

Synthese und Charakterisierung photoschaltbarer Gelbildner

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Pia Deindörfer

geboren in Karlsruhe

Mainz, 2006

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Rudolf Zentel in der Zeit vom Januar 2003 bis Juni 2006 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

In Liebe meinen Eltern



Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>Seite</i>
1 Einleitung	1
1.1 Wasserstoffbrücken	1
1.1.1 Wasserstoffbrücken→Klebstoff der Chemie	2
1.2 Gele	3
1.2.1 Definition	3
1.2.2 Klassifizierung von Gelen	4
1.2.3 Niedermolekulare Gelbildner	5
1.2.4 Modell der Gelbildung	6
1.3 Flüssigkristalle	7
1.3.1 Flüssigkristalline Phasen	8
1.3.2 Flüssigkristalline Phasen mit chiralen Mesogenen	9
1.3.3 Vergelung von Flüssigkristallen	10
1.4 Photoschaltbare Moleküle	11
1.4.1 Photochemie der Azobenzole	11
2 Motivation/Zielsetzung	15
3 Synthese	17
3.1 Synthese der Alkylsemicarbazide	17
3.2 Synthese der Alkylcarbamidsäureester	18
3.3 Synthese der Arosemicarbazide	19
3.4 Flüssigkristalle	21
4 Charakterisierung	23
4.1 Gelbildung	23
4.2 Kristallstrukturanalyse	29
4.3 Charakterisierung der Gele	40
4.3.1 IR-Spektren	40
4.3.2 Rheologie	44
4.3.3 DSC	46
4.3.4 SEM-Bilder	48
4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide	57
4.4.1 Isomerisierung in Lösung	57
4.4.2 Isomerisierung der Gele	60
4.4.3 Polarisationsmikroskopie	63
4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen	72
4.5.1 Schaltprozesse	72
4.5.2 Dünne freistehende Filme	83
4.5.3 Dielektrisches Verhalten	88
5 Zusammenfassung	95
6 Experimenteller Teil	99
6.1 Synthese von Alkylsemicarbaziden⁶⁴	100
6.1.1 n-Alkylisocyanat	100

Inhaltsverzeichnis

6.1.2	n-Alkylsemicarbazidsynthese mit Ethylcarbazat	100
6.1.3	n-Alkylsemicarbazidsynthese mit Methylcarbazat	102
6.2	Carbaminsäureestersynthese	103
6.3	Synthese von Azosemicarbaziden	105
6.3.1	Synthese von 4-Hydroxy-4'-alkylazobenzol 10-12	105
6.3.2	Bromalkylphthalimidsynthese	106
6.3.3	Ethersynthese mit 4-Brombutylphthalimid 13	108
6.3.4	Ethersynthese mit 6-Bromhexylphthalimid 14	110
6.3.5	Claisen-Veretherung mit 2-Bromethylphthalimid	112
6.3.6	Synthese der Ammoniumchloride 22-28	113
6.3.7	Umsetzung der Ammoniumchloride (22-28) zu Isocyanaten	118
6.3.8	Synthese der Semicarbazide 36-40	118
6.3.8.1	Synthese von 36	118
6.3.8.2	Synthese der Semicarbazide (37-42)	119
6.4	Synthese von Dihydroxyazobenzol	126
6.5	Daten der Kristallstrukturanalyse	127
7	Referenzen	133
8	Publikationen und Vorträge	135

1 Einleitung

1.1 Wasserstoffbrücken

Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen und elektronegativen Atomen in Molekülen wurden bereits zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts erstmals beschrieben. Pauling postulierte in „The nature of chemical bond“¹, dass „unter bestimmten Bedingungen ein Wasserstoffatom durch ziemlich starke Kräfte von zwei Atomen gleichzeitig angezogen wird, anstatt nur von einem. Dies kann als eine Art Bindung angesehen werden.“. Er gab dieser Bindung den Namen *Wasserstoffbrückenbindung*.

Pimentel und Mc Clellan gaben eine flexiblere Definition²: „Eine Wasserstoffbrücke existiert zwischen einer funktionellen Gruppe A-H und einem Atom oder einer Gruppe von Atomen B, wenn a) eine Bindungsformation (Assoziation oder Chelation) nachgewiesen wird, oder wenn b) nachgewiesen wird, dass das kovalent an A gebundene Wasserstoffatom ein Bestandteil der neuen Bindung zwischen A-H und B ist.“

Als Donor (bzw. Akzeptor) bezeichnet man Atome, die das Wasserstoffatom innerhalb einer Wasserstoffbrückenbindung anziehen (bzw. abstoßen). Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gehören unter anderen zu den Donoren, während Lewis-Basen zu den Akzeptoren zählen.

Im Rahmen der ab initio „self-consistent-field“-Theorie unterteilten Kitaura und Morokuma³ die Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen in fünf Komponenten: Elektrostatik, Polarisation, Repulsion, charge-transfer und Kopplung. Neuere Berechnungen^{4,5} widerlegen die damalige Vermutung, dass Wasserstoffbrückenbindungen hauptsächlich auf elektrostatische Energien zurückzuführen sind. Sie ergaben, dass, zumindest bei Wassermolekülen, elektrostatische und charge-transfer Energien einen gleich hohen Anteil haben.

Die Bindungsenergie für Wasserstoffbrückenbindungen reicht von 2-20 kJ/mol für schwächere und von 20-40 kJ/mol für starke Wasserstoffbrückenbindungen. Zu den „starken“ Wasserstoffbrücken zählen zum Beispiel O-H...O und N-H...O. Vertreter der schwächeren sind beispielsweise C-H...O und O-H... π -Wechselwirkungen. In Tabelle 1.1 sind typische

1.1 Wasserstoffbrücken

Bindungsenergien für verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen zusammengestellt. Es fällt auf, dass die Wasserstoffbrückenbindungen weder einer reinen Ion-Dipol- noch einer reinen Dispersionswechselwirkung entsprechen.

Tabelle 1.1: Energien intermolekularer Wechselwirkungen.

Wechselwirkung	Typische Bindungsenergie [kJ/mol]
Ion-Ion	250
Ion-Dipol	15
Dipol-Dipol	0,3-2
Dispersion	2
Wasserstoffbrückenbindung	2-20 (schwach) 20-40 (stark)

1.1.1 Wasserstoffbrücken → Klebstoff der Chemie

Die Wasserstoffbrückenbindung stellt neben den kovalenten oder ionischen Bindungen den Klebstoff für hochmolekulare Konstruktionen dar. Die Natur bietet zahlreiche Beispiele für supramolekulare Architekturen, die aus einfachen Bausteinen⁶⁻⁸ aufgebaut sind. Diese Grundbausteine enthalten Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren, die nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip arbeiten. Eines der bekanntesