde auch ein aus 16 **P4-2-PAMPS**-Doppelschichten aufgebauter Film untersucht. Die Röntgenreflexionskurve dieses Films ist in Abbildung 2.62 dargestellt.

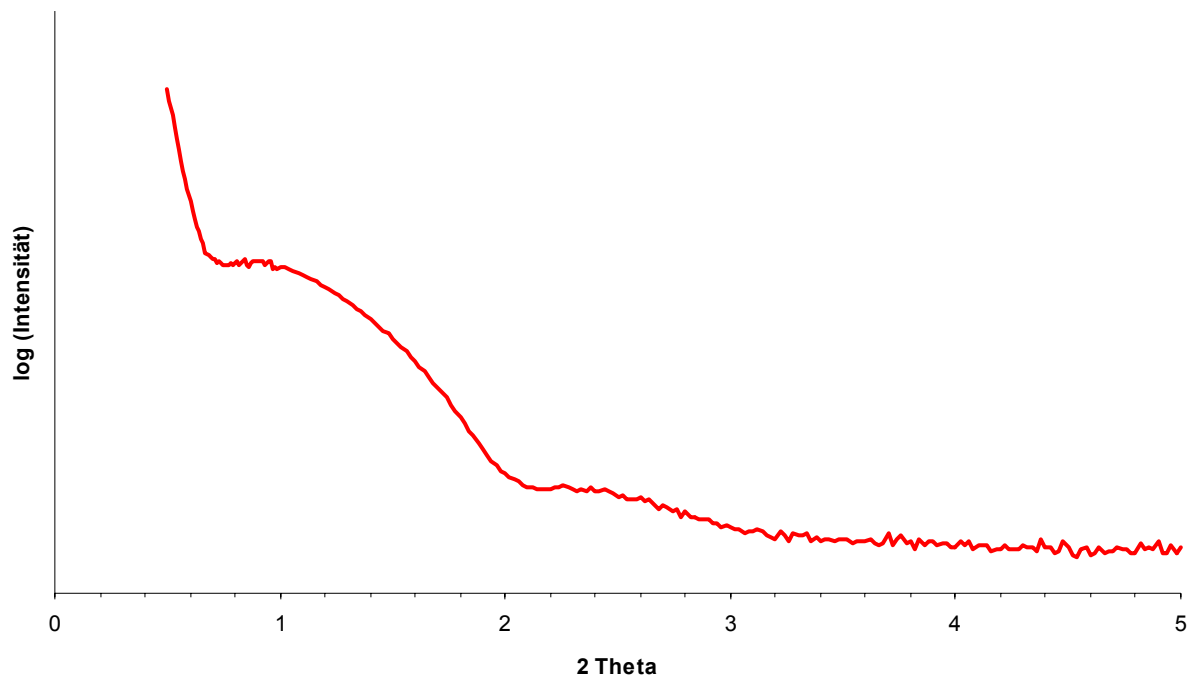


Abbildung 2.62: Röntgenreflexionskurve eines Multischichtfilms aus Polymer **P4-2** und **PAMPS** (16 Doppelschichten).

Auch bei diesem Film sind Modulationen der Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Winkel zu erkennen. Allerdings sind die Modulationen nicht äquidistant, so dass eine Auswertung als Kiessig-Ringe nicht möglich ist. Aufgrund der geringen Peakhöhe erscheint auch eine Auswertung der Maxima als Bragg-Peaks nicht sinnvoll. Möglicherweise handelt es sich auch bei diesen Modulationen um Überlagerungen zwischen Bragg-Peaks und Kiessig-Ringen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Röntgenreflexion zeigt, dass in keinem Fall ein direkter Nachweis der Existenz von Bragg-Peaks gelang. Allerdings können die Modulationen in der Strahlungsintensität nicht allein als Kiessig-Ringe erklärt werden. Es liegt somit nahe, dass es sich bei den Modulationen, zumindest teilweise, um Überlagerungen aus Kiessig-Ringen und Bragg-Peaks handelt. Darauf deutet auch die zum Teil unsymmetrische Form der Modulationen hin. Die direkte Auswertung der Maxima als Bragg-Peaks ist allerdings

ebenfalls problematisch. Die daraus erhaltenen Ergebnisse können allenfalls als grobe Näherungen des tatsächlichen Schichtabstands verstanden werden. Somit konnte die innere Struktur der untersuchten Multischichtfilme nicht aufgeklärt werden. Trotzdem ist der Verlauf der Reflexionskurven einiger Filme ein Indiz für das Vorhandensein von regelmäßigen Schichten mit innerer Ordnung.

2.5.3 Multischichten aus triazinhaltigen Polymeren

Aufgrund des Vorhandenseins von ionischen Gruppen sind die Polymere **P9** und **P10** zum Multischichtaufbau geeignet. Von Interesse für mögliche Anwendungen sind diese Elektronentransport-Materialien wahrscheinlich sogar nur durch deren Verwendung in Multischichtfilmen, da die Existenz von beweglichen niedermolekularen Gegenionen und die damit verbundene Ionenleitfähigkeit den Einsatz dieser Materialien in Substanz zur Herstellung von elektronischen Bauteilen verhindern dürfte. Wie bereits erwähnt, konnte die Existenz von niedermolekularen Gegenionen in Multischichtfilmen auch mit extrem empfindlichen Meßmethoden bislang nicht nachgewiesen werden.^[59] Somit scheinen Multischichtfilme aus ionischen Polymeren prinzipiell für den Einsatz in elektronischen Bauteilen geeignet zu sein.

Zum Multischichtaufbau wurden die Polymere **P9-3** und **P10** verwendet. Hierbei wurde Polymer **P9-3** aus Wasser adsorbiert, während das selbst in heißem Wasser nur mäßig lösliche Polymer **P10** aus Ethanol adsorbiert wurde. Als entgegengesetzt geladenes Polymer wurde in beiden Fällen **PAMPS** verwendet. Vor der Adsorption der triazinhaltigen Polymere wurden zwei **PEI-PAMPS**-Doppelschichten als Grundsicht adsorbiert. Die Adsorptionszeiten betragen für die Grundsichten 20 Minuten, für die anderen Schichten 10 Minuten.

In Abbildung 2.63 ist der Anstieg der Extinktion mit der Zahl der Schichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P9-3** mit **PAMPS** dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Extinktion annähernd linear mit der Zahl der Schichten ansteigt. Dies ist dadurch zu erklären, dass es sich bei Polymer **P9-3** nicht um ein schwach geladenes Ionomer, sondern um einen Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte handelt. Aufgrund der Abwesenheit von langen unpolaren Ketten und der Tatsache, dass das Polymer aus wässrigem Medium adsorbiert wird, können die ionischen Gruppen in diesem Polymer nicht von der Oberfläche abgeschirmt werden, so dass sie komplett zur Bildung von Ionenpaaren zur Verfügung stehen.

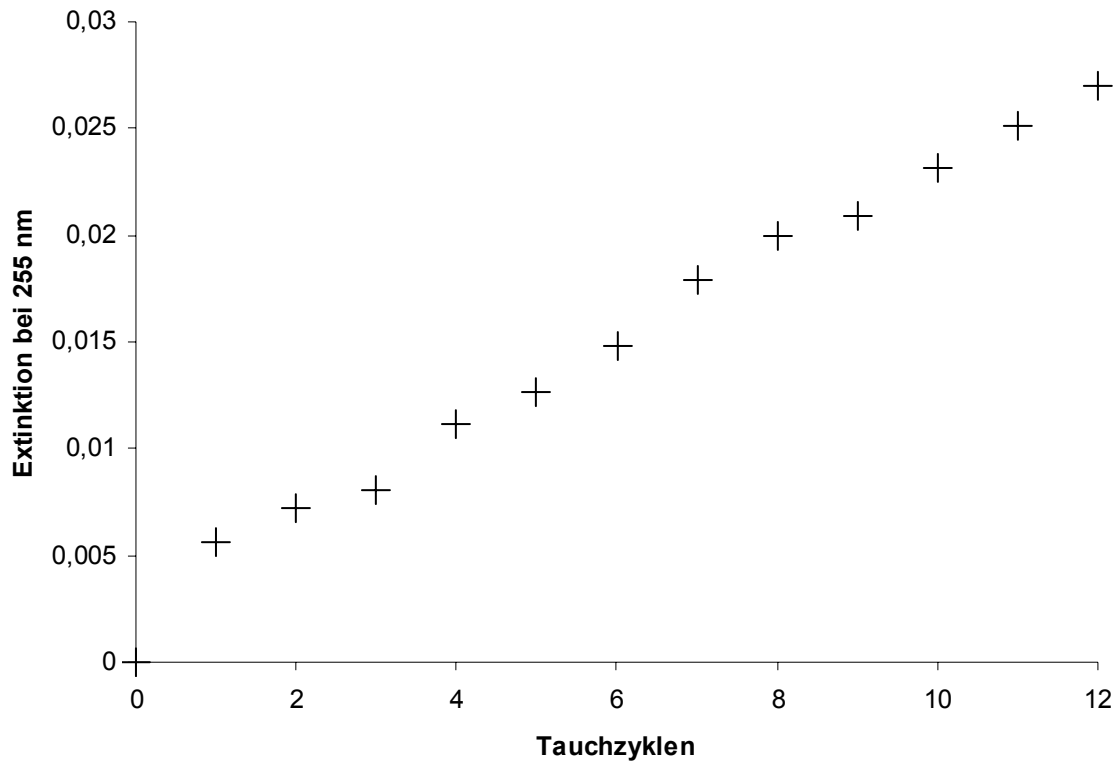


Abbildung 2.63: Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P9-3** mit **PAMPS**.

Der Schichtaufbau von Polymer **P10** mit **PAMPS** verläuft ebenfalls sehr regelmäßig. Abbildung 2.64 zeigt, dass die Extinktion selbst nach Adsorption von 30 Doppelschichten immer noch kontinuierlich zunimmt.

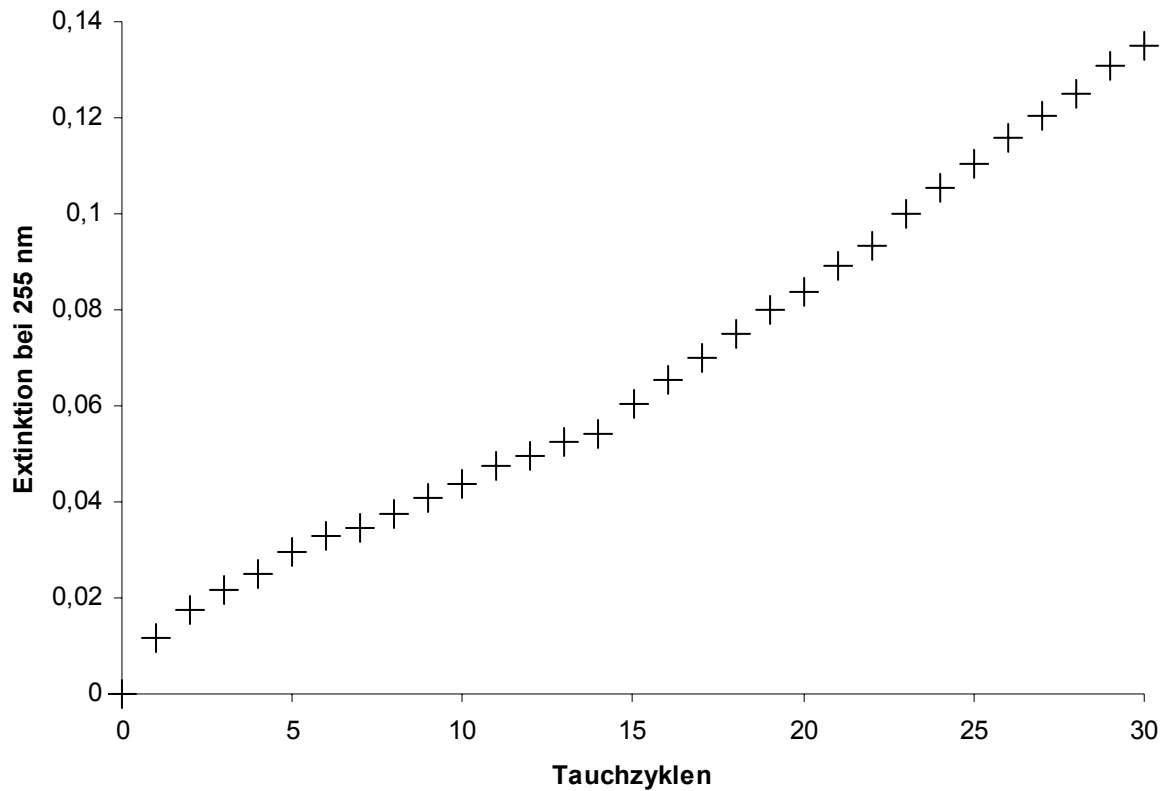
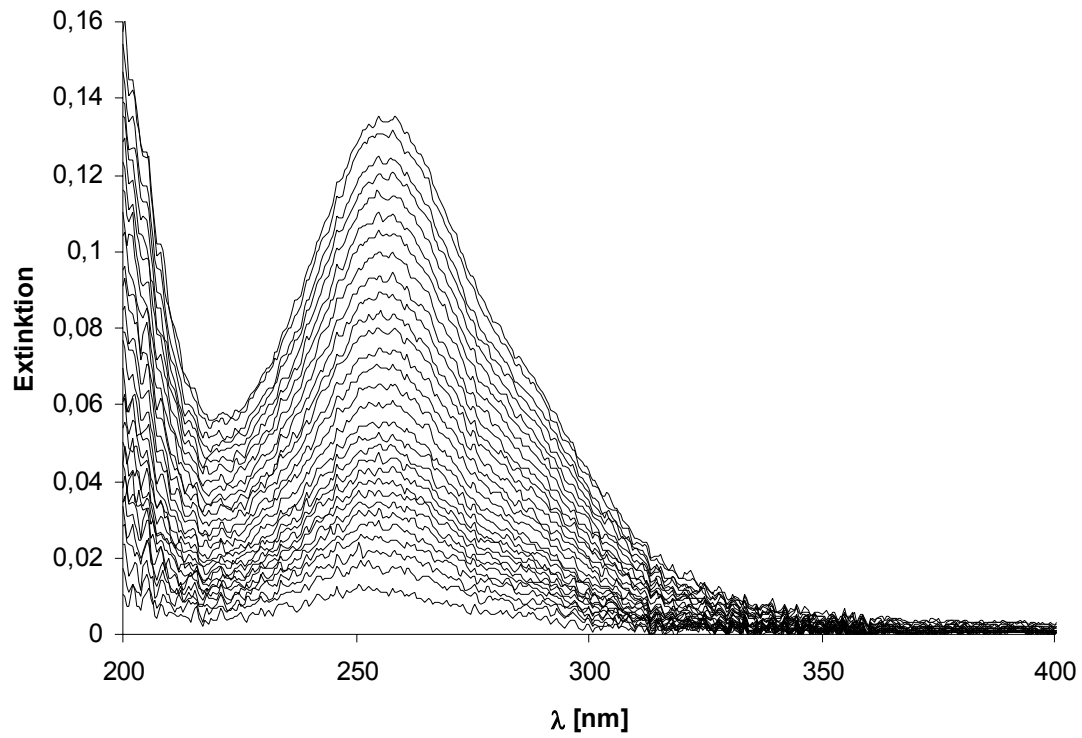


Abbildung 2.64: UV-Spektren und Zunahme der Extinktion mit der Zahl der Multischichten beim Multischichtaufbau von Polymer **P10** mit **PAMPS**.

2.5.4 Adsorption von Polymeren auf Cadmiumselenid-Nanokristallen

Die Experimente zur Modifizierung von Cadmiumselenid-Nanokristallen mit ionischen bzw. aminhaltigen Polymeren wurden im Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz von Inga Potapova durchgeführt.^[114]

Zunächst wurden dabei in Chloroform gelöste Cadmiumselenid-Nanokristalle mit TOPO-Liganden mit einer auf pH 11 eingestellten wässrigen Mercaptoessigsäure-Lösung gerührt. Durch den dabei stattfindenden Ligandenaustausch gingen die Nanokristalle, deren Oberfläche nunmehr mit Carboxylatgruppen bedeckt war, in die wässrige Phase über, was durch die Färbung der wässrigen Phase und die Entfärbung der Chloroform-Phase zu beobachten war. Anschließend wurde die wässrige Nanokristall-Lösung in Gegenwart einer kleinen Menge Methanol mit einer Lösung der Polymere **P5** in Chloroform gerührt. Dadurch wurden die kationischen Polymere elektrostatisch auf der negativ geladenen Nanokristalloberfläche adsorbiert. Die Octadecyl-Seitenketten der Polymere schirmen nun die Nanokristalle nach außen ab und bewirken, dass die Oberfläche deutlich hydrophober wird (Abb. 2.66). Im Falle der Polymere **P5-30** und **P5-50** kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass die Nanokristalle in die organische Phase transferiert wurden, was die Färbung der organischen und die Entfärbung der wässrigen Phase bewirkte (Abb. 2.65). Bei Polymer **P-5-10** ist wahrscheinlich der Anteil an ionischen Gruppen zu gering, um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Polymer durch elektrostatische Adsorption zu erreichen. Somit verblieben in diesem Fall die Nanokristalle in der wässrigen Phase.

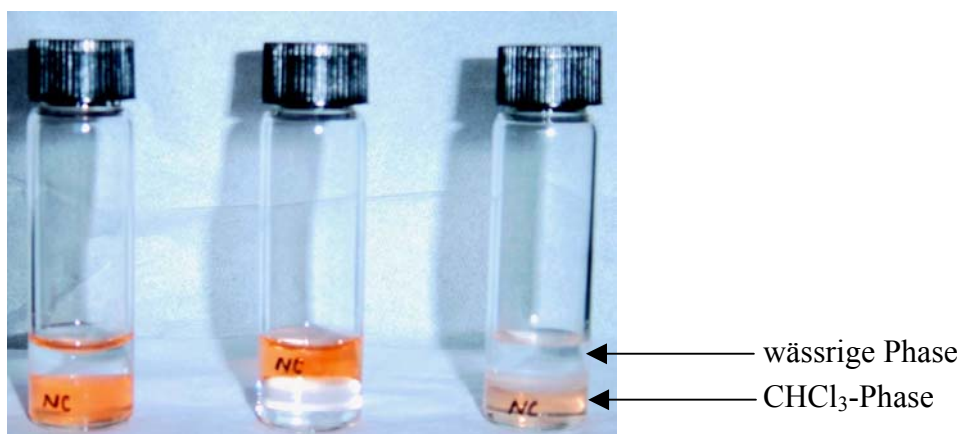


Abbildung 2.65: Phasentransfer der Nanokristalle; links: Nanokristalle mit TOPO-Liganden in Chloroform; Mitte: Nanokristalle mit Mercaptoessigsäure-Liganden in Wasser, rechts: mit Polymer **P5-30** modifizierte Nanokristalle in Chloroform.

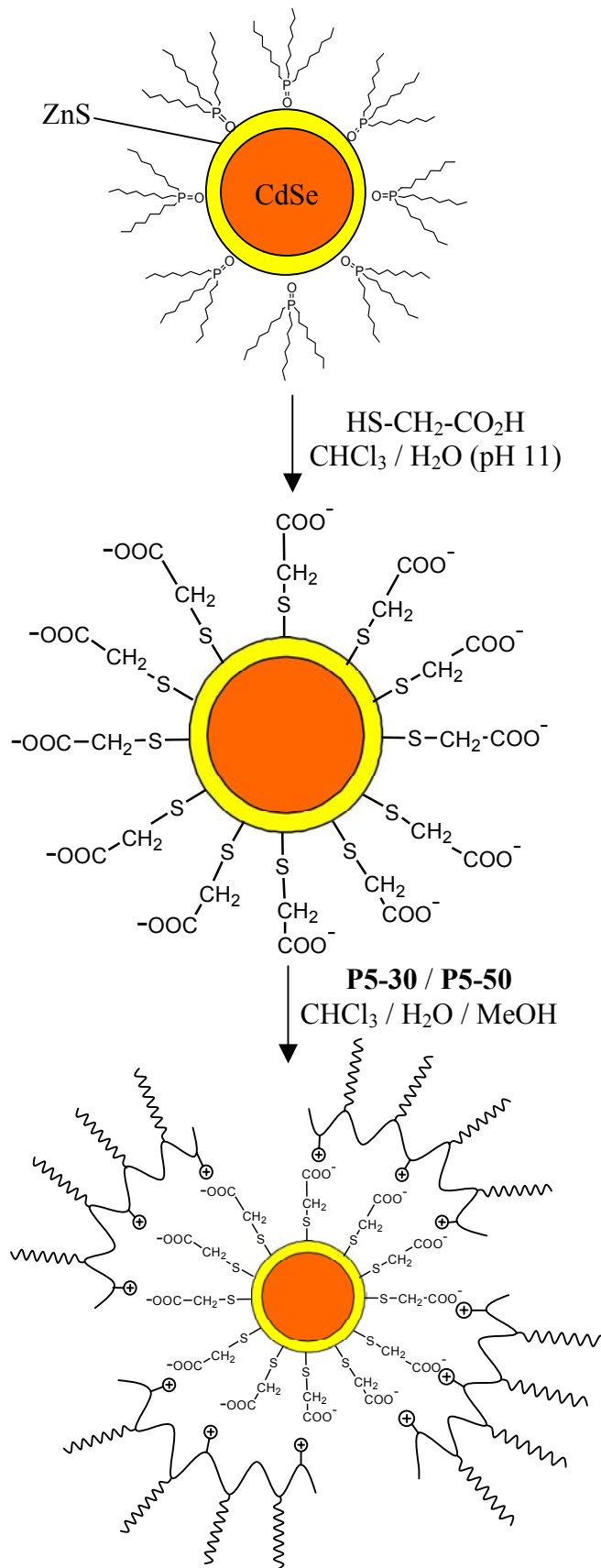


Abbildung 2.66: Modifikation der Nanokristalle mit ionischen Polymeren.

Die polymermodifizierten Nanokristalle zeigten gegenüber den Nanokristallen mit Mercaptoessigsäure-Liganden eine deutlich erhöhte Stabilität. Während die mit Mercaptoessigsäure bedeckten Nanokristalle nach einiger Zeit aus der Lösung ausfielen, blieben die polymermodifizierten Nanokristalle selbst in mit Sauerstoff gesättigter Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht für über einen Tag in Lösung. Dies kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die Diffusion von Sauerstoff zu den Thiol-Liganden durch die Anwesenheit der Polymere deutlich erschwert wird, so dass deren Oxidation zu Disulfiden wesentlich schlechter möglich ist. Zum anderen fallen dennoch stattfindende Dimerisierungen der Liganden aufgrund der großen Zahl von ionischen Polymer-Ligand-Bindungen bei den polymermodifizierten Nanokristallen praktisch nicht ins Gewicht. Außer der Stabilität der Nanokristalle in Lösung wurde auch die Fluoreszenz der polymermodifizierten Nanokristalle untersucht. Beim Vergleich der Fluoreszenz der mit Polymer **P5-30** modifizierten Nanokristalle mit der Fluoreszenz der Nanokristalle mit TOPO-Liganden in Chloroform zeigte sich, dass die Fluoreszenz der frisch hergestellten TOPO-substituierten Nanokristalle bei praktisch unverändertem Absorptionsspektrum etwa um den Faktor vier höher war, als die Fluoreszenz der polymermodifizierten Nanokristalle. Das Absinken der Fluoreszenz wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit der Thiolgruppen an der Nanokristall-Oberfläche verursacht. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass die mit Mercaptoessigsäure substituierten Nanokristalle in wässriger Lösung ebenfalls eine deutlich geringere Fluoreszenz im Vergleich zu den TOPO-substituierten Nanokristallen zeigen. Sättigt man die Lösungen der TOPO-substituierten und der polymermodifizierten Nanokristalle mit Sauerstoff und bestrahlt diese mit UV-Licht, so ist zu erkennen, dass die Fluoreszenz der TOPO-substituierten Nanokristalle deutlich schneller abfällt. Nach etwa einem Tag haben sich die Fluoreszenzen beider Lösungen bei einem Wert von etwa 5 % Fluoreszenzquantenausbeute eingependelt (Abb. 2.67). Somit besitzen die polymermodifizierten Nanokristalle, bei einer deutlich verbesserten Stabilität der Lösungen, eine zu den mit niedermolekularen Liganden substituierten Nanokristallen vergleichbare Langzeitfluoreszenz.

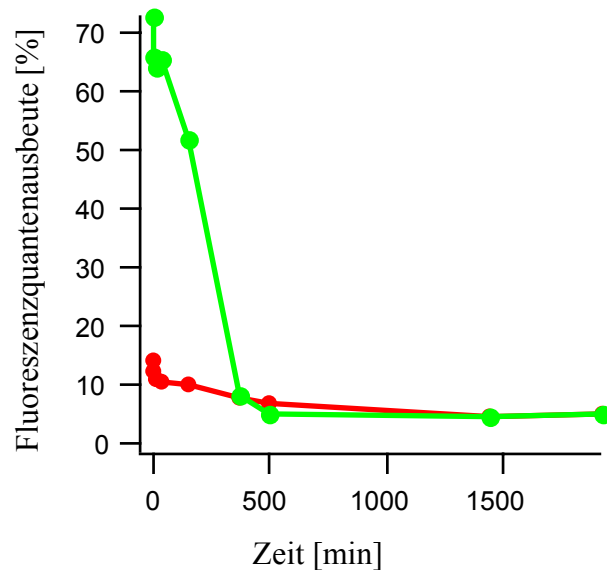


Abbildung 2.67: Abnahme der Fluoreszenz von TOPO-substituierten Nanokristallen (grün) und mit Polymer **P5-30** modifizierten Nanokristallen (rot) in mit Sauerstoff gesättigten Chloroform-Lösungen unter UV-Bestrahlung.

Außer der elektrostatischen Abscheidung von Ionomeren auf Nanokristallen und der damit verbundenen Stabilisierung wurde auch die Wechselwirkung von Nanokristallen mit farbstoffsubstituierten Polymeren untersucht. Bringt man ein Molekül eines Fluoreszenzfarbstoffes in die Nähe eines Nanokristalls, so ist es möglich, dass ein strahlungsloser Energietransfer zwischen dem Farbstoff und dem Nanokristall stattfindet. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, dass bei der Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge, bei der nur der Nanokristall, nicht aber der Fluoreszenzfarbstoff absorbiert, neben der Strahlung durch die Fluoreszenz des Nanokristalls auch Strahlung durch die Fluoreszenz des Farbstoffs emittiert wird. Das Ausmaß des auch Förster-Transfer^[115] genannten Energietransfers ist abhängig vom Abstand zwischen Nanokristall und Fluoreszenzfarbstoff. Bei genügend großem Abstand zwischen Nanokristall und Farbstoff fluoresziert nur der Nanokristall selbst. Verringert man den Abstand, wird schließlich auch Strahlung von der Wellenlänge der Fluoreszenzbande des Farbstoffs emittiert. Bei weiterer Verringerung des Abstandes kann es zu einer völligen Auslöschung der Fluoreszenz des Nanokristalls und somit nur noch zu Emission im Bereich der Fluoreszenzbande des Farbstoffs kommen. Durch die Fixierung des Fluoreszenzfarbstoffs an ein auf dem Nanokristall adsorbierbares Polymer ist gewährleistet, dass der sich Farbstoff tatsächlich in der Umgebung des Nanokristalls aufhält. Zunächst wurden die farbstoffsubstituierten ionischen Polymere **P6-1** und **P6-2** auf ihre Fähigkeit untersucht, einen Energietransfer zwischen Farbstoff und Nanokristall zu

ermöglichen. Die Polymere wurden dabei mit der für die Polymere **P-5** beschriebenen Methode auf die Nanokristalle adsorbiert. Bei der Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens stellte sich jedoch heraus, dass kaum Energietransfer zwischen Farbstoff und Nanokristall zu beobachten ist. Aufgrund der relativ niedrigen Fluoreszenz, die die Polymere aufgrund der Anwesenheit der Thiol-Gruppen zeigen, ist eine genaue Untersuchung des Energieübertrags bei diesem System außerdem nur schlecht möglich.

Um den Energieübertrag zwischen Nanokristall und polymergebundenem Farbstoff besser untersuchen zu können, musste das Konzept der Polymeradsorption geändert werden. Aus diesem Grund wurden die aminosubstituierten Polymere **P7** und **P8** hergestellt. Die Adsorption der Polymere erfolgte durch Vereinigen einer Lösung der Polymere mit einer Lösung der Nanokristalle in Pyridin, bei der zuvor die TOPO-Liganden gegen Pyridin ausgetauscht worden waren. Der Austausch der Pyridinliganden gegen die Polymere lässt sich durch die gute Redispergierbarkeit der resultierenden Nanokristalle in Pyridin und deren gute Löslichkeit in Chloroform belegen. Im Gegensatz zu den polymermodifizierten Nanokristallen sind Nanokristalle mit Pyridinliganden nach der Zentrifugation nur schwer in Pyridin redispergierbar und in Chloroform nicht löslich.

Zur Untersuchung des Energietransfers zwischen Nanokristall und Fluoreszenzfarbstoff wurden nun Absorptions- und Fluoreszenzspektren gemessen. Bei den Fluoreszenzspektren wurde die Anregungswellenlänge dabei so gewählt, dass sie nur im Bereich der Absorptionsbande des Nanokristalls, aber außerhalb der Absorptionsbande des Farbstoffes lag. Nun wurden die Fluoreszenzspektren der Nanokristalle ohne Farbstoff, der farbstoffhaltigen Polymere und der polymermodifizierten Nanokristalle miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Spektren des aminosubstituierten niedermolekularen Farbstoffs und der Nanokristalle, die den niedermolekularen Farbstoff als Ligand tragen, betrachtet (Abb. 2.68). Sowohl die Menge an farbstoffhaltigem Ligand als auch der Anteil an Farbstoffseitenketten im Polymer wurde so gewählt, dass die Absorption der Nanokristalle und der Farbstoffe im jeweiligen Absorptionsmaximum etwa gleich groß war.

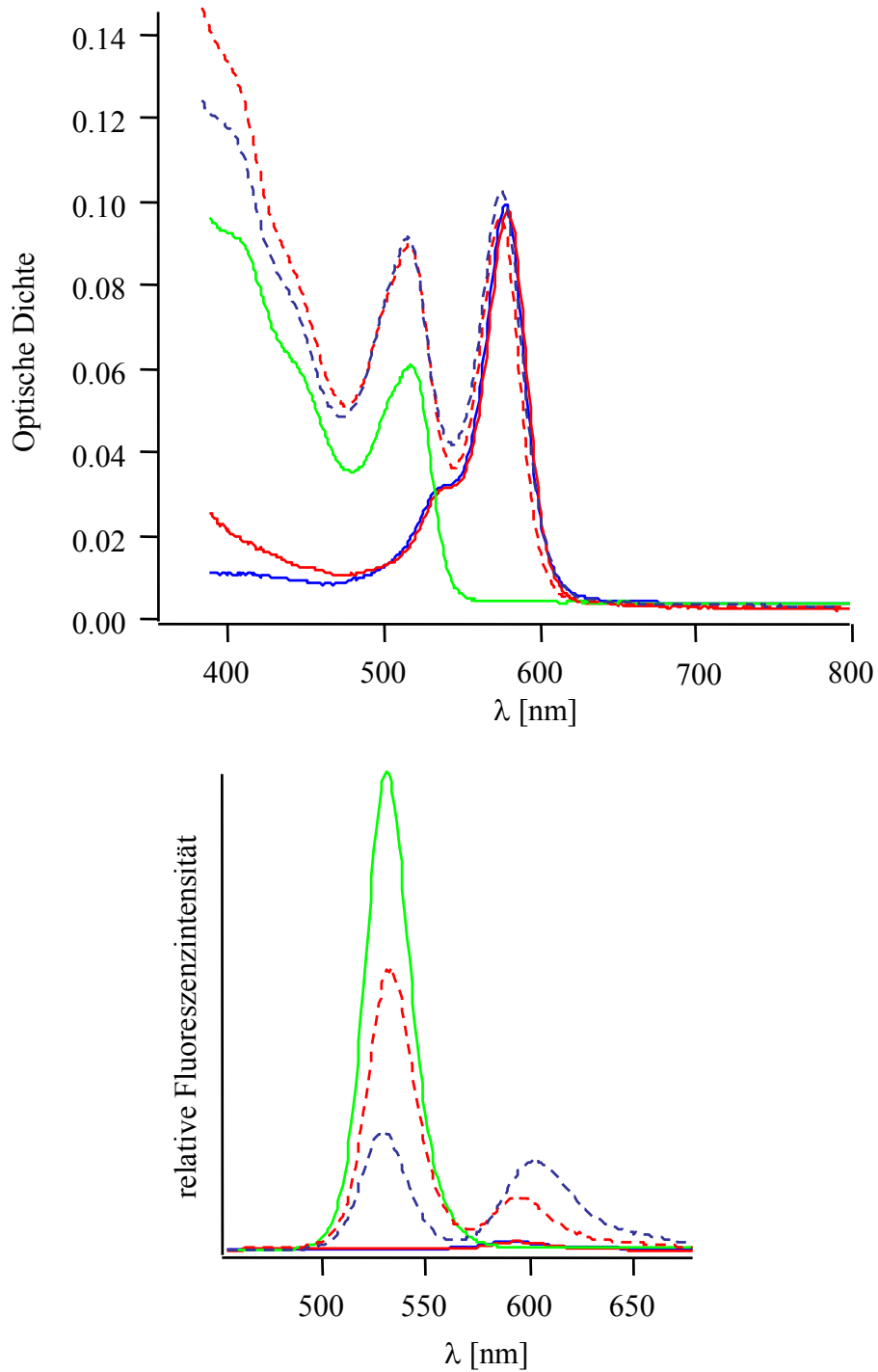


Abbildung 2.68: Absorptionsspektren (oben) und Fluoreszenzspektren (unten, Anregung bei 450 nm) gemessen in Chloroform: Nanokristalle mit Tetradecylphosphonatliganden (grün), Nanokristalle mit adsorbiertem **P8** (rot, unterbrochen), Nanokristalle mit Texas-Red-Cadaverin-Liganden (blau, unterbrochen), **P8** (rot), Texas-Red-Cadaverin (blau).

Der Vergleich der Fluoreszenzspektren zeigt, dass sowohl im Falle der polymersubstituierten Nanokristalle als auch bei den Nanokristallen mit den niedermolekularen Farbstoffliganden ein Energieübertrag zwischen dem Nanokristall und dem Fluoreszenzfarbstoff stattfindet. Dabei ist zu erkennen, dass der Energieübertrag auf den niedermolekularen Farbstoff effektiver als der Energieübertrag auf den polymergebundenen Farbstoff verläuft. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die niedermolekularen Liganden direkt auf der Oberfläche des Nanokristalls fixiert sind, während sich im Falle der polymermodifizierten Nanokristalle die Polymerkette zwischen Farbstoff und Nanokristall befindet. Somit ist der Abstand zwischen Nanokristall und polymergebundenem Farbstoff größer, wodurch die Effizienz des Energieübertrages sinkt. Der Vorteil der polymersubstituierten Nanokristalle liegt auch hier in der hohen Stabilität der Lösungen dieser Materialien in organischen Lösungsmitteln. Während die Nanokristalle mit niedermolekularen farbstoffhaltigen Liganden nach einiger Zeit aus der Lösung ausfallen, sind die Lösungen der polymersubstituierten Nanokristalle über lange Zeit stabil.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Geräte und Materialien

Soweit nicht anders angegeben, wurden kommerziell erhältliche Chemikalien ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Firma Baker durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete DC-Platten der Firma Merck verwendet.

Zur Charakterisierung der hergestellten Verbindungen und der Multischichtfilme wurden folgende Geräte verwendet:

Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker gemessen. Dazu wurde eine ATR-Einheit der Firma Harrick verwendet. Die Auswertung der Spektren wurde mit der Software OPUS 3.1 durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden meist mit einem 200 MHz FT-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. In einigen Fällen wurden auch ¹H-NMR-Spektren mit einem 400 MHz FT-Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Die NMR-Spektren wurden mit der Software WinNMR 6.1.0.0. ausgewertet.

Massenspektroskopie

Massenspektrometrische Messungen erfolgten mit einem Finnigan Felddesorptions-spektrometer MAT 90.

Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung von Schmelzpunkten erfolgte mit einer Schmelzpunktapparatur IA 9100 der Firma Electrothermal Engineering.

Gel-Permeations-Chromatographie

Zur Gel-Permeations-Chromatographie wurde bei der Verwendung von THF als mobiler Phase eine chromatographische Anlage der Firma Jasco verwendet. Dabei erfolgte die Trennung auf einer MZ-Gel SD plus Vorsäule (8 mm x 50 mm) und auf drei MZ-Gel SD

plus Hauptsäulen (8 mm x 300 mm) der Firma Mainz Analysentechnik. Für jede Messung wurden 100 μ l Lösung des Polymers in THF (2mg / ml) eingespritzt. Die Detektion erfolgte mit Brechungsindex- und UV-Detektoren der Firma Jasco und mit einem Lichtstreu-Detektor der Firma Viskotek.

Die wasserbasierte Gel-Permeations-Chromatographie wurde auf einer Anlage der Firma SFD durchgeführt. Die Trennung erfolgte dabei auf einer HEMA 40 Vorsäule (8mm x 50 mm) und drei HEMA 40 Hauptsäulen (8 mm x 300 mm) der Firma Mainz Analysentechnik. Für jede Messung wurden 100 μ l Lösung des Polymers in Millipore-Wasser eingespritzt. Die Detektion erfolgte mit einem RI 2000 Brechungsindexdetektor der Firma SFD.

UV-Spektroskopie

Für die UV-Spektroskopie wurde ein UV-2101PC Spektrometer der Firma Shimadzu verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie wurde mit einem Fluoromax 2 Spektrometer der Firma ISA Instruments durchgeführt.

Differentialkalorimetrie

Differentialkalorimetrische Messungen wurden mit einer DSC 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Auswertung wurde mit der Software Pyris durchgeführt.

Polarisationsmikroskopie

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Zeiss Jenapol SL 100-Mikroskop durchgeführt. Die Proben wurden dabei in einer Linkam THMS 600-Heizkammer mit einer Linkam TMS 93-Steuerung temperiert.

Röntgenreflexion

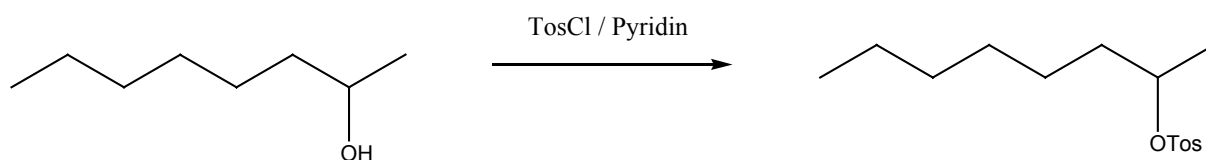
Röntgenreflexionsmessungen wurden mit einem Siemens D 500 $\theta/2\theta$ -Diffraktometer durchgeführt. Als Röntgenquelle diente eine Kupfer-Anode (Kupfer- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Die Detektion erfolgte mit einem NaI-Szintillationszähler

Cyclovoltammetrie

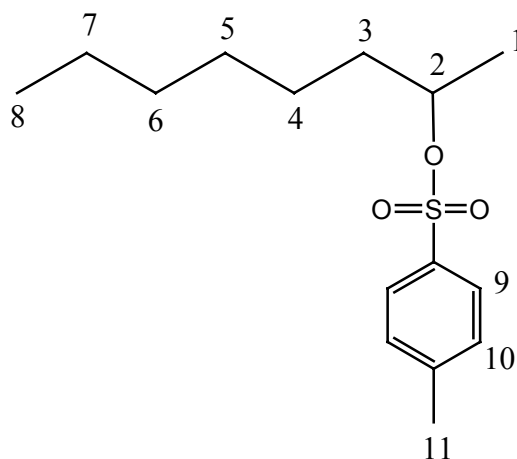
Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten mit einer Autolab PGSTAT 30-Apparatur mit einer 10 μm Platin-Plattenelektrode als Arbeitselektrode, einer „Glassy Carbon“-Stabelektrode als Gegenelektrode und einer Ag / AgCl-Referenzelektrode.

3.2 Synthese von Aminen für polymeranaloge Umsetzungen

Synthese von (\pm)-Toluol-4-sulfonsäure-2-octylester

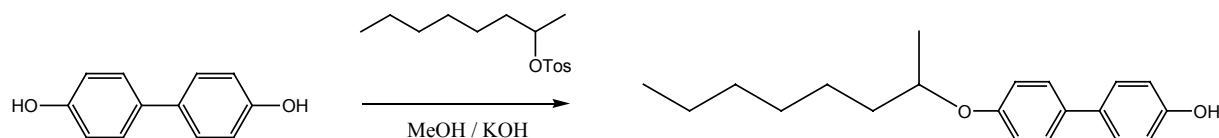


Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 90,6 ml (74,2 g / 0,57 mol) (\pm)-2-Octanol in 300 ml Pyridin werden innerhalb von 30 min portionsweise 104,9 g (0,55 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben. Es wird 30 min bei 0 °C und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf eine Mischung aus 400 ml konzentrierter Salzsäure und 600 ml Eiswasser gegeben. Das entstehende Gemisch wird dreimal mit 300 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 122,4 g eines farblosen Öls, welches noch etwa 10 Gewichtsprozent unumgesetztes (\pm)-2-Octanol enthält (entspricht 110,2 g / 0,387 mol (\pm)-Toluol-4-sulfonsäure-2-octylester, Ausbeute: 70 %). Das Produkt wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

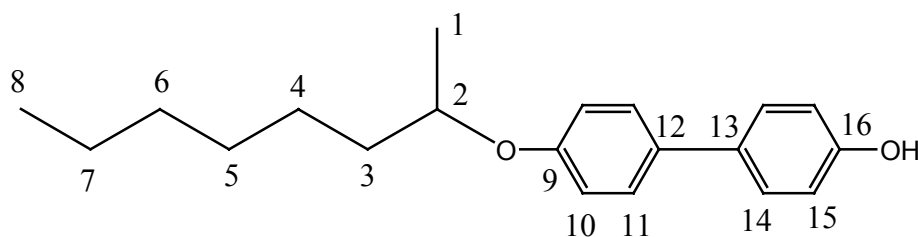


$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), δ [ppm]: 7.73 (d, 2H, H-9), 7.27 (d, 2H, H-10), 4.53 (m, 1H, H-2), 2.39 (s, 3H, H-11, + restl. Edukt), 1.0-1.7 (m, 13H, H-1 + H-3 – H-7 + restl. Edukt), 0.80 (t, 3H, H-8, + restl. Edukt)

Synthese von (\pm)-4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-ol



Eine Lösung von 16,9 g (0,3 mol) Kaliumhydroxid und 57,6 g (0,3 mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl in 750 ml Methanol wird unter Stickstoff-Atmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Danach werden im Zeitraum von 8 h portionsweise 95,6 g (0,3 mol / \sim 90 % Reinheit) (\pm)-Toluol-4-sulfonsäure-2-octylester in 160 ml Methanol zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 40 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird für 1 h mit 270 ml 2 molarer Salzsäure gerührt, abgesaugt und zweimal mit Wasser und einmal mit wenig Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether / Essigsäureethylester 8:1). Man erhält 25,3 g (84 mmol / 28 %) eines farblosen Feststoffs (Schmelzpunkt 76 °C).



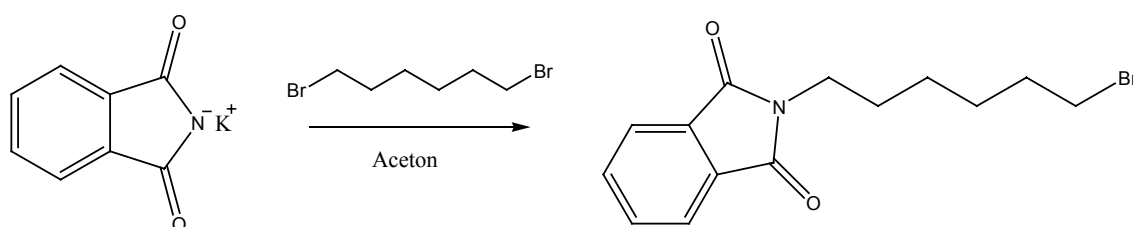
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz / CDCl_3), δ [ppm]: 7.41 (m, 4H, H-11 + H-14), 6.88 (m, 4H, H-10 + H-15), 4.36 (m, 1H, H-2), 3.32 (bs, 1 H, OH), 1.1-1.8 (m, 13H, H-1 + H-3 – H-7), 0.87 (t, 3H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz / CDCl_3), δ [ppm]: 157.4 (1C, C-9), 154.6 (1C, C-16), 133.8 + 133.2 (2C, C-12 + C-13), 127.9 + 127.7 (4C, C-11 + C14), 116.2 + 115.6 (4C, C-10 + C-15), 68.5 (1C, C-2), 36.5 (1C, C-3), 31.8 (1C, C-6), 29.3 (1C, C-5), 25.6 (1C, C-4), 22.6 (1C, C-7), 19.8 (1C, C-1), 14.1 (1C, C-8)

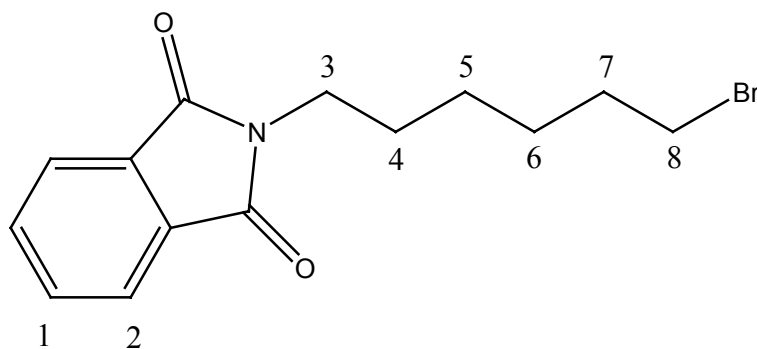
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3430	ν (O-H)
3032	ν (C-H) _{arom.}
2961, 2929, 2851	ν (C-H) _{aliph.}
1609	ν (C-C) _{arom.}
819	δ (C-H) _{arom., oop}
1497, 1240, 1176	

Synthese von *N*-(6-Bromhexyl)phthalimid



Eine Lösung von 28,4 ml (44,8 g / 183 mmol) 1,6-Dibromhexan in 300 ml Aceton wird unter Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden in 4 Portionen im Zeitraum von 4 h 17,0 g (91,6 mmol) Phthalimid Kaliumsalz gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether / Essigsäureethylester 8:1). Man erhält 19,7 g (63,3 mmol / 69 %) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 60 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.77 (m, 2H, H-1), 7.70 (m, 2H, H-2), 3.66 (t, 2H, H-3), 3.37 (t, 2H, H-8), 1.2-1.9 (m, 8H, H-4 – H-7)

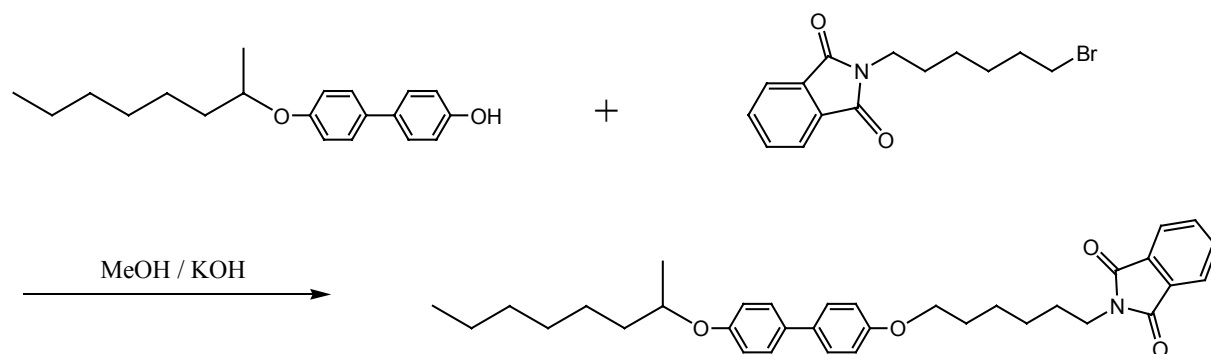
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2936, 2862 ν (C-H)

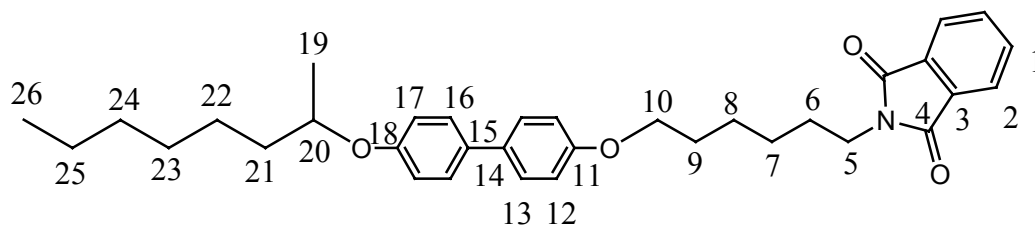
1706 ν (C=O)

1394, 1049, 891

Synthese von (\pm)-*N*-{6-[4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexyl}phthalimid



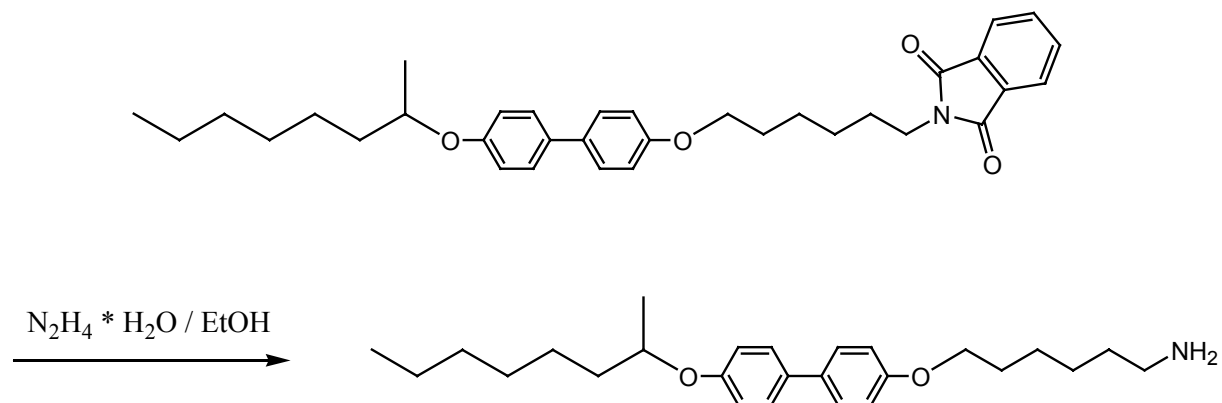
Ein Gemisch aus 14,05 g (45 mmol) *N*-(6-Bromohexyl)phthalimid, 13,57 g (45 mmol) (\pm)-4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-ol, 2,70 g (48 mmol) Kaliumhydroxid, einer Spatelspitze Kaliumiodid und 100 ml Methanol wird unter Stickstoff-Atmosphäre auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dem Erhitzen entsteht eine klare Lösung, die 4 Tage unter Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Abkühlen auf 4 °C fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man 10,33 g (19,5 mmol / 43 %) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 64 °C.



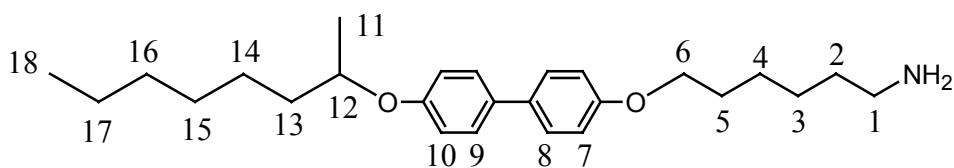
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.83 (m, 4H, H-1 + H-2), 7.46 (d, 4H, H-13 + H-16), 6.91 (d, 4H, H-12 + H-17), 4.41 (m, 1H, H-20), 3.92 (t, 2H, H-10), 3.56 (t, 2H, H-5), 1.1-1.8 (m, 21H, H-6 – H-9, H-19, H-21 – H-25), 0.81 (t, 3H, H-26)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 50,3 MHz), δ [ppm]: 167.9 (2C, C-4), 157.6 + 156.8 (2C, C-11 + C-18), 134.3 (2C, C-1), 132.1 + 132.0 (2C, C-14 + C-15), 131.5 (2C, C-3), 127.1 + 127.0 (4C, C13 + C-16), 122.9 (2C, C-2), 115.8 + 114.7 (2C, C-12 + C-17), 72.9 (1C, C-20), 67.3 (1C, C-10), 37.3 (1C, C-5), 35.8 (1C, C-21), 31.2 + 28.6 + 28.4 + 27.7 + 25.9 + 25.1 + 24.8 + 21.9 (8C, C-6 – C-9 + C-22 – C-25), 19.5 (1C, C-19), 13.8 (1C, C-26)

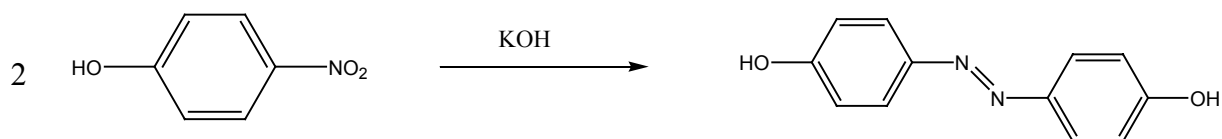
Synthese von (\pm)-6-[4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexylamin



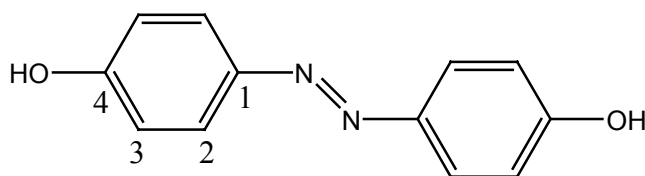
Zu einer Lösung von 10,19 g (19,2 mmol) (\pm)-*N*-{6-[4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexyl}phthalimid in 100 ml Ethanol werden 1,0 ml (1,03 g / 20,6 mmol) Hydrazinhydrat gegeben. Die Lösung wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von 10 ml konzentrierter Salzsäure wird erneut für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen des Gemisches auf 4 °C fällt ein farbloser Niederschlag aus, der absaugt, für 30 min mit 1 n Natronlauge gerührt, erneut abgesaugt und zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen wird. Anschließend wird der Niederschlag mit 200 ml Chloroform und etwa 5 g Natriumsulfat versetzt. Das Gemisch wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 4,53 g (11,3 mmol / 59 %) eines farblosen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.43 (m, 4H, H-8 + H-9), 6.91 (m, 4H, H-7 + H-10), 4.35 (m, 1H, H-12), 3.96 (t, 2H, H-6), 2.71 (t, 2H, H-1), 1.2-2.2 (m + bs, 23H, H-2 – H-5, H-11, H-13 – H-17, NH_2), 0.87 (t, 3H, H-18)

Synthese von 4,4'-Dihydroxyazobenzol

400 g (7,2 mol) Kaliumhydroxid werden in 140 ml Wasser gelöst. Dazu werden 80 g (0,6 mol) *p*-Nitrophenol gegeben. Unter Rühren wird langsam auf 90 °C erhitzt. Das Gemisch wird bei 90 °C gerührt bis es homogen ist. Dann wird sehr langsam auf 180 °C erhitzt. Die Farbe des Gemisches ändert sich dabei von gelb über rot nach violett. Anschließend wird 3 h bei 180-190 °C gerührt. Danach wird das Gemisch auf 3 l Wasser gegossen und mit etwa 600 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Dabei fällt ein brauner Niederschlag aus, der nach dem Abkühlen absaugt und viermal mit 100 ml Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit 1 l Diethylether in einer Soxhlet-Apparatur für 3 Tage extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether / Essigsäureethylester 2:1). Man erhält 25,0 g (117 mmol / 39 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 224 °C.



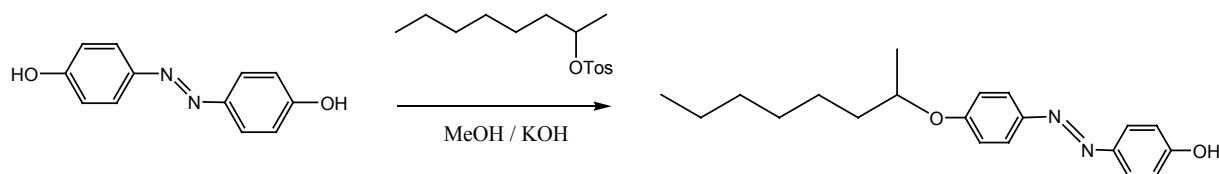
$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.78 (d, 4H, H-2), 6.93 (d, 4H, H-3), 5.07 (bs, 2H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH- d_4 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 161.1 (2C, C-4), 147.5 (2C, C-1), 125.3 (2C, C-2), 116.6 (2C, C-3)

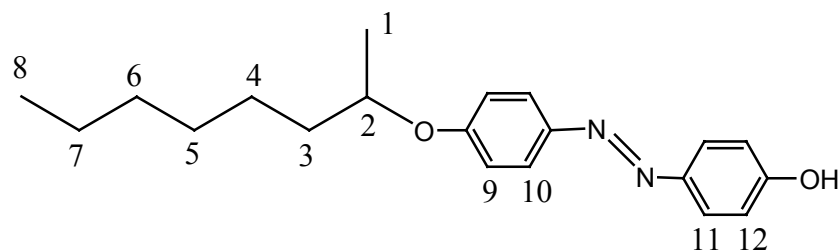
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3300	ν (O-H)
1578	ν (C-C) _{arom.}
833	δ (C-H) _{arom., oop}
1473, 1256, 1209, 1151	

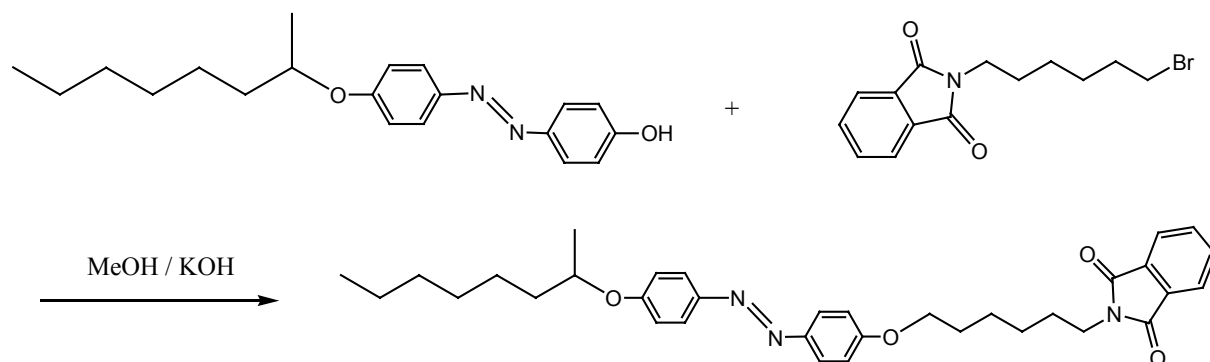
Synthese von (\pm)-4-[4-(1-Methylheptyloxy)phenylazo]phenol



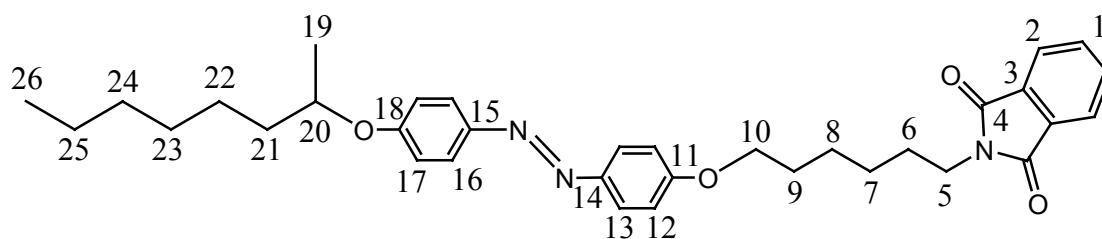
Eine Lösung von 5,95 g (106 mmol) Kaliumhydroxid und 22,68 g (106 mmol) 4,4'-Dihydroxyazobenzol in 450 ml Methanol wird unter Stickstoff-Atmosphäre auf Rückflusstemperatur erhitzt. Dazu wird im Laufe von 4 h portionsweise eine Lösung von 33,77 g (106 mmol / \sim 90 % Reinheit) (\pm)-Toluol-4-sulfonsäure-2-octylester in 50 ml Methanol gegeben. Anschließend wird für weitere 36 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 250 ml 0,1 n Salzsäure für 30 min gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt, mit zweimal 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether / Essigester 2:1). Man erhält 7,37 g (22,6 mmol / 21 %) eines gelben Öls.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.82 (m, 4H, H-10 + H-11), 6.92 (m, 4 H, H-9 + H-12), 5.39 (bs, 1H, OH), 4.42 (m, 1H, H-2), 1.2-1.8 (m, 13H, H-1, H-3 - H-7), 0.86 (t, 3H, H-8)

Synthese von (\pm)-*N*-(6-{4-[4-(1-Methylheptyloxy)phenylazo]phenoxy}hexyl)phthalimid


4,08 g (12,5 mmol) (\pm)-4-[4-(1-Methylheptyloxy)phenylazo]phenol, 3,87 g (12,5 mmol) *N*-(6-Bromohexyl)phthalimid, 0,79 g (14,1 mmol) Kaliumhydroxid und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 50 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 4 °C wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in 50 ml Diethylether aufgenommen, wobei ein farbloser Feststoff zurückbleibt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit 30 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und anschließend auf 4 °C abgekühlt. Der entstehende Niederschlag wird erneut abgesaugt und getrocknet. Man erhält 1,91 g (3,4 mmol / 28 %) eines gelben Feststoffs vom Schmelzpunkt 63 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.81 (m, 6H, H-1, H-13, H-16), 7.70 (m, 2H, H-2), 6.94 (m, 4H, H-12 + H-17), 4.42 (m, 1H, H-20), 4.00 (t, 2H, H-10), 3.69 (t, 2H, H-5), 1.2–1.9 (m, 21H, H-6 – H-9, H-19, H-21 – H-25), 0.86 (t, 3H, H-26)

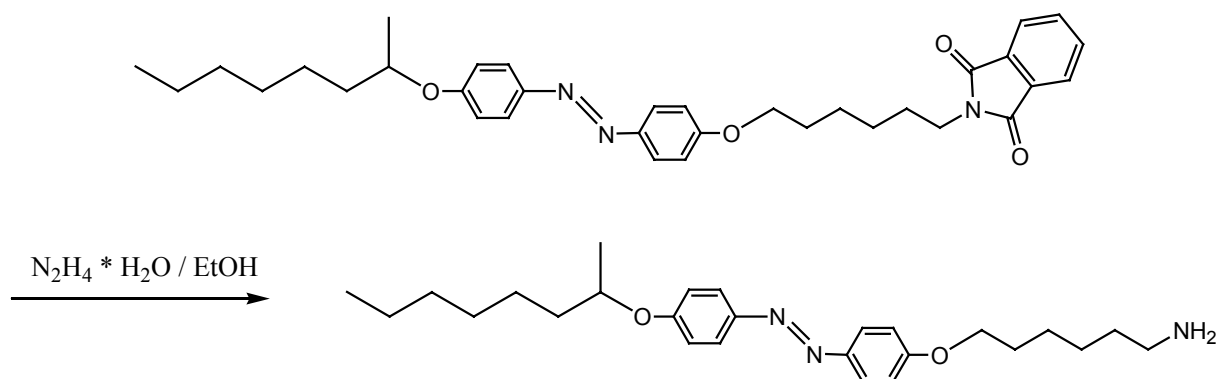
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 168.4 (1C, C-4), 161.4 + 160.1 (2C, C-11 + C-18), 146.9 + 146.7 (2C, C-14 + C-15), 133.9 (2C, C-1), 132.2 (2C, C-3), 124.4 (2C, C-2), 124.4 + 124.3 + 123.2 (6C, C-2, C-13, C-16), 115.8 + 114.7 (4C, C-12 + C-17), 74.2 (1C, C-20), 68.1

(1C, C-10), 37.9 (1C, C-5), 36.4 + 31.8 + 29.3 + 29.1 + 28.5 + 26.6 + 25.7 + 25.5 + 22.6 (9 C, C-6 – C-9, C-21 – C-25), 19.7 (1C, C-19), 14.1 (1C, C-26)

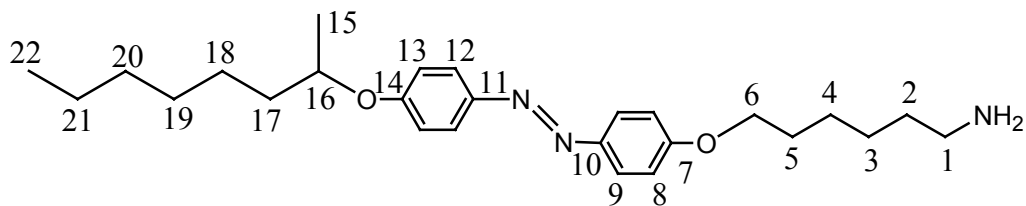
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2927, 2854	ν (C-H) _{aliph.}
1710	ν (C=O)
1598	ν (C-C) _{arom.}
840	δ (C-H) _{arom., oop}
1579, 1497, 1397, 1239, 1147	

Synthese von (\pm)-6-{4-[4-(1-Methylheptyloxy)phenylazo]phenoxy}hexylamin



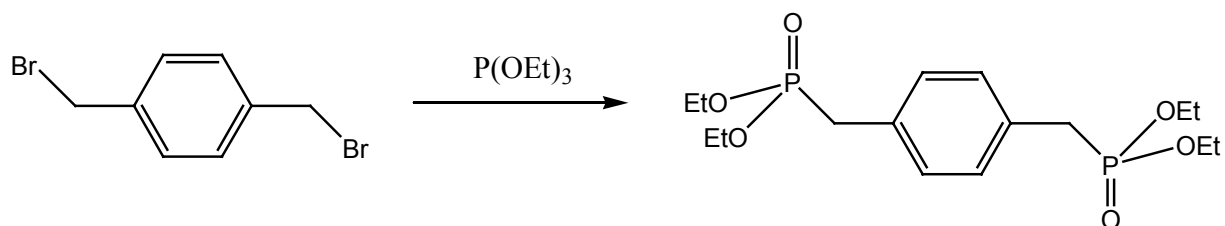
1,88 g (3,38 mmol) (\pm)-*N*-(6-{4-[4-(1-Methylheptyloxy)phenylazo]phenoxy}hexyl)-phthalimid werden in 30 ml Ethanol gelöst. Nach dem Erhitzen auf Rückflusstemperatur werden 0,18 ml (0,19 g / 3,72 mmol) Hydrazinhydrat zugegeben. Die Lösung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 2 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Es wird für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und viermal mit 30 ml Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand des Filtrats wird 1 h mit 1 n Natronlauge gerührt, abgesaugt, dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag in 50 ml Chloroform gelöst und nach Zugabe von etwa 5 g Natriumsulfat für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Man erhält 0,94 g (2,21 mmol / 65 %) eines orangefarbenen Feststoffs.



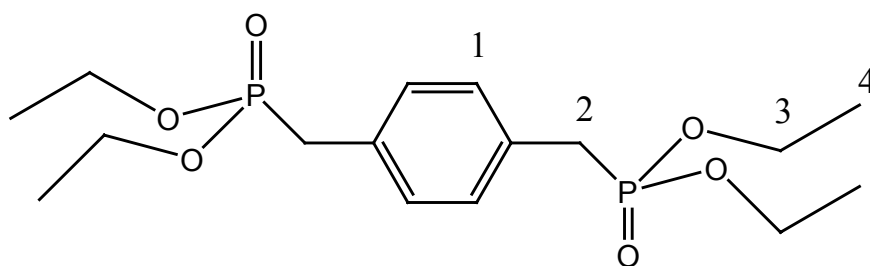
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.83 (m, 4H, H-9 + H-12), 6.83 (m, 4H, H-8 + H-13), 4.42 (m, 1H, H-16), 4.00 (t, 2H, H-6), 2.70 (t, 2H, H-1), 1.2-1.9 (m, 23H, H-2 – H-5, H-15, H-17- H-21, NH_2), 0.86 (t, 3H, H-22)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 161.1 + 160.4 (2C, C-7 + C-14), 147.0 + 146.8 (2C, C-10 + C-11) 124.33 + 124.29 (4C, C-9 + C-12), 115.8 + 114.7 (4C, C-8 + C-13), 74.2 (1C, C-16), 68.2 (1C, C-6), 42.0 (1C, C-1), 36.4 + 31.8 + 29.3 + 29.2 + 26.7 + 25.9 + 25.5 + 22.6 (9C, C-2 – C-5, C-17 – C-21), 19.7 (1C, C-15), 14.1 (1C, C-22)

Synthese von *p*-Xyloldiphosphonsäuretetraethylester



52,8 g (0,2 mol) α,α' -Dibrom-*p*-xylol und 70,0 ml (66,5 g / 0,4 mol) Triethylphosphit werden zusammen für 6 h auf 160 °C erhitzt. Dabei entsteht ab einer Temperatur von 140 °C eine homogene Flüssigkeit. Das sich bildende Bromethan wird während der Reaktion abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf etwa 30 °C werden 80 ml eines Petrolether/Diethylether-Gemisches (1:1) zugegeben. Dabei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wird das Produkt mit dreimal 60 ml Petrolether/Diethylether (1:1) gewaschen und getrocknet. Man erhält 74,6 g (197 mmol / 98,5 %) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 72 °C.



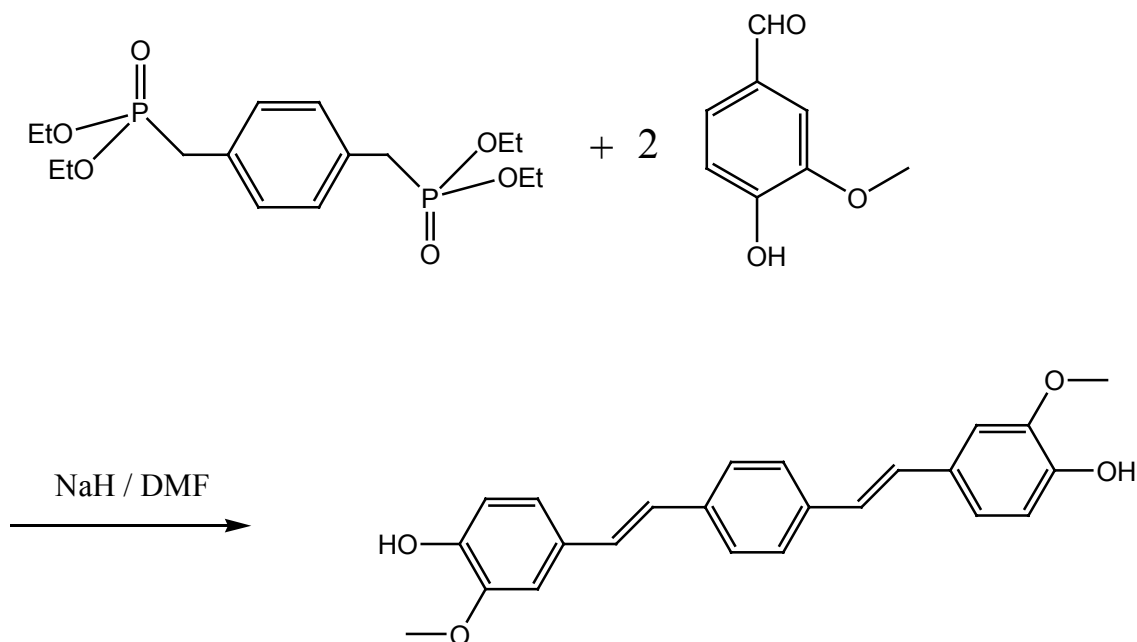
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.21 (s, 4H, H-1), 3.95 (dq, 8H, H-3), 3.08 (d, 4H, H-2, $J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 20,5$ Hz), 1.19 (t, 12H, H-4)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

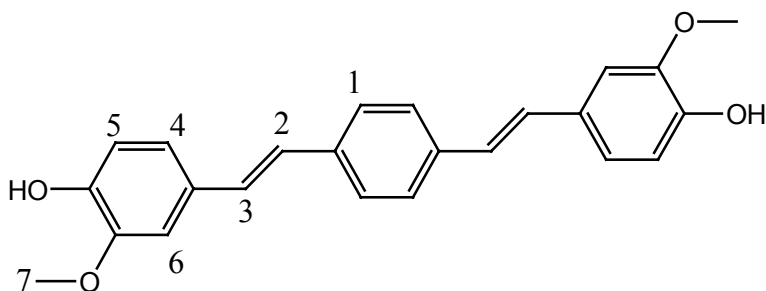
2982 (C-H)_{aliph.}

1514, 1240, 1025, 957, 863, 801

Synthese von 1,4-{Bis-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)]vinyl}benzol

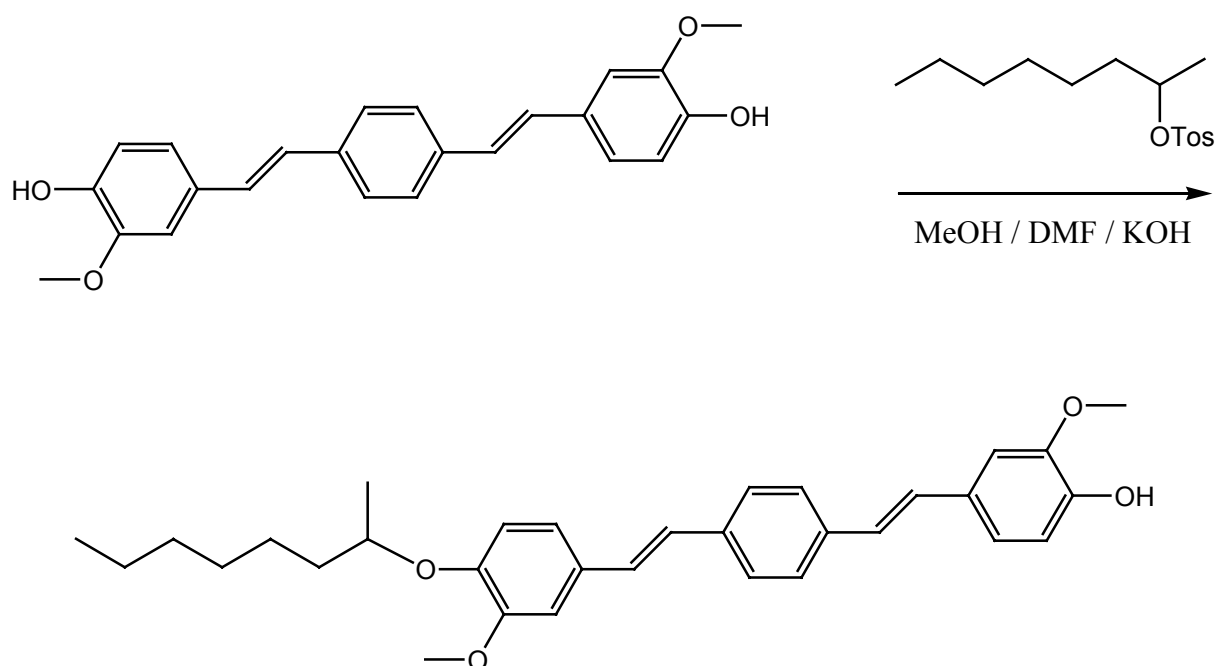


4,50 g (11,9 mmol) *p*-Xyloldiphosphonsäuretetraethylester werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 30 ml wasserfreiem DMF gelöst. 1,50 g (62,5 mmol) Natriumhydrid werden zugegeben. Dabei färbt sich das zuvor farblose Gemisch rot. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung (etwa 30 min) wird das Gemisch auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 4,06 g (26,7 mmol) Vanillin in 75 ml wasserfreiem DMF mit einer Spritze zugegeben, wobei sich die Farbe des Gemisches nach orangegelb ändert. Das Gemisch wird 3 h bei 0 °C gerührt und anschließend mit 30 ml Wasser gequench. Nach dem Ansäuern mit 1 n Salzsäure wird der Niederschlag abgesaugt und dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen. Zur Reinigung wird das Produkt aus DMF umkristallisiert. Man erhält 1,89 g (5,1 mmol / 42 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 281-283 °C.

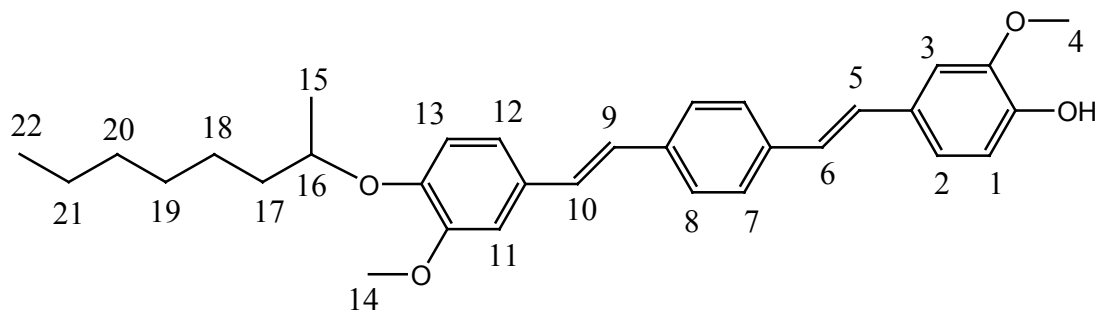


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 / 400 MHz), δ [ppm]: 9.16 (s, 2H, OH), 7.52 (s, 4H, H-1), 7.19 (d, 2H, H-6, $J_4 = 1.2$ Hz), 7.14 + 7.05 (2d, 4H, H-2 + H-3, $J_2 = J_3 = 14.0$ Hz), 6.98 (dd, 2H, H-4, $J_6 = 1.2$ Hz, $J_5 = 7.8$ Hz), 6.76 (d, 2H, H-5, $J_4 = 7.8$ Hz), 3.82 (s, 6H, H-7)

Synthese von (\pm)-2-Methoxy-4-[2-(4-{2-[3-methoxy-4-(1-methylheptyloxy)phenyl]vinyl}phenyl)vinyl]phenol

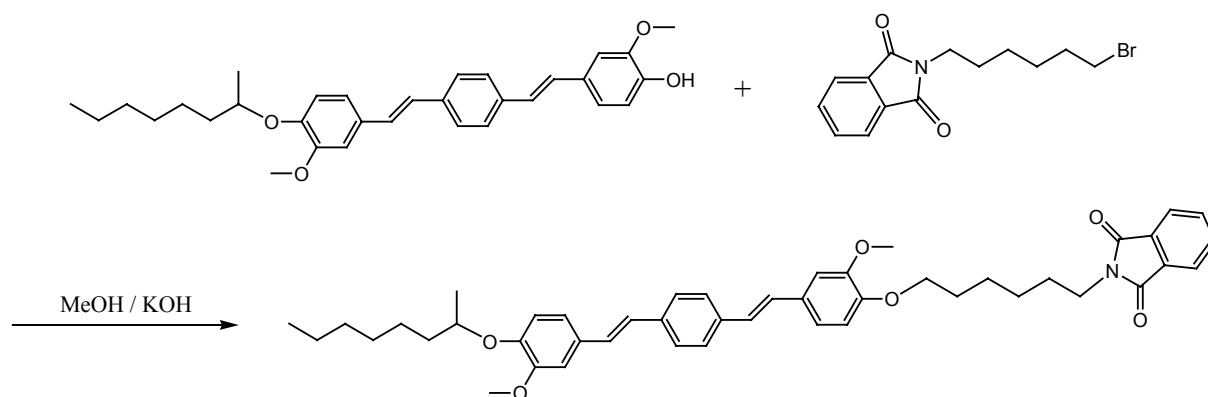


17,13 g (45,8 mmol) 1,4-{Bis-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)]vinyl}benzol und 2,61 g (46,5 mmol) Kaliumhydroxid werden unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Gemisch aus 480 ml DMF und 130 ml Methanol gelöst. Nach dem Erhitzen auf 65 °C werden 14,58 g (45,8 mmol, ~ 90 % Reinheit) (\pm)-Toluol-4-sulfonsäure-2-octylester in 30 ml DMF zugegeben. Die Lösung wird für 3 Tage bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit 500 ml Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 gestellt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 50 ml Wasser und einmal mit 100 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether / Essigsäureethylester 4:1). Man erhält 5,51 g (11,3 mmol / 25 %) eines gelben Feststoffs.

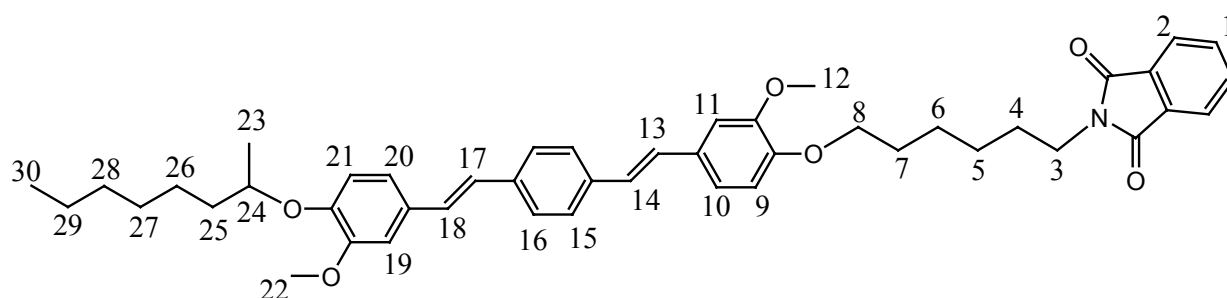


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.54 (s, 4H, H-7 + H-8), 6.7-7.3 (m, 10H, H-1 – H-3, H-5 + H-6, H-9 - H-13), 4.35 (m, 1H, H-16), 3.81 + 3.83 (2s, 6H, H-4 + H-14), 1.2-1.7 (m, 13H, H-15, H-17 – H-21), 0.83 (t, 3H, H-22)

Synthese von (\pm)-*N*-(6-{2-Methoxy-4-[2-(4-{2-[3-methoxy-4-(1-methylheptyloxy)phenyl]-vinyl}phenyl)vinyl]phenoxy}hexyl)phthalimid

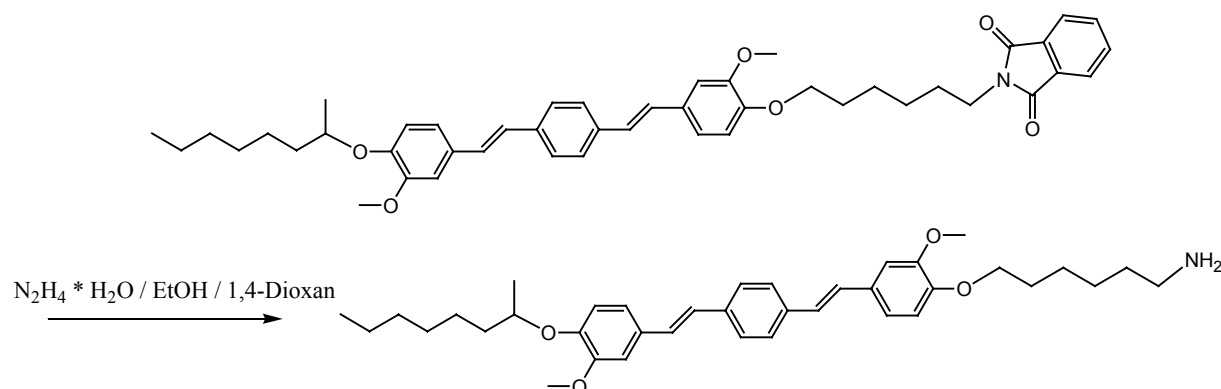


5,50 g (11,3 mmol) (\pm)-2-Methoxy-4-[2-(4-{2-[3-methoxy-4-(1-methylheptyloxy)phenyl]-vinyl}phenyl)vinyl]phenol, 4,22 g (13,6 mmol) *N*-(6-Bromhexyl)phthalimid, 1,89 g (13,7 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 90 ml Isopropylmethylketon gegeben. Das Gemisch wird für 4 Tage bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 4 °C wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Isopropylmethylketon gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag 90 min in 1n Salzsäure gerührt, erneut abgesaugt und mit dreimal 30 ml Methanol gewaschen. Man erhält 4,21 g (5.9 mmol / 52 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 140 °C.

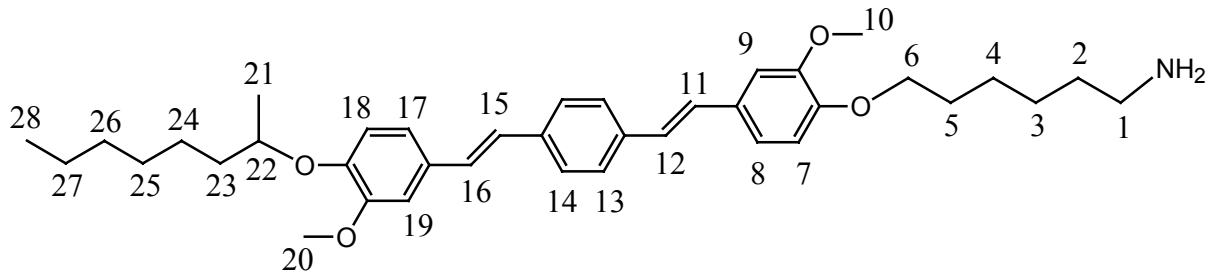


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.85 (m, 4H, H-1 + H-2), 7.56 (m, 4H, H-15 + H-16), 6.91-7.23 (m, 10H, H-9 – H-11, H-13 + H-14, H-17 – H-21), 4.41 (m, 1H, H-24), 3.94 (t, 2H, H-8), 3.81 (s, 6 H, H-12 + H-22), 3.58 (t, 2H, H-3), 1.2 – 1.7 (m, 21H, H-4 – H-7, H-23, H-25 – H-29), 0.85 (t, 3H, H-30)

Synthese von (\pm)-6-{2-Methoxy-4-[2-(4-{2-[3-methoxy-4-(1-methylheptyloxy)phenyl]vinyl}phenyl)vinyl]phenoxy}hexylamin



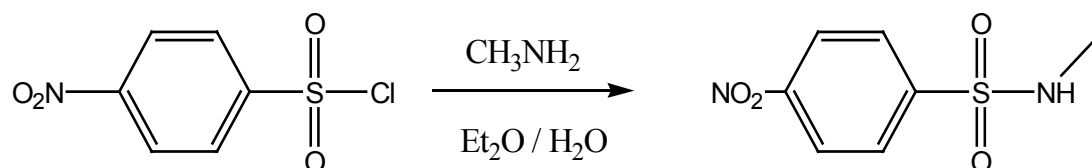
4,12 g (8,83 mmol) (\pm)-*N*-(6-{2-Methoxy-4-[2-(4-{2-[3-methoxy-4-(1-methylheptyloxy)phenyl]vinyl}phenyl)vinyl]phenoxy}hexyl)phthalimid werden in einem Gemisch von 175 ml 1,4-Dioxan und 145 ml Ethanol auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden 1,4 ml (1,44 g / 28,8 mmol) Hydrazinhydrat zugegeben. Das Gemisch wird bei 80 °C für 16 h gerührt. Danach werden 15 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und es wird für eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und für 30 min mit 300 ml 1 n Natronlauge gerührt. Der Niederschlag wird erneut abgesaugt, mit dreimal 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag für 8 h in einer Soxhlet-Apparatur mit 200 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2,75 g (4,69 mmol / 53 %) eines gelben Feststoffs.



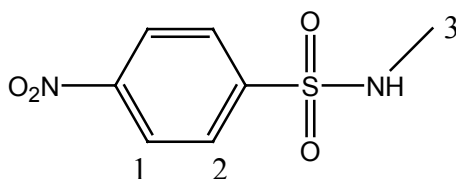
¹H-NMR (DMF-d₇ / 200 MHz), δ [ppm]: 7.55 (m, 4H, H-13 + H-14), 6.93-7.31 (m, 10H, H-7 – H-9, H-11 + H-12, H-15 – H-19), 4.40 (m, 1H, H-22), 3.97 (t, 2H, H-6), 3.83 + 3.84 (2s, 6H, H-10 + H-20), 2.55 (2H, NH₂), 1.19 – 1.73 (m, 21H, H-2 – H-5, H-21, H-23 – H-27), 0.84 (t, 3H, H-28), Signal von H-1 wahrscheinlich durch DMF-Lösungsmittelsignal überdeckt

Massenspektrum (m/z) : 586.2 (M⁺)

Synthese von *N*-Methyl-4-nitrobenzolsulfonsäureamid

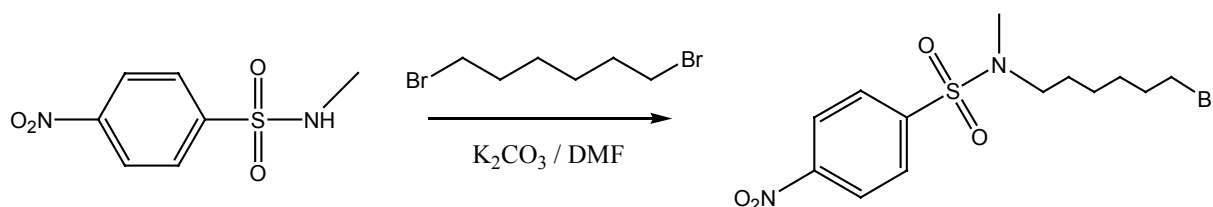


25,0 g (0,113 mol) 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid werden in 500 ml Diethylether gelöst. Anschließend werden 25 ml (0,290 mol) Methylamin (40%ig in Wasser) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 500 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wird zweimal mit 2 n Salzsäure und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Als Ausbeute erhält man 23,7 g (0,110 mol / 97 %) eines gelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 109 °C.



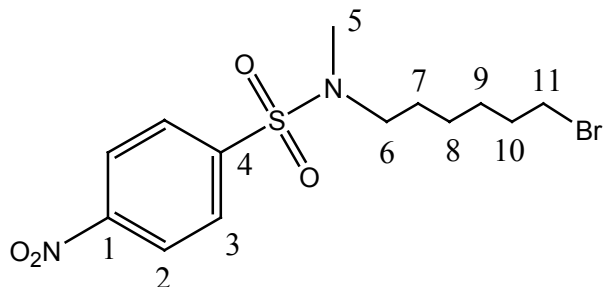
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 8.36 (dd, 2H, H-1), 8,04 (dd, 2H, H-2), 4,64 (d, 1H, NH), 2.71 (d, 3H, H-3)

Synthese von *N*-(6-Bromhexyl)-*N*-methyl-4-nitrobenzolsulfonsäureamid



20 g (92,5 mmol) *N*-Methyl-4-nitrobenzolsulfonsäureamid, 180,5 g (740 mmol) 1,6-Dibromhexan, 51,1 g (370,0 mmol) Kaliumcarbonat und 300 ml wasserfreies DMF werden unter Stickstoff-Atmosphäre zusammengegeben und für 20 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Kaliumcarbonat abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. (Laufmittel: Petrolether /

Essigsäureethylester 8:1). Das restliche 1,6-Dibromhexan wird durch Umkristallisation aus einem Heptan-Chloroform-Gemisch entfernt. Man erhält 9,63 g (25,4 mmol / 28 %) leicht gelbliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 62 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 8.35 (d, 2H, H-2), 7.95 (d, 2H, H-3), 3.39 (t, 2H, H-11), 3.04 (t, 2H, H-6), 2.76 (s, 3H, H-5), 1.89 - 1.80 (m, 2H, H-7), 1.21 - 1.65 (m, 6H, H-8 – H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 150,0 (1C, C-1), 143,8 (1C, C-4), 128,4 (1C, C-2), 124,3 (1C, C-3), 50,0 (1C, C-11), 34,5 (1C, C-6), 33,7 (1C, C-5), 32,5, 27,6, 27,4, 25,5 (4C, C-7 – C-10)

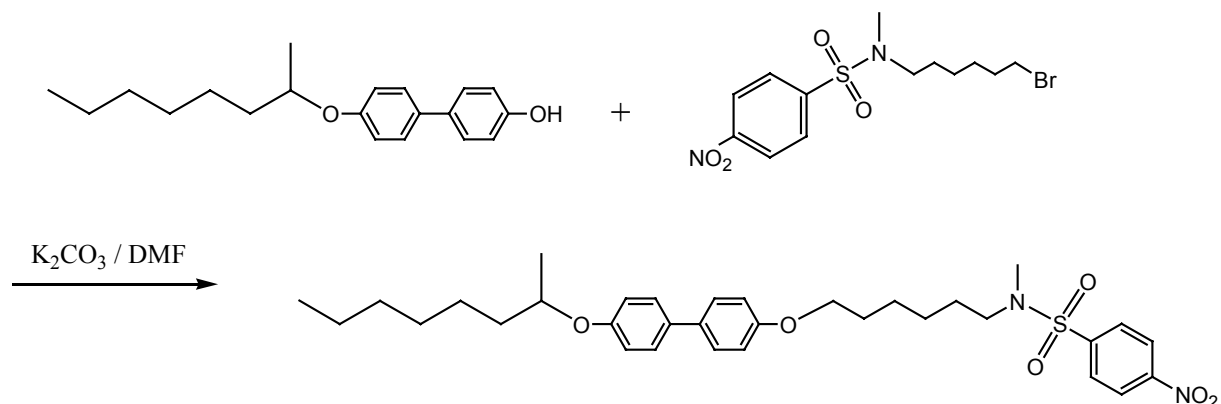
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2939, 2865 ν (C-H)_{aliph.}

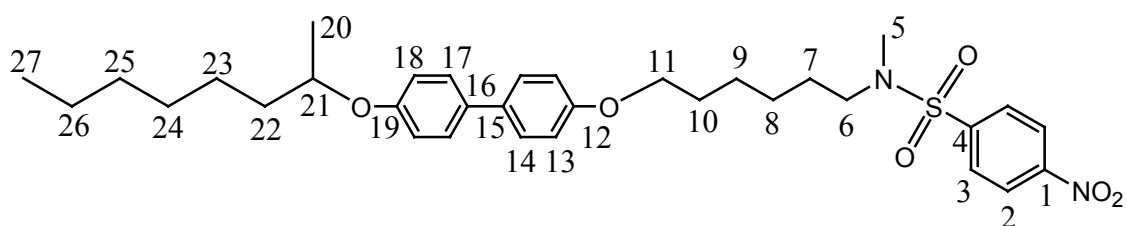
1530 ν (NO₂)

1341, 1308, 1159, 948, 862, 753, 738

Synthese von (\pm)-*N*-Methyl-*N*-{6-[4'-(1-methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexyl}-4-nitrobenzolsulfonsäureamid



9,4 g (24,8 mmol) *N*-(6-Bromohexyl)-*N*-methyl-4-nitrobenzolsulfonsäureamid, 7,4 g (24,8 mmol) (\pm)-4'-(1-Methylheptyloxy)biphenyl-4-ol und 13,7 g (99,2 mmol) Kaliumcarbonat werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 190 ml Dimethylformamid gelöst und für 20 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 800 ml Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird nach kurzem Rühren abgesaugt. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt durch Umkristallisieren aus einem Methanol-Dichlormethan-Gemisch gereinigt. Man erhält 8,86 g (15,6 mmol / 63 %) eines gelblichen Niederschlags mit einem Schmelzpunkt von 84 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 8.35 (d, 2H, H-2), 7.95 (d, 2H, H-3), 7.44 (m, 4H, H-14 + H-17), 6.91 (d, 4H, H-13, H-18), 4.35 (m, 1H, H-21), 3.97 (t, 2H, H-11), 3.06 (t, 2H, H-6), 2.77 (s, 3H, H-5), 1,3-1,9 (m, 21H, H-7 – H-10, H-20, H-22 - H-26), 0,86 (t, 3H, H-27)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 158.1 + 157.4 (2C, C-12 + C-19), 150.0 (1C, C-1), 143.8 (1C, C-4), 133.5 + 133.1 (2C, C-15 + C-16), 128.4 (2C, C-3), 127.7 (4C, C-14 + C-17), 124.3 (2C, C-2), 116.1 + 114.7 (4C, C-13 + C-18), 74.0 (1C, C-21), 67.7 (1C, C-11), 50.1

(1C, C-6), 36.5 + 34.5 + 31.8 + 29.3 + 29.1 + 27.5 + 26.2 + 25.7 + 25.6 + 22.6 (10C, C-5, C-7 – C-10, C-22 – C-26), 19.8 (1C, C-20), 14.1 (1C, C-27)

Massenspektrum (m/z): 597,0 (M^+)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

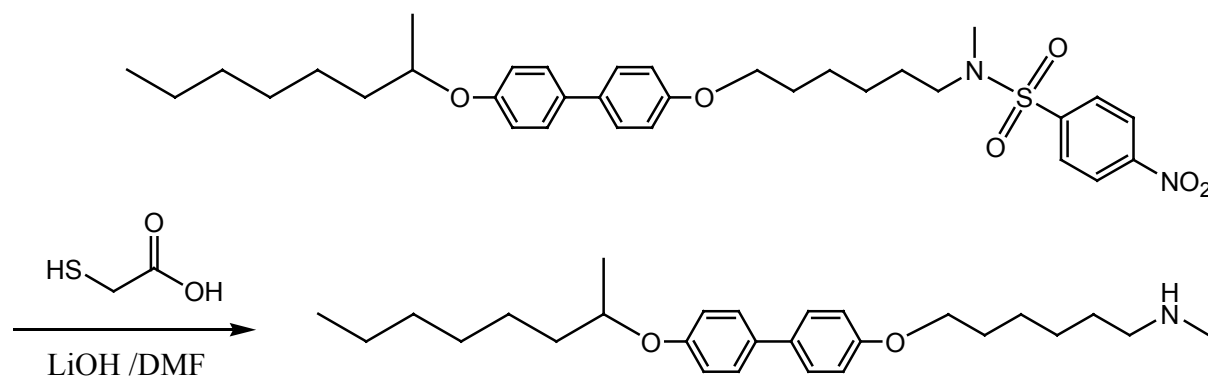
2936, 2857 ν (C-H)_{aliph.}

1609 ν (C-C)_{arom.}

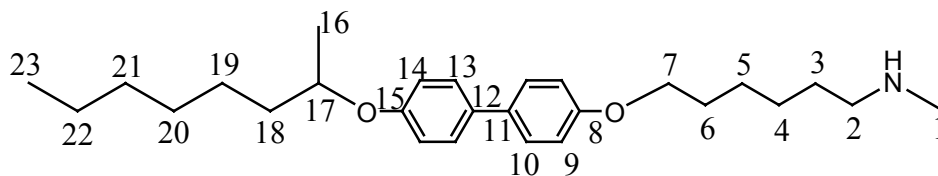
1531 ν (NO₂)

1498, 1344, 1239, 1153, 823, 749, 697

Synthese von (\pm)-Methyl-{6-[4'-(1-methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexyl}amin



4,00 g (7,00 mmol) (\pm)-*N*-Methyl-*N*-{6-[4'-(1-methylheptyloxy)biphenyl-4-yloxy]hexyl}-4-nitrobenzolsulfonsäureamid, 6,45 g (70 mmol) Mercaptoessigsäure, 3,35 g (140 mmol) Lithiumhydroxid und 140 ml wasserfreies DMF werden zusammengegeben und 3 Stunden bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 420 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben und dreimal mit 280 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1,64 g (3,99 mmol / 57 %) eines gelblichen Feststoffs.

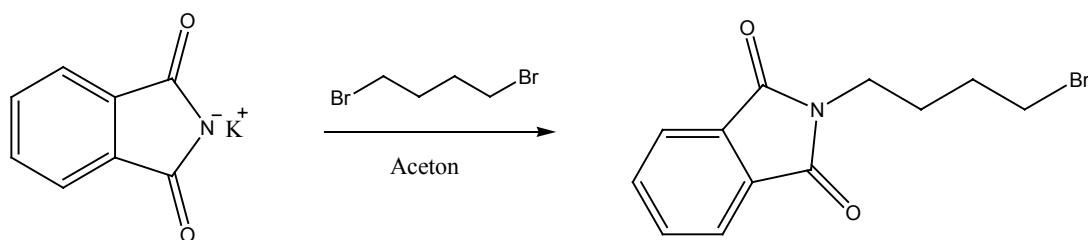


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.36-7.45 (m, 4H, H-10 + H-13), 6.85-6.92 (m, 4H, H-9 + H-14), 4.34 (m, 1H, H-17), 3.93 (m, 3H, H-7), 2.96-2.84 (m, 2H, H-2), 2.67 (d, 3H, H-1), 1.2 – 1.7 (m, 22H, H-3 – H-6, H-16, H-18 – H-22, NH), 0.85 (t, 3H, H-23)

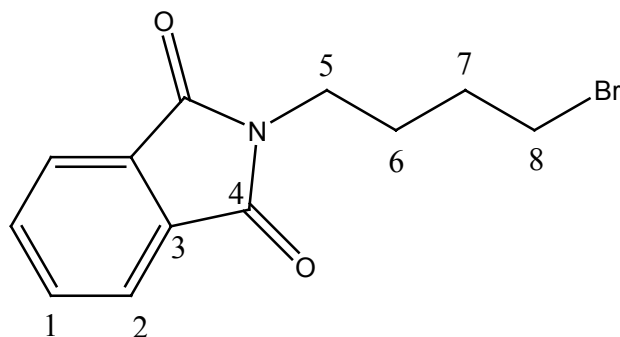
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 158.0 + 157.3 (2C, C-8 + C-15), 133.3 + 133,1 (2C, C-11 + C-12), 127.6 (4C, C-10 + C-13), 116.1 + 114.6 (2C, C-9 + C-14), 73.9 (1C, C-17), 67.7 (1C, C-7), 49.4 (1C, C-2), 36.5 + 33.7 + 31.8 + 29.2 + 28.0 + 26.8 + 26.1 + 25.8 + 25.5 + 22.6 (10C, C-1, C-3 – C-6, C18 – C-22), 19.8 (1C, C-16), 14.1 (1C, C-23)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3500	ν (N-H)
2931, 2858	ν (C-H) _{aliph.}
1606	ν (C-C) _{arom.}
1498, 1240, 1116, 844	

Synthese von *N*-(4-Brombutyl)phthalimid

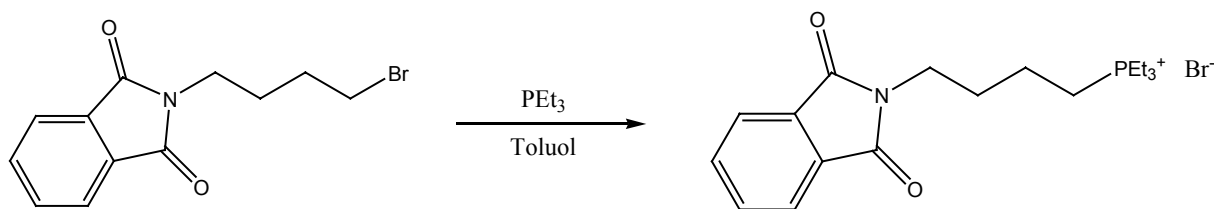
Zu einer siedenden Lösung von 43,8 ml (79,0 g / 366 mmol) 1,4-Dibrombutan in 500 ml Aceton werden im Zeitraum von 4 h portionsweise 34,0 g (183 mmol) Phthalimid-Kaliumsalz gegeben. Anschließend wird für weitere 24 h bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Kaliumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird überschüssiges 1,4-Dibrombutan im Ölpumpenvakuum abdestilliert (Kopftemperatur: 56 °C bei 0.07 mbar). Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 23,3 g (82,6 mmol / 45 %) eines farblosen Feststoffs vom Schmelzpunkt 77-78 °C.



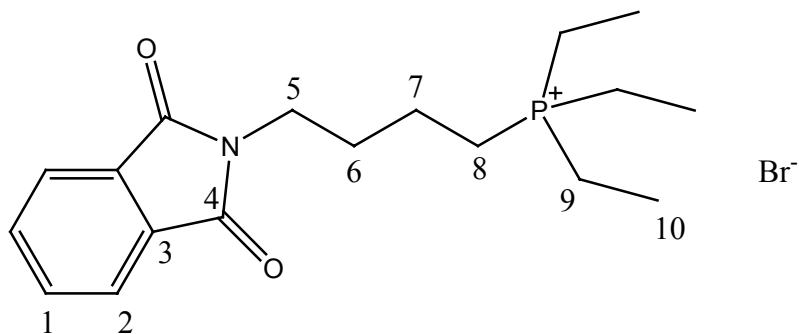
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.70 + 7.78 (2m, 4H, H-1 + H-2), 3.68 (t, 2H, H-5), 3.40 (t, 2H, H-8), 1.84 (m, 4H, H-6 + H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 168.3 (2C, C-4), 134.0 (2C, C-1), 132.0 (2C, C-3), 123.2 (2C, C-2), 37.0 (1C, C-5), 32.8 (1C, C-8), 29.8 (1C, C-7), 27.2 (1C, C-6)

Synthese von Triethyl(4-phthalimidobutyl)phosphoniumbromid



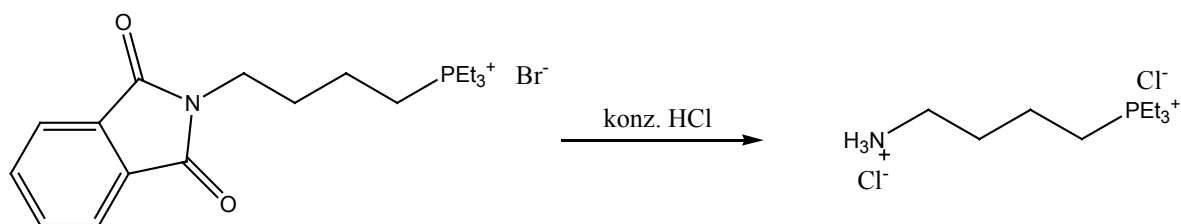
Eine Lösung aus 12,02 g (42,6 mmol) *N*-(4-Brombutyl)phthalimid in 50 ml Toluol wird unter Stickstoff-Atmosphäre auf 110 °C erwärmt. Anschließend werden 10 ml (46,8 mmol) einer 70-prozentigen Lösung von Triethylphosphin in Isopropanol mit einer Spritze zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch für weitere 3 Tage bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 4 °C wird der Niederschlag abgesaugt und dreimal mit 40 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 15,89 g (39,7 mmol / 93 %) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 226 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.87 (m, 4H, H-1 + H-2), 3.80 (t, 2H, H-5), 2.25 – 2.49 (m, 8H, H-8 + H-9), 1.92 (m, 2H, H-6), 1.68 (m, 2H, H-7), 1.31 (dt, 9H, H-10)

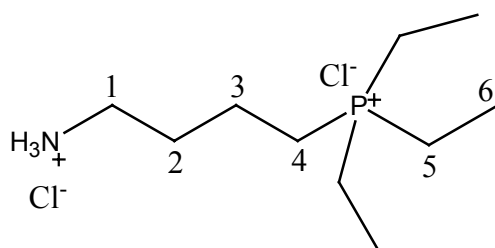
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH- d_4 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 169.9 (1C, C-4), 135.4 (2C, C-1), 133.3 (2C, C-3), 124.1 (2C, C-2), 37.4 (1C, C-5), 30.5 (d, 1C, C-6, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.3$ Hz), 19.6 (d, 1C, C-7, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.8$ Hz), 17.9 (d, 1C, C-8, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 48.2$ Hz), 12.3 (d, 3C, C-9, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 49.0$ Hz), 5.8 (d, 3C, C-10, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.6$ Hz)

Synthese von Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid Hydrochlorid



31,60 g (78,9 mmol) Triethyl(4-phthalimidobutyl)phosphoniumbromid werden in 400 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird für 7 Tage bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 4 °C wird der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird mit 200 ml Wasser verdünnt und dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel aus der wässrigen Phase im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 24,0 g eines hygroskopischen farblosen Feststoffs.

Zur Bestimmung der Gegenionen wird das Produkt in Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt. Dabei entsteht ein fast farbloser Niederschlag des Silberhalogenids, welcher durch Schütteln mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung zum größten Teil wieder in Lösung geht. Die Tatsache, dass sich ein kleiner Teil des Niederschlags nicht auflöst und dass nach dem Versetzen des Produkts mit konzentrierter Schwefelsäure eine Braunfärbung und ein charakteristischer Bromgeruch entstehen, belegt jedoch, dass ein kleiner Teil des Bromids nicht durch Chlorid verdrängt wird.

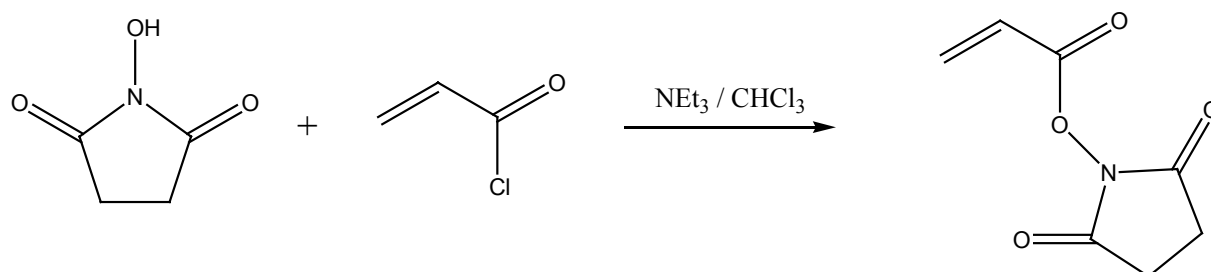


$^1\text{H-NMR}$ (D_2O / 200 MHz), δ [ppm]: 3.08 (t, 2H, H-1), 2.28 – 2.47 (m, 8H, H-4 + H-5), 1.70 – 1.98 (m, 4H, H-2 + H-3), 1.32 (dt, 9H, H-6)

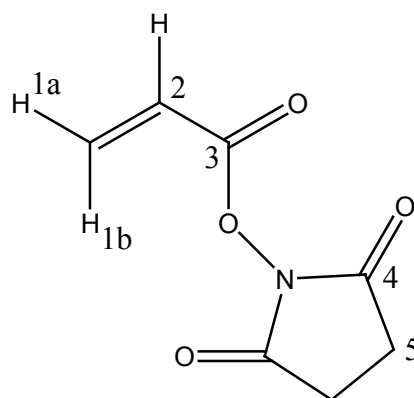
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH-d_4 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 41.1 (1C, C-1), 30.6 (d, 1C, C-2, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.1$ Hz), 20.8 (d, 1C, C-3, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz), 19.3 (d, 1C, C-4, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 49.0$ Hz), 13.5 (d, 3C, C-5, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 49.0$ Hz), 7.0 (d, 3C, C-6, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.6$ Hz)

3.3 Synthese und Polymerisation des Reaktivestermonomers

Synthese von *N*-Acryloyloxysuccinimid



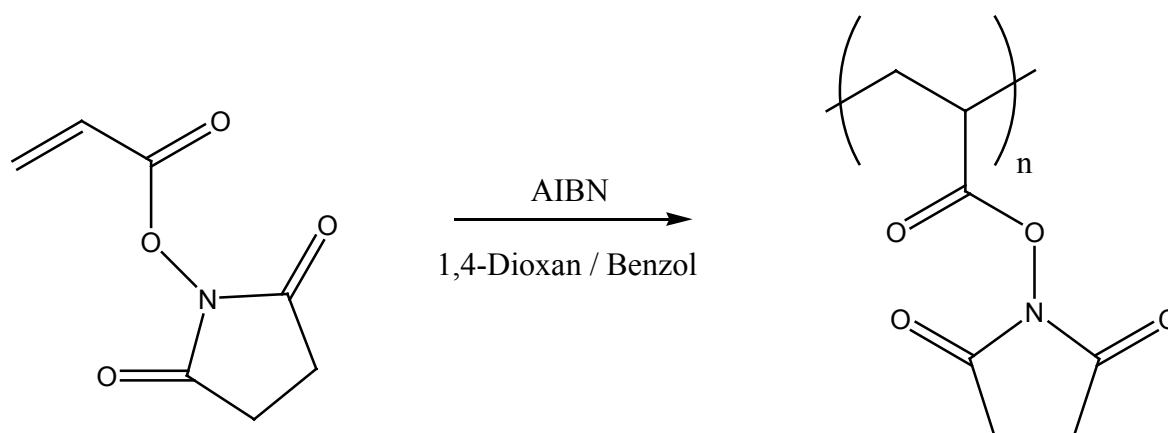
22,8 g (198 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid und 28 ml (20,44 g / 202 mmol) Triethylamin werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 100 ml Chloroform gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 0 °C wird im Zeitraum von 90 min eine Lösung von 16,5 ml (18,31 g / 202 mmol) Acryloylchlorid in 100 ml Chloroform zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei 0 °C und weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit zweimal 100 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 100 ml Chloroform gegengeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus 30 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält 19.01 g (112 mmol / 57 %) eines farblosen Feststoffs.



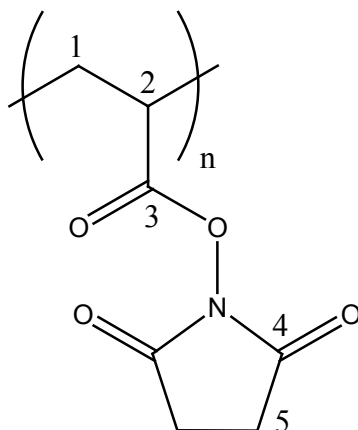
¹H-NMR (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 6.66 (dd, 1H, H-1b, $J_{1a} = 1.5$ Hz, $J_2 = 17.1$ Hz), 6.29 (dd, 1H, H-2, $J_{1a} = 10.7$ Hz, $J_{1b} = 17.1$ Hz), 6.13 (dd, 1H, H-1a, $J_{1b} = 1.5$ Hz, $J_2 = 10.7$ Hz), 2.82 (s, 4H, H-5)

^{13}C -NMR (CDCl_3 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 169.1 (2C, C-4), 161.1 (1C, C-3), 136.2 (1C, C-1), 122.9 (1C, C-2), 25.6 (2C, C-5)

Polymerisation von *N*-Acryloyloxysuccinimid



2,25 g (13,3 mmol) *N*-Acryloyloxysuccinimid werden unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Gemisch von 17 ml 1,4-Dioxan und 11 ml Benzol gelöst. Nach dem Erwärmen auf 65 °C wird eine Lösung von 14,5 mg (0,088 mmol) Azoisobutyronitril (AIBN), das zuvor zur Reinigung aus Diethylether umkristallisiert wurde, in 5 ml 1,4-Dioxan zugegeben. Anschließend wird für 24 h bei 65 °C gerührt. Nach etwa 30 min bildet sich dabei ein farblos feststoff. Das Gemisch wird dann im Vakuum auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft und zur Fällung auf 100 ml Diethylether gegeben. Nach der Zentrifugation wird das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand in 20 ml DMF gelöst. Dann wird erneut durch Gießen auf 100 ml Diethylether gefällt, zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Der Rückstand wird anschließend noch zweimal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 1,62 g (9,6 mmol Wiederholungseinheiten / 72 %) eines farblosen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 / 200 MHz), δ [ppm]: 3.11 (1H, H-2), 2.80 (4H, H-5), 2.08 (2H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 / 50,3 MHz), δ [ppm]: 169.8 (2C, C-4), 162.3 (1C, C-3), 35.7 (1C- C-2), 30.7 (1C, C-1), 25.4 (2C, C-5)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2942 ν (C-H)_{aliph.}

1732 ν (C=O)

1201

3.4 Polymeranaloge Umsetzungen

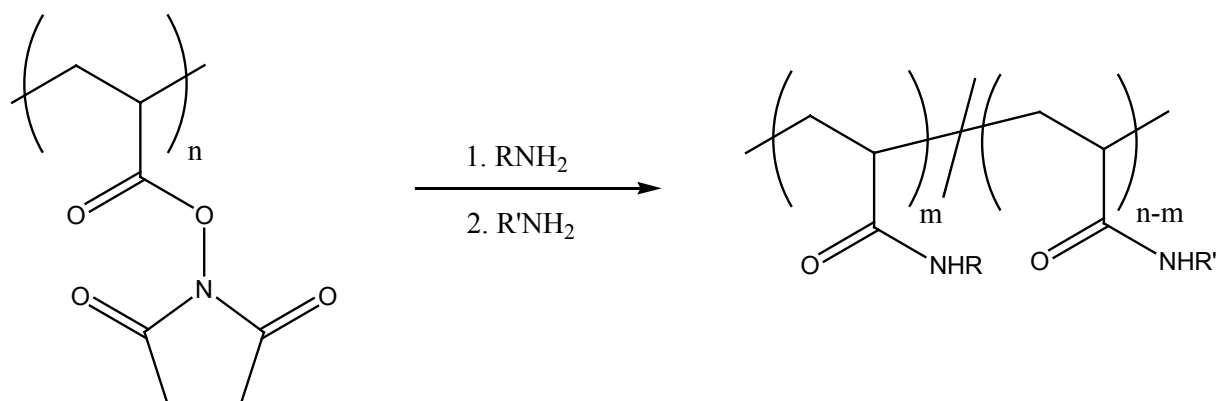
Synthese von Poly(*N*-Hexyl-*N*-Methylacrylamid) zur Bestimmung des Molekulargewichts

250 mg (1,48 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) werden in 18 ml DMF gelöst. Zu der Lösung werden 0,9 ml (680 mg / 5,94 mmol) Hexylmethylamin gegeben. Die Lösung wird 16 h bei 55 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Polymer in THF dialysiert. Nach dem Trocknen erhält man 337 mg eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃ / 200 MHz), δ[ppm]: 3.27 (N-CH₂-R), 2.89 (N-CH₃), 2.66 (CH, Hauptkette), 1.46 (CH₂, Hauptkette), 1.24 (CH₂, Seitenkette), 0.85 (CH₃, Seitenkette)

GPC (THF): M_n = 28.000 g/mol, M_w = 49.000 g/mol

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Ionomeren durch polymeranaloge Reaktionen von Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) mit primären Aminen



250 mg (1,48 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) werden in 18 ml DMF gelöst. Dazu wird die gewünschte Menge der nichtionischen Komponente gegeben. Die Lösung wird 4 – 8 h bei 50-70 °C gerührt.

a) Herstellung der kationischen Ionomere:

Bei Reaktionstemperaturen über 60 °C wird die Temperatur auf 60 °C gesenkt. Zu der Lösung wird etwa doppelt so viel Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid Hydrochlorid in 6 ml Methanol gegeben, wie restliche Reaktivestergruppen vorhanden sind. Anschließend werden 2 ml Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird 16 h bei 50-60 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 5 ml eingeeengt und das Polymer durch Gießen der Lösung auf Wasser gefällt (bei wasserlöslichen Polymeren erfolgt die Fällung mit Diethylether). Die weitere Reinigung der Polymere erfolgt durch Umfällen oder Dialyse. Bei der Verwendung von bisstilbengruppenhaltigen Aminen werden die doppelten Mengen an DMF, Methanol und Triethylamin verwendet.

b) Herstellung der anionischen Polymere:

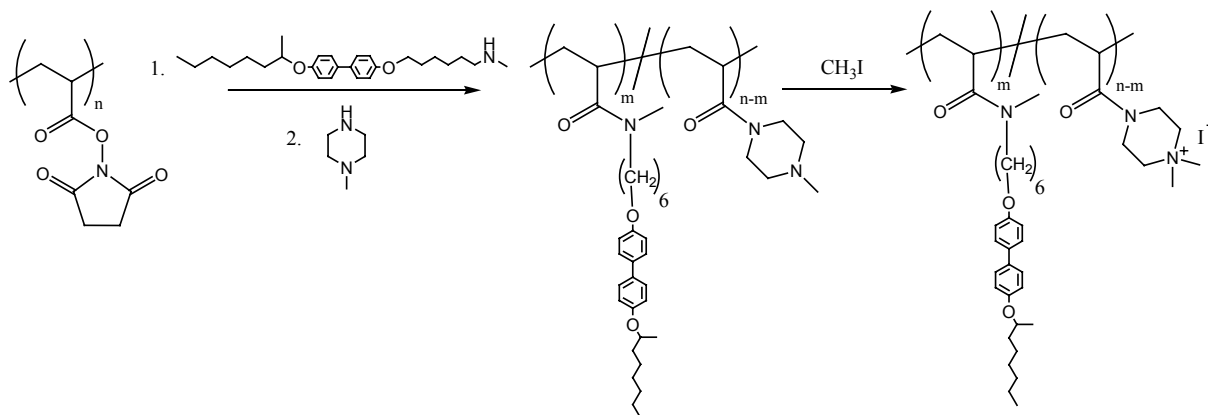
Zu der Lösung wird etwa doppelt so viel 4-Aminobuttersäuremethylester Hydrochlorid in 5 ml DMF gegeben, wie restliche Reaktivestergruppen vorhanden sind. Anschließend werden 2 ml Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird 16 h bei 50-70 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 5 ml eingeeengt und das Polymer durch Gießen der Lösung auf Methanol oder Wasser gefällt. Nach der Zentrifugation wird das Lösungsmittel abdekantiert und das Polymer getrocknet.

Zur Hydrolyse der Methylestergruppen wird das Polymer in 30 ml DMF gelöst. Dazu wird eine Lösung von 2,25 g Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird für 16 h bei 40 °C und für 1 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum auf etwa 5 ml eingeeengt und das Polymer durch Gießen der Lösung auf Wasser gefällt (bei wasserlöslichen Polymeren erfolgt die Fällung mit Diethylether). Die weitere Reinigung der Polymere erfolgt durch Umfällen oder Dialyse. Die Vollständigkeit der Hydrolyse kann durch das Verschwinden der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Esters bei etwa 1730 cm^{-1} beobachtet werden.

Tabelle der hergestellten Poly(*N*-Monoalkylacrylamide)

Polymer	Beschreibung (Nichtionische Komponente / ionische Komponente)	Anteil nichtionische Komponente [%]	Anteil ionische Komponente [%]
P1-100	Biphenyl Homopolymer	100	0
P1-90-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	90	10
P1-80-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	80	20
P1-60-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	60	40
P1-50-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	50	50
P1-40-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	40	60
P1-30-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	30	70
P1-20-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	20	80
P1-10-K	Biphenyl / Phosphoniumsalz	10	90
P1-75-A	Biphenyl / Carboxylat	75	25
P1-50-A	Biphenyl / Carboxylat	50	50
P1-25-A	Biphenyl / Carboxylat	25	75
P-2-100	Azobenzol Homopolymer	100	0
P2-85-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	85	15
P2-77-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	77	23
P2-50-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	50	50
P2-25-K	Azobenzol / Phosphoniumsalz	25	75
P2-75-A	Azobenzol / Carboxylat	75	25
P2-50-A	Azobenzol / Carboxylat	50	50
P2-25-A	Azobenzol / Carboxylat	25	75
P3-100	Bisstilben Homopolymer	100	0
P3-50-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	50	50
P3-25-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	25	75
P3-01-K	Bisstilben / Phosphoniumsalz	1	99
P3-50-A	Bisstilben / Carboxylat	50	50
P3-25-A	Bisstilben / Carboxylat	25	75

Polymeranaloge Umsetzung von Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) mit sekundären Amin



501 mg (2,96 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) und 978 mg (2,38 mmol) (\pm)-Methyl- $\{6\text{-}[4'\text{-}(1\text{-methylheptyloxy})\text{biphenyl-4-yloxy}]\text{hexyl}\}$ amin werden in 40 ml DMF gelöst. Die Lösung wird für 24 h bei 70 °C gerührt. Anschließend werden 7,5 ml (6,77 g / 67,5 mmol) *N*-Methylpiperazin zugegeben. Die Lösung wird für weitere 24 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 5 ml eingeeengt und das Polymer durch Gießen in Methanol gefällt. Nach der Zentrifugation wird das Lösungsmittel abdekantiert und das Rohprodukt mehrfach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 631 mg eines gelblichen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.39 (arom. H, para zu O), 6.87 (arom. H, ortho zu O), 4.32 (R- $\underline{\text{CH}}\text{CH}_3\text{-O}$), 3.90 (R- $\underline{\text{CH}_2}\text{-O}$), 2.1 – 3.6 (H α zu N + CH, Hauptkette), 1.2 – 1.8 (CH_2 , Hauptkette + Seitenkette, R- $\text{CH}\underline{\text{CH}_3}\text{-O}$), 0.85 (R- $\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$ Seitenkette)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

2930, 2858 ν (C-H)_{aliph.}

1639 ν (C=O)

1607 ν (C-C)_{arom.}

1497, 1461, 1237, 1172, 822

Quarternisierung der tertiären Amine:

200 mg des Polymers werden in einem Gemisch aus 12 ml Chloroform und 6 ml Methanol gelöst. Anschließend werden 2,0 ml (4,56 g / 32 mmol) Iodmethan zugegeben. Die Lösung wird für 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in 20 ml Chloroform gelöst. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 196 mg eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 7.39 (arom. H, para zu O), 6.86 (arom. H, ortho zu O), 4.31 (R- CHCH_3 -O), 3.90 (R- CH_2 -O), 2.6 – 3.6 (H α zu N + CH, Hauptkette), 1.2 – 1.8 (CH_2 , Hauptkette + Seitenkette, R- CHCH_3 -O), 0.85 (R- CH_2CH_3 Seitenkette)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

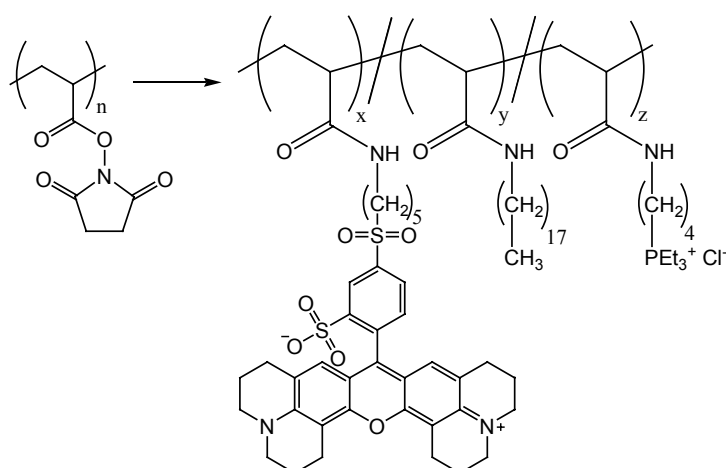
2930, 2857 ν (C-H)_{aliph.}

1632 ν (C=O)

1607 ν (C-C)_{arom.}

1497, 1468, 1238, 1172, 820

Herstellung von Ionomeren zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanokristallen



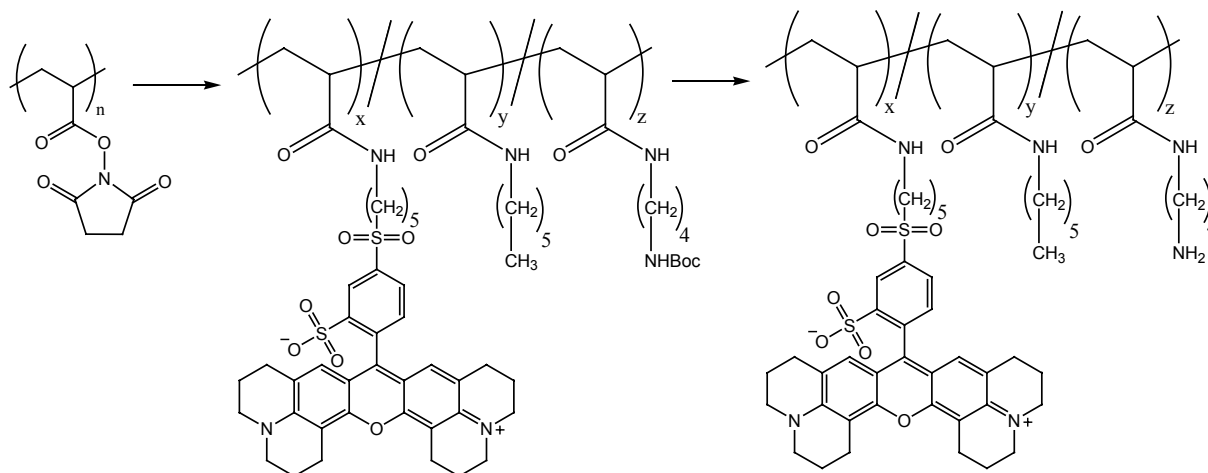
250 mg (1,48 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) werden in 18 ml DMF bei 50 °C gelöst. Anschließend wird die gewünschte Menge einer Texas Red-Cadaverin-Lösung in DMF (0,5 mg / ml) zugegeben. Die Lösung wird 5 h bei 50 °C gerührt.

Danach wird die Reaktionstemperatur auf 70 °C erhöht. Anschließend wird die gewünschte Menge Octadecylamin als Feststoff zugegeben. Nach 4 h Rühren bei 70 °C wird die Reaktionstemperatur auf 55 °C gesenkt. Dann werden eine Lösung von Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid Hydrochlorid in 7 ml Methanol und 2 ml Triethylamin zugegeben. Die Menge an Triethyl(4-aminobutyl)phosphoniumchlorid Hydrochlorid wird etwa doppelt so groß gewählt, wie freie Reaktivestergruppen vorhanden sind. Anschließend wird für 16 h bei 55 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt dreimal mit Methanol gerührt. Dabei wird jedes Mal anschließend zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Nach dem Trocknen erhält man einen hellroten Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃ / 200 MHz), δ[ppm]: 6.0 – 7.5 (sehr breiter Peak, aromatische H, Farbstoff), 3.11 (CH₂ α to NH), 2.42 (CH, Hauptkette), 2.11 (CH₂, α zu P), 1.44 (CH₂, Hauptkette), 1.23 (CH₂, Seitenketten, CH₃, β zu P), 0.85 (terminale CH₃, Octadecylketten)

Zur Synthese von farbstofffreien Polymeren wird analog zu der oben genannten Vorschrift verfahren. Einzige Änderungen sind die nicht durchzuführende Zugabe der Farbstofflösung und die Zugabe von Octadecylamin bei 70 °C direkt nach dem Lösen des Reaktivestermonomers. Statt hellrot gefärbter Feststoffe erhält man farblose Polymere.

Herstellung von aminogruppenhaltigen Polymeren zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanokristallen



245 mg (1,45 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-Acryloyloxysuccinimid) werden in 12 ml DMF gelöst. Dazu werden 5,0 mg (0,007 mmol) Texas Red-Cadaverin in 4 ml DMF gegeben. Die Lösung wird 5 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 136,5 mg (0,725 mmol) 1-Boc-1,4-Diaminobutan in 4 ml DMF zugegeben. Nach weiteren 5 h werden 2,0 ml Hexylamin zugegeben. Die Lösung wird für weitere 16 h bei 50 °C gerührt. Danach wird die Lösung auf etwa 5 ml eingeeengt und das Polymer durch Gießen auf Wasser gefällt. Nach der Zentrifugation wird das Lösungsmittel abzentrifugiert und das Polymer getrocknet. Man erhält 286 mg eines roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 3.07 (CH_2 α to NH), 2.48 (CH, Hauptkette), 1.47 (CH_2 , Hauptkette), 1.40 (CH_3 , Boc-Gruppe), 1.25 (CH_2 , Seitenkette), 0.85 (CH_3 , Hexylkette)

Abspaltung der Boc-Gruppe:

Das Polymer wird in 30 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 2,0 ml Trifluoressigsäure zugegeben. Das Gemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist zunächst eine Gasentwicklung zu beobachten. Anschließend wird das Gemisch mit 40 ml 2 n Salzsäure versetzt und weitere 10 min gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird zweimal mit 20 ml 2 n Salzsäure extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und mit 4 n Natronlauge auf pH 13 gestellt. Beim Erwärmen der wässrigen

Lösung fällt ein roter Feststoff aus, der abzentrifugiert und durch mehrfaches Rühren mit heißem Wasser gereinigt wird. Man erhält 102 mg des Polymers.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / 200 MHz), δ [ppm]: 3.11 (CH_2 α to NH), 2.69 (CH, Hauptkette), 1.49 (CH_2 , Hauptkette), 1.26 (CH_2 , Seitenkette), 0.86 (CH_3 , Hexylkette)

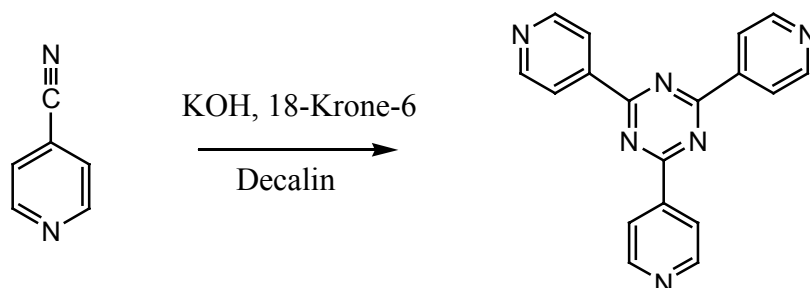
Zur Synthese von farbstofffreien Polymeren wird analog zu den oben genannten Vorschriften verfahren. Einzige Änderungen sind nicht durchzuführende Zugabe der Farbstofflösung und die Zugabe von 1-Boc-1,4-Diaminobutan direkt nach dem Lösen des Reaktivestermonomers. Statt rot gefärbter Feststoffe erhält man farblose Polymere.

Tabelle aller zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanopartikeln hergestellter Polymere

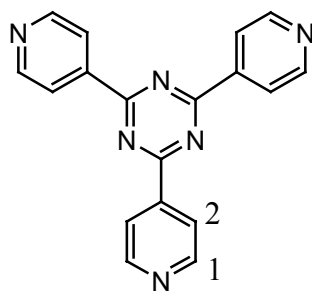
Polymer	Beschreibung (Ankergruppe / Alkylkette / Farbstoff)	Anteil Ankergruppen-Seitenketten [%]	Anteil Alkyl-Seitenketten [%]	Anteil Farbstoff-seitenketten [%]
P5-10	Phosphonium / Octadecyl	10	90	--
P5-30	Phosphonium / Octadecyl	30	70	--
P5-50	Phosphonium / Octadecyl	50	50	--
P6-1	Phosphonium / Octadecyl / Texas Red	35	64,8	0,18
P6-2	Phosphonium / Octadecyl / Texas Red	35	64,3	0,71
P7	Amin / Hexyl	50	50	--
P8	Amin / Hexyl / Texas Red	50	49,5	0,50

3.5 Herstellung der triazinhaltigen Polymere

Synthese von 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin

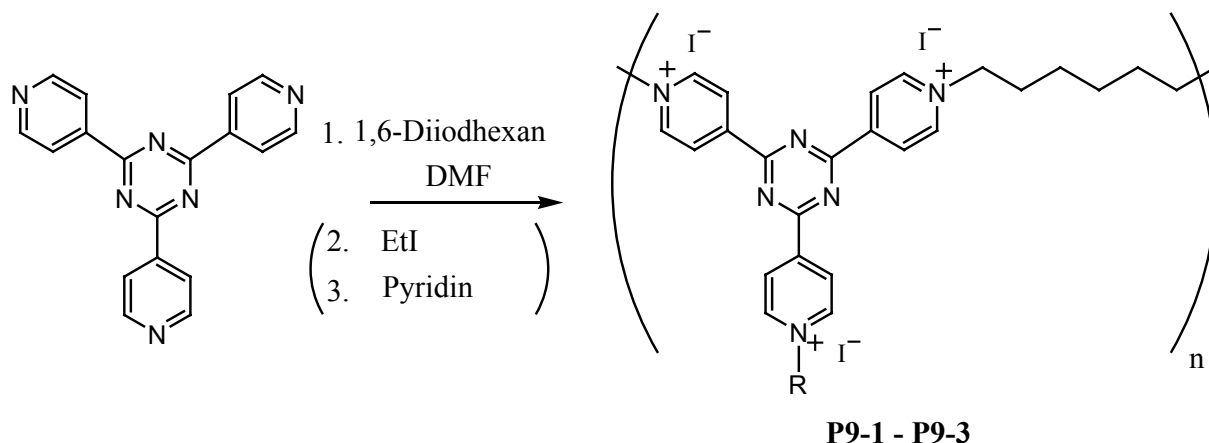


Ein Gemisch aus 20,1 g (192 mmol) 4-Cyanopyridin, 2,01 g 18-Krone-6, 600 mg Kaliumhydroxid und 20 ml Decalin wird unter Stickstoff-Atmosphäre für 4 h bei 200 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und dreimal mit 100 ml Aceton gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in 100 ml 2 n Salzsäure gelöst und nach Filtration mit 40 ml 25-prozentiger Ammoniaklösung wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird erneut abgesaugt und dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 10,0 g (32 mmol / 50 %) eines farblosen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 / \text{CH}_3\text{OH}$, 400 MHz), δ [ppm]: 8.88 (d, 6H, H-2), 8.62 (d, 6H, H-1)

Polykondensation von 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin mit 1,6-Diiodhexan



Ein Gemisch aus 1,50 g (4,80 mmol) 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin, 2,45 g (7,24 mmol) 1,6-Diiodhexan und 60 ml DMF wird unter Stickstoff-Atmosphäre für 9 Tage bei 80 °C gerührt. Danach wird das Gemisch auf 60 °C abgekühlt. Anschließend werden 4,0 ml Iodethan zugegeben. Das Gemisch wird dann für weitere 3 Tage bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch filtriert und das Filtrat auf 400 ml Diethylether gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und dreimal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in 30 ml DMF gelöst und wieder in 300 ml Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wird erneut abgesaugt, mit dreimal 50 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,30 g des schwarzen Feststoffs **P9-2**. Bei der Herstellung von Verbindung **P9-1** wird kein Iodethan zugegeben, es wird ansonsten die gleiche Aufarbeitung wie für Verbindung **P9-2** gewählt. Zur Herstellung von Verbindung **P9-3** werden 3,00 g **P9-2** in 30 ml DMF gelöst. Nach dem Erhitzen auf 80 °C werden 8,0 ml Pyridin zugegeben. Die Lösung wird 5 Tage bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird analog zu **P9-1** und **P9-2** aufgearbeitet. Man erhält 2,58 g eines schwarzen Feststoffs.

P9-1: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200 MHz), δ [ppm]: 9.4-9.6 (12 H, alkylierte Triazine), 9.00 + 8.81 + 8.72 (verbleibende unalkylierte Triazine), 4.85 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-R}$), 3.05 (verbleibende Alkylidid-Gruppen $\text{R-CH}_2\text{-I}$), 2.08 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$), 1.3-1.6 (>6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ + verbleibende Alkylidid-Gruppen $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ + $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$)

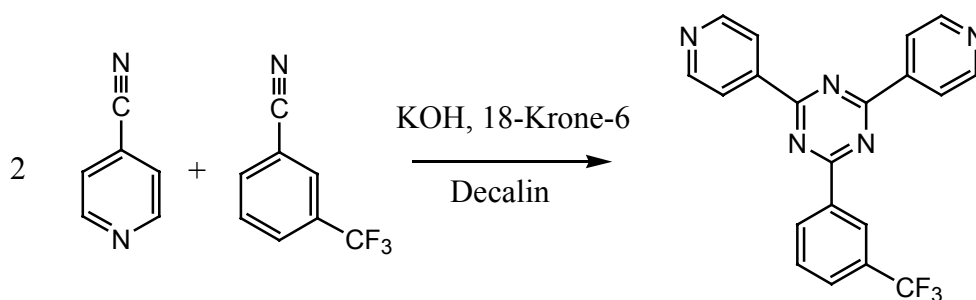
P9-2: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200 MHz), δ [ppm]: 9.4-9.6 (12H, alkylierte Triazine), 4.84 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-R}$), 3.00 (verbleibende Alkylidid-Gruppen $\text{R-CH}_2\text{-I}$), 2.09 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$),

1.66 ($\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.3-1.6 ($>6\text{H}$, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ + verbleibende Alkyljodid-Gruppen $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ + $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$)

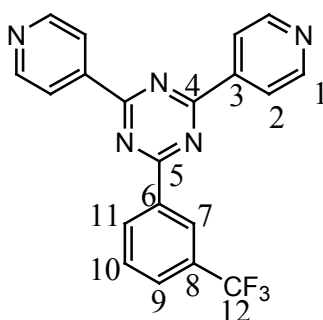
P9-3: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 200 MHz), δ [ppm]: 9.4-9.6 (12H, alkylierte Triazine), 9.00 + 8.81 + 8.72 (unalkylierte Triazine), 9.15 (alkylierte Pyridine, α to N), 8.63 (alkylierte Pyridine, γ to N), 8.18 (alkylierte Pyridine, β to N), 4.85 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-R}$), 4.64 ($\text{R-CH}_2\text{-N}^+$, α zum einzelnen Pyridinring), 2.07 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$), 1.67 ($\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.3-1.55 (6H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$)

Hexafluorophosphat von Polymer **P9-3**

2,00 g der Verbindung **P9-3** werden in 200 ml Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit einer Lösung von 2,00 g Ammoniumhexafluorophosphat in 4 ml Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und einmal mit einer Lösung von 1,00 g Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser und fünfmal mit 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 1,52 g des Hexafluorophosphats.

Synthese von 2,4-Di-(4-pyridyl)-6-[(3-trifluormethyl)phenyl]-1,3,5-triazin


Ein Gemisch aus 10,0 g (96 mmol) 4-Cyanopyridin, 6,5 ml (8,21 g / 48 mmol) 3-Trifluormethylbenzonitril, 1,5 g 18-Krone-6, 350 mg Kaliumhydroxid und 10 ml Decalin wird unter Stickstoff-Atmosphäre bei 200 °C für 14 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit dreimal 100 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag mit 200 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wird auf 110 °C erhitzt und heiß filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand des Filtrats wird in 100 ml 2 n Salzsäure gelöst und nach Filtration durch Zugabe von 40 ml 25-prozentiger Ammoniaklösung gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird zweimal aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 1,6 g (4,22 mmol / 9 %) eines farblosen Feststoffs.

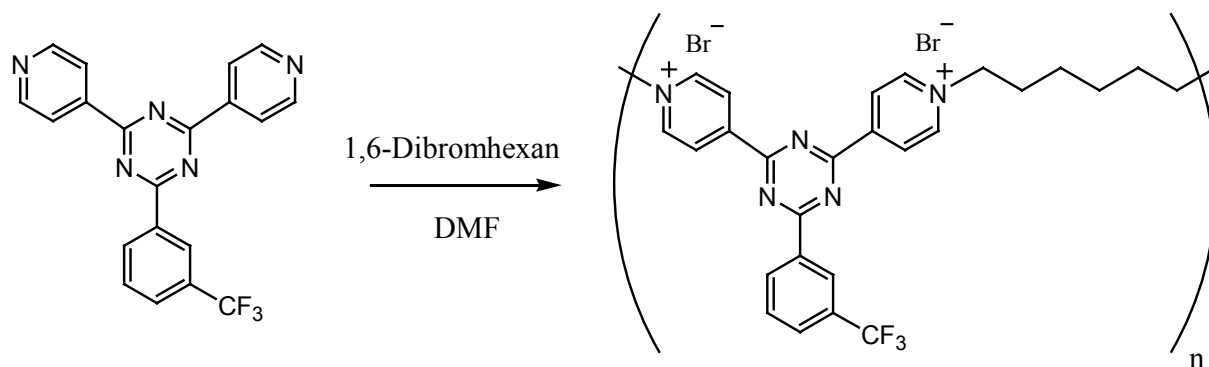


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz), δ [ppm]: 8.94 (m, 6H, H-2, H-7, H-11), 8.52 (d, 4H, H-1), 7.90 (d, 1H, H-9), 7.72 (t, 1H, H-10)

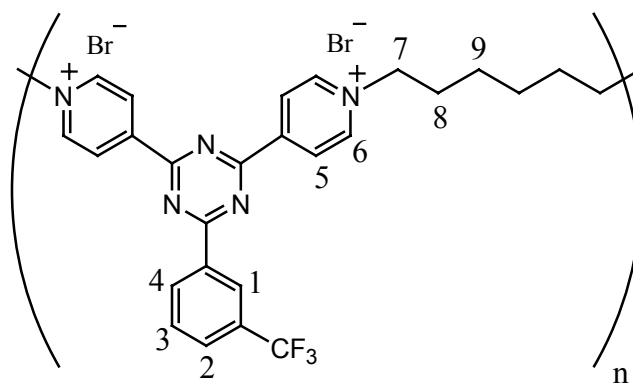
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50,3 MHz), δ [ppm]: 171.5 + 171.1 (3 C, C-4 + C-5), 151.0 (4C, C-1), 142.6 + 142.4 (3C, C-3 + C-6), 135.9 + 132.3 + 126.6 + 122.3 (4C, C-7, C-9 – C-11), 129.6 (4C, C-2), 129.8 (q, 1C, C-8), 125.9 (q, 1C, C-12)

Massenspektrum (m/z): 379.3 (M^+)

Polykondensation von 2,4-Di-(4-pyridyl)-6-[(3-trifluormethyl)phenyl]-1,3,5-triazin mit 1,6-Dibromhexan



801,7 mg (2,113 mmol) 2,4-Di-(4-pyridyl)-6-[(3-trifluormethyl)phenyl]-1,3,5-triazin und 516,2 mg (2,116 mmol) 1,6-Dibromhexan werden in 39 ml DMF gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre für 10 Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt und nach dem Abkühlen auf 100 ml Diethylether gegossen. Nach der Zentrifugation wird das Lösungsmittel abdekantiert. Nach dem Trocknen wird der Rückstand im 10 ml Ethanol aufgelöst. Die Lösung wird wiederum auf 100 ml Diethylether gegossen. Es wird erneut zentrifugiert und das Lösungsmittel anschließend abdekantiert. Nach dem Trocknen erhält man 520 mg eines bräunlichen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 200 MHz), δ [ppm]: 8.3-9.8 (10H, H-1, H-4 – H-6), 7.93 (1H, H-2), 7.86 (1H, H-3), 4.92 (4H, H-7), 2.09 (4H, H-8), 1.51 (4H, H-9)

Hexafluorophosphat des linearen triazinhaltigen Polymers

197 mg des Polymers werden in 2 ml Ethanol gelöst. Dann werden 20 ml Wasser zugegeben, wobei das Polymer in Lösung bleibt. Anschließend wird eine Lösung von 2,00 g Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml Wasser zugegeben. Nach der Bildung eines Niederschlages wird das Gemisch zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Anschließend wird der Rückstand mit einer Lösung von 500 mg Ammoniumhexafluorophosphat in 30 ml Wasser gerührt. Nach erneuter Zentrifugation und dem Abdekantieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 30 ml Wasser gerührt, erneut zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Dieses Verfahren wird dreimal wiederholt. Nach dem Trocknen erhält man 185 mg des Hexafluorophosphats.

3.6 Durchführung des Multischichtaufbaus

Für den Aufbau von Multischichten wurden Quarzglas-Küvettenfenster der Firma Hellma verwendet.

Reinigung und Funktionalisierung der Träger:

Zur Reinigung werden die Träger für 20 min in ein frisch hergestelltes Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung (1:1) eingetaucht. Anschließend werden die Träger dreimal mit Millipore-Wasser gewaschen. Zur Funktionalisierung werden die Träger dann für 30 min in ein 80 °C heißes Gemisch von gesättigter Ammoniaklösung, 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung und Wasser (1:1:5) getaucht. Danach werden die Träger wieder dreimal mit Millipore-Wasser gewaschen. Die funktionalisierten Träger werden in Millipore-Wasser gelagert.

Polyelektrolytlösungen:

Polyethylenimin (**PEI**) wird in 1 n Salzsäure, Poly(2-acryloylamido-2-methylpropylsulfonat Natriumsalz) (**PAMPS**) und Poly(cholinmethacrylatbromid) (**PCM**) werden in Millipore-Wasser gelöst. Die Konzentration der Lösungen beträgt etwa 10^{-2} mol Wiederholungseinheiten pro Liter.

Lösungen der Ionomere:

Die Ionomere werden in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln gelöst. Die Lösungen werden vor Gebrauch durch einen Spritzenfilter mit 200 nm Porengröße filtriert. Als Konzentration wurde für die Lösungen 1 mg / ml gewählt, was im Bereich von 10^{-3} - 10^{-4} mol Wiederholungseinheiten pro Liter liegt.

Lösungen der triazinhaltigen Polyelektrolyte:

Die triazinhaltigen Polyelektrolyte werden in Wasser bzw. Ethanol gelöst. Die Lösungen werden vor Gebrauch durch einen Spritzenfilter mit 200 nm Porengröße filtriert. Als Konzentration wurde auch hier 1 mg / ml gewählt.

Aufbau von Multischichten:

Die funktionalisierten Träger werden zunächst mit ein bis zwei **PEI-PAMPS**-Doppelschichten als Grundschichten versehen. Hierzu werden die Träger 20 min in die **PEI**-Lösung, jeweils 1 min in drei Gefäße mit Millipore-Wasser, 20 min in die **PAMPS**-Lösung und anschließend wieder dreimal 1 min in Millipore-Wasser getaucht. Dieser Vorgang wird nach Bedarf einmal wiederholt. Anschließend werden die Träger alternierend in die Lösungen der unterschiedlich geladenen Polymere getaucht. Die Tauchzeiten betragen dabei 10-20 min. Auch hierbei werden die Träger zwischendurch für dreimal 1 min in Spüllösungen getaucht. Wenn für die Adsorption der Polymere unterschiedliche Lösungsmittel verwendet werden, wird als Spüllösung zunächst das Lösungsmittel, aus dem zuvor adsorbiert wurde, verwendet. Vor der nächsten Adsorption wird mit dem Lösungsmittel gespült, aus welchem danach adsorbiert wird. Zwischen diesen beiden Spülvorgängen wird ein Lösungsmittel mit einer Polarität verwendet, die zwischen der Polarität des ersten und des letzten zur Spülung verwendeten Lösungsmittels liegt. Während eines Umlaufs wird jeweils ein UV-Spektrum gemessen. Hierzu wird der Träger mit Druckluft getrocknet. Das Spektrum wird gemessen, wenn der Träger die drei Spülgefäße durchlaufen hat.

4. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollten Ionomere mit sowohl thermotropen als auch lyotropen flüssigkristallinen Eigenschaften hergestellt werden. Diese Ionomere wurden durch polymeranaloge Reaktionen eines Reaktivesterpolymers mit verschiedenen primären Aminen synthetisiert. Hierzu wurden zum einen verschiedene Amine, die mesogene Gruppen enthalten, und zum anderen Amine, die eine ionische Gruppe oder eine in eine ionische Gruppe überführbare Gruppe enthalten, verwendet. Die Reaktionen der primären Amine mit dem Reaktivesterpolymer liefen bei gemäßigten Temperaturen innerhalb von wenigen Stunden praktisch quantitativ ab. Über die verwendete Menge der jeweiligen Amine konnte das Verhältnis von mesogenhaltigen und ionischen Seitenketten variiert werden. Außer den Ionomeren wurden auch Homopolymere mit ausschließlich mesogenhaltigen Seitenketten hergestellt.

Das Phasenverhalten der erhaltenen Polymere wurde polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch untersucht. Es zeigte sich, dass alle Homopolymere mit mesogenhaltigen Seitenketten, sowie die Copolymere, die zu 50 % ionische Seitenketten enthalten, thermotrope flüssigkristalline Eigenschaften zeigen. Hierbei führt die Einführung von Tetraalkylphosphoniumgruppen zu einer Senkung des Klärpunkts im Vergleich zu den Homopolymeren, während die Einführung von Carboxylatgruppen zu einer Steigerung des Klärpunkts führt, so dass die anionischen Ionomere mit 50 % ionischen Gruppen nicht klären, bevor sie sich zersetzen. Allgemein konnte festgestellt werden, dass die Phasenübergänge, insbesondere bei den Ionomeren, relativ breit sind und dass sich nur langsam geordnete Phasen einstellen. Dies ist zum einen auf die Clusterbildung der ionischen Gruppen und zum anderen auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich der Amidgruppen zurückzuführen.

Außer den thermotropen Eigenschaften wurden auch die lyotropen Eigenschaften der Ionomere untersucht. Dabei zeigte sich, dass die untersuchten Ionomere in Gemischen mit Ethylenglykol flüssigkristalline Phasen ausbilden. Somit konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen amphotropen Charakter besitzen.

Um Wasserstoffbrücken im Bereich der Amidbindung zu verhindern, beweglichere Polymere zu erhalten und somit eine verbesserte Orientierung der flüssigkristallinen Phasen zu erreichen, wurden auch Poly(*N,N*-dialkylacrylamid)-Ionomere durch Reaktion von sekundären Aminen mit dem Reaktivesterpolymer hergestellt. Dazu wurde das Reaktivesterpolymer mit einem biphenylhaltigen sekundären Amin und anschließend mit *N*-Methylpiperazin umgesetzt. Die polymeranaloge Reaktion verläuft mit sekundären Aminen deutlich schlechter als mit primären Aminen. Aus diesem Grunde kann auf diesem Wege kein Homopolymer mit mesogenhaltigen Seitenketten hergestellt werden. Um das nichtionische Polymer in ein Ionomer umzuwandeln, wurden die tertiären Aminogruppen der *N*-Methylpiperazin-Seitenketten mit Iodmethan quarternisiert.

Das Phasenverhalten des ionischen und des nichtionischen Polymers wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich, dass das nichtionische Polymer sowohl in Substanz als auch im Gemisch mit Ethylenglykol vollständig isotrop ist. Dies kann durch die Störung der flüssigkristallinen Phase durch die im Vergleich zu ionischen Gruppen relativ unpolaren *N*-Methylpiperazin-Seitenketten erklärt werden. Durch Erhöhung der Polarität dieser Seitenketten kann aber eine Mikrophasenseparation induziert und somit die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen ermöglicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Protonierung des zuvor nichtionischen Polymers im Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure zur Ausbildung einer lyotropen Phase führt. Das Ionomer mit quarternisierten *N*-Methylpiperazin-Seitenketten bildet sowohl thermotrope als auch lyotrope flüssigkristalline Phasen aus. Die thermotrope Phase des Ionomers ist aufgrund der Mikrophasenseparation der ionischen und der mesogenhaltigen Anteile so gut stabilisiert, dass sie nicht vor der Zersetzungstemperatur klärt.

Aus den hergestellten Ionomeren wurden unter der Verwendung der „self-assembly“-Methode Multischichten hergestellt. Der Verlauf des Multischichtaufbaus wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Zunächst wurden Multischichtfilme aus den Poly(*N*-Monoalkylacrylamid)-Ionomeren und hochgeladenen Polyelektrolyten als entgegengesetzt geladenen Polymeren hergestellt, wobei die Ionomere aus DMF oder einem Chloroform-Methanol-Gemisch adsorbiert wurden. Es zeigte sich, dass der Schichtaufbau bei der Verwendung der Ionomere mit 50 % ionischen Gruppen meist regelmäßig verläuft. Einzig im Fall des Ionomers, welches das relativ große, unbewegliche Bisstilben-Mesogen enthält, zeigte sich, dass dieser Anteil an ionischen Gruppen nicht für einen regelmäßigen Schichtaufbau ausreicht.

Es wurde ebenfalls untersucht, ob es möglich ist, Multischichtfilme aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionomeren zu erhalten. Bei der Verwendung von konventionellen Lösungsmitteln als Adsorptionsmedium zeigte sich, dass nach der Adsorption einer Doppelschicht praktisch kein weiteres Wachstum des Films stattfand. Das Adsorptionsverhalten konnte wesentlich durch den Zusatz von Lithiumchlorid zur Adsorptionslösung des kationischen Ionomeren verbessert werden. Dies ist wahrscheinlich in erster Linie auf die Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen und somit die Erhöhung der Beweglichkeit des Polymers zurückzuführen.

Um das lyotrope Verhalten der verwendeten Ionomere in Ethylenglykol zum Aufbau von Multischichtfilmen mit regelmäßiger Struktur ausnutzen zu können, wurden ebenfalls Filme aus Ionomeren und Polyelektrolyten hergestellt, bei denen das Ionomer aus einem THF-Ethylenglykol-Gemisch adsorbiert wurde. Hierzu wurden sowohl kationische und anionische Poly(*N*-Monoalkylacrylamid)-Ionomere als auch das kationische Poly(*N,N*-Dialkylacrylamid)-Ionomer verwendet. Es zeigte sich, dass die Extinktion der Filme im Falle der kationischen Ionomere linear zur Schichtanzahl zunahm, während die Extinktion im Falle der anionischen Ionomere bei großen Schichtanzahlen nicht mehr linear zunahm. An den Filmen, die unter Verwendung von Ionomeren, die das fluoreszierende Bisstilben-Mesogen enthalten, hergestellt wurden, wurden fluoreszenzspektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass tatsächlich auch die Filme fluoreszieren und dass die Fluoreszenzintensität linear zur Zahl der Schichten ansteigt.

Um zu überprüfen, ob die hergestellten Filme tatsächlich eine regelmäßige innere Struktur besitzen, wurden Röntgenreflexionsmessungen durchgeführt. Die Modulationen in den so erhaltenen Streudiagrammen lassen sich meistens nicht als reine Kiessig-Ringe erklären, sondern kommen wahrscheinlich durch die Überlagerung von Bragg-Peaks mit Kiessig-Ringen zustande. Somit ist es wahrscheinlich, dass tatsächlich eine regelmäßige innere Struktur in diesen Filmen vorliegt.

Neben den mesogenhaltigen Ionomeren wurden auch Polymere zur Modifikation von Cadmiumselenid-Nanokristallen hergestellt. Zunächst wurden Nanokristalle mit anionischer Oberfläche mit kationischen Ionomeren modifiziert. Nach der Modifizierung waren die Lösungen der Nanokristalle deutlich stabilisiert. Die Fluoreszenz der Nanokristalle war zwar

etwa um den Faktor vier geringer als die Fluoreszenz von unmodifizierten Nanokristallen, jedoch zeigte sich, dass die Fluoreszenz nach einer eintägigen UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff bei beiden Systemen etwa gleich war. Außer den kationischen Ionomeren wurden auch aminogruppenhaltige Polymere hergestellt, die direkt auf den Nanokristallen adsorbiert werden konnten. An einem dieser Polymere waren neben den Aminoliganden auch Fluoreszenzfarbstoffe kovalent gebunden. Nach der Adsorption dieses Polymers auf den Nanokristall ließ sich ein Energieübertrag zwischen dem Nanokristall und dem Farbstoff beobachten.

Als dritter Punkt wurden in dieser Arbeit auch ionische triazinhaltige Polymere hergestellt. Durch cyclovoltammetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Verbindungen sehr leicht reduzierbar sind und dass die reduzierten Spezies auch wieder oxidiert werden können. Aufgrund ihres ionischen Charakters konnten die Polymere auch für den Aufbau von Multischichten verwendet werden. UV-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass der Schichtaufbau der Polymere sehr regelmäßig verlief, so dass sogar die Herstellung eines Filmes mit 30 Doppelschichten möglich war. Die Tatsache, dass das erste Reduktionspotential der Verbindungen bei weniger negativen Werten als das des Sauerstoffs liegt, macht eine Verwendung von Multischichtfilmen dieser Verbindungen in elektronischen Bauteilen in Gegenwart von Sauerstoff denkbar.

5. Literatur

- [1] F. Reinitzer, *Phys. Chem.*, **4**, 462, (1889)
- [2] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- [3] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1994
- [4] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **371**, 141, (1994)
- [5] H. Sackmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **69**, 73, (1984)
- [6] A. Blumstein, *Polymeric Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1985
- [7] L. L. Chapoy, *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, London, 1985
- [8] C. B. Mc Ardle, *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie, Glasgow, 1989
- [9] R. A. Weiss, C. K. Ober, *Liquid-Crystalline Polymers*, ACS Symposium Series 435, 1990
- [10] A. Ciferri, *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties*, VCH, Weinheim, 1991
- [11] P. J. Flory, *Adv. Polym. Sci.*, **59**, 1, (1984)
- [12] P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381, (1977)
- [13] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules*, **10**, 1390, (1977)
- [14] T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396, (1977)
- [15] M. Panar, L. F. Beste, *Macromolecules*, **10**, 1401, (1977)
- [16] S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **12**, 94, (1979)
- [17] G. Maxein, S. Mayer, R. Zentel, *Macromolecules*, **32**, 5747, (1999)
- [18] D. F. Evans, *Langmuir*, **4**, 3, (1988)
- [19] D. F. Evans, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, **90**, 226, (1986)
- [20] P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1, (1968)
- [21] H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 1078, (1984)
- [22] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.*, **100**, 117, (1988)
- [23] A. Schuster, Dissertation, Mainz, 1992
- [24] G. Lattermann, G. Staufer, *Liquid Crystals*, **4**, 347-355 (1989)
- [25] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 168-173 (1986)
- [26] M. A. Marcus, P.L. Finn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **2**, 159-166 (1985)

- [27] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, P. M. Maitlis, P. Styring, *Nature*, **323**, 791-792 (1986)
- [28] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5401-5413 (1981)
- [29] H. Finkelmann, M. A. Schafheutle, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 786-790 (1986)
- [30] B. Gallot, B. Marchin, *Liquid Crystals*, **5**, 1719-1735 (1989)
- [31] N. Pietschmann, G. Brezesinski, C. Tschierske, H. Zschke, F. Kuschel, *Liquid Crystals*, **5**, 1697-1709 (1989)
- [32] T. L. Penner, J. S. Schildkraut, H. Ringsdorf, A. Schuster, *Macromolecules*, **24**, 1041-1049 (1991)
- [33] W. J. MacKnight, T. R. Earnest, *Macromol. Rev.*, **16**, 41, (1981)
- [34] C. W. Lantman, W. J. MacKnight, R. D. Lundberg, In: *Compr. Pol. Sci.*, G. Alben, J. Bevington, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, 755, 1981
- [35] A. Eisenberg, *Macromol.*, **3**, 147, (1970)
- [36] M. Brehmer, A. Wiesemann, E. Wischerhoff, R. Zentel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 405, (1994)
- [37] A. Wiesemann, R. Zentel, G. Lieser, *Acta Polymer.*, **46**, 25, (1995)
- [38] G. Wilbert, Dissertation, Mainz, 1996
- [39] M. Paßmann, Dissertation, Mainz, 2000
- [40] I. Langmuir, K. B. Blodgett, *Kolloid-Z.*, **73**, 257, (1935)
- [41] A. Ullmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991
- [42] R. H. Tredgold, *Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [43] G. Decher, J. D. Hong, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991)
- [44] G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1430 (1991)
- [45] G. Decher, H. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992)
- [46] G. Decher, *Science*, **277**, 1232-1237 (1997)
- [47] F. Saremi, E. Maassen, B. Tieke, G. Jordan, W. Rammensee, *Langmuir*, **11**, 1068-1071 (1995)
- [48] F. Saremi, G. Lange, B. Tieke, *Adv. Mater.*, **8**, 923-926 (1996)
- [49] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 319-348 (2000)
- [50] G. Decher, J. B. Schlenoff, *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003

- [51] M. Ferreira, M. F. Rubner, B. R. Hsieh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 119-124 (1994)
- [52] M. Eckle, G. Decher, *Nanoletters*, **1**, 45-49 (2001)
- [53] M. Onoda, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4456-4462 (1995)
- [54] H. C. Yoon, H. S. Kim, *Anal. Chem.*, **72**, 922-926 (2000)
- [55] Y. Lvov, S. Yamada, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **300**, 107-112 (1996)
- [56] D. M. DeWitt, P. T. Hammond, *Polym. Prepr.*, **41**, 815-816 (2000)
- [57] S. L. Clark, E. S. Handy, M. F. Rubner, P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **11**, 1031-1035 (1999)
- [58] P. Fischer, M. Koetse, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, L. Jullien, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **33**, 9471-9473
- [59] J. B. Schlenoff, H. Ly, M. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7626-7634 (1998)
- [60] P. Fischer, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, R. Legras, *Macromol. Symp.*, **137**, 1-24 (1999)
- [61] X. Arys, A. Laschewsky, A. M. Jonas, *Macromolecules*, **34**, 3318-3330 (2001)
- [62] D. Cochin, M. Paßmann, G. Wilbert, R. Zentel, E. Wischerhoff, A. Laschewsky, *Macromolecules*, **30**, 4775-4779 (1997)
- [63] M. Paßmann, G. Wilbert, D. Cochin, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 179-189 (1998)
- [64] M. N. Rudden, J. Wilson, *Elementare Festkörperphysik und Halbleiterelektronik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995
- [65] S. M Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, 2nd Edition, Wiley and Sons, New York, 2002
- [66] A. J. Heeger, *Angew. Chem.*, **113**, 2660-2682 (2001)
- [67] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1-25 (2000)
- [68] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **110**, 416-443 (1998)
- [69] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.*, **2000**, 1737-1750 (2000)
- [70] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Borroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121-128 (1999)
- [71] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1471-1507 (2000)
- [72] A. R. Brown, C. P. Jarett, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synthetic Metals*, **88**, 37-55 (1997)

- [73] L. Torsi, A. Tafuri, N. Cioffi, M. C. Gallazzi, A. Sassella, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Sensors and Actuators B*, **93**, 257-262 (2003)
- [74] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Bleche-Zacheo, *Solid-State Electronics*, **45**, 1479-1485 (2001)
- [75] G. Horowitz, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2021-2026 (1999)
- [76] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 442-461 (2002)
- [77] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [78] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [79] M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 429-442 (1998)
- [80] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1050-1051 (1991)
- [81] R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Macromolecules*, **30**, 8177-8181 (1997)
- [82] P. Pösch, R. Fink, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Acta Polym.*, **49**, 487-494 (1998)
- [83] W.-K. Gries, E. Günther, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 1021-1028 (1991)
- [84] A. Heller, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2839-2848 (1964)
- [85] T. E. Mates, Dissertation, Cornell, 1991
- [86] R. Willstätter, M. Benz, *Chem. Ber.*, **39**, 3492 (1906)
- [87] T. Khan, A. E. Martell, *Inorganic Chemistry*, **14**, 676-680 (1974)
- [88] R. S. Tewari, N. Kumari, P. S. Kendurkar, *Indian J. Chem.*, **15B**, 753-755 (1977)
- [89] M. E. Neubert, S. S. Keast, M. C. Ezenyilimba, C. A. Hanlon, W. C. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **237**, 193-205 (1993)
- [90] A. Mary, D. Z. Renko, C. Guillou, C. Thal, *Bioorg. Med. Chem.*, **6**, 1835-1850 (1998)
- [91] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Band XI/1*, 79-96, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957
- [92] P. Théato, Dissertation, Mainz, 2001
- [93] M. Hausch, R. Zentel, W. Knoll, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 174-179 (1999)
- [94] P. Ferruti, A. Bettelli, A. Feré, *Polymer*, **13**, 462-464 (1972)
- [95] M. Eberhardt, Diplomarbeit, Mainz, 2002
- [96] P. Théato, R. Zentel, S. Schwarz, *Macromol. Biosci.*, **2**, 387-394 (2002)
- [97] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978

-
- [98] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, London, 1984
- [99] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [100] I. K. Khanna, R. M. Weier, Y. Yu, P. W. Collins, J. M. Miyashiro, C. M. Koboldt, A. W. Veenhuizen, J. L. Currie, K. Seibert, P. C. Isakson, *J. Med. Chem.*, **40**, 1619-1633 (1997)
- [101] T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Letters*, **36**, 6373-6374 (1995)
- [102] G. Wilbert, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3259-3268 (1996)
- [103] A. P. Alivastos, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13226-13239 (1996)
- [104] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706-8715 (1993)
- [105] A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3343-3353 (2001)
- [106] L. Qu, A. Peng, X. Peng, *Nanolett.*, **1**, 333-337
- [107] Dabbousi, B. O., J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463-9475 (1997)
- [108] O. Schmelz, Diplomarbeit, Mainz, 1999
- [109] J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8844-8850 (2002)
- [110] H. L. Anderson, S. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2231-2245 (1995)
- [111] J. M. Fang, R. Sun, P. Fowler, J. Tomkinson, C. A. S. Hill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2301-2311 (1999)
- [112] E. Zagar, M. Zigon, *Polymer*, **41**, 3513-3521 (2000)
- [113] H. Kiessig, *Ann. d. Physik*, **10**, 769 (1931)
- [114] Inga Potapova, Dissertation, Mainz, 2003 (in Vorbereitung)
- [115] G. G. Guilbault, *Fluorescence, Theory, Instrumentation, and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1967

Publikationen

R. Mruk, R. Zentel, „Chiral Polyisocyanates from an Azomonomer with a Very High Chiral Induction“, *Macromolecules*, **35**, 185-192 (2002)

I. Potapova, R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, T. Basché, A. Mews, „Semiconductor Nanocrystals with Multifunctional Polymer Ligands“, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 320-321 (2003)

R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, „Thin films by multilayer build-up of electron transport materials“, *Macromol. Rapid. Comm.*, angenommen

Lebenslauf

Name: Ralf Mruk
Anschrift: Friedrich-Kaiser-Str. 19
55270 Ober-Olm
E-Mail: mruk@mail.uni-mainz.de
Geburtsdatum: 10.03.1976
Geburtsort: Gevelsberg
Familienstand: ledig
Eltern: Helga Mehner geb. Topp, geb. am 10.01.1946, Buchhalterin
Dieter Mruk, geb. am 05.07.1942, Logistiker

Schulbildung:

09.1982 - 07.1985 Grundsule Voerde-Nord, Ennepetal
09.1985 – 07.1987 Reichenbach-Gymnasium, Ennepetal
09.1987 – 01.1988 Goethe-Gymnasium, Bochum
02.1988 – 06.1994 Märkisches Gymnasium, Schwelm
06.1994 Abitur am Märkischen Gymnasium Schwelm

07.1994 - 06.1995 Wehrdienst in der 3. Kompanie PzBtl 203 in Hemer

Berufsausbildung:

seit 10.1995 Studium der Chemie an der BUGH Wuppertal
07.1998 – 12.1998 Auslandsstudium an der Cornell University, Ithaca, NY, USA,
im Arbeitskreis von Prof. Dr. C. K. Ober
04. 2000 - 09.2000 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Zentel, Thema:
*Neue Ansätze zur Synthese von photochromen chiralen
Polyisocyanaten*, Abschluss: Diplom
seit 10.2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische
Chemie der Universität Mainz (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Zentel)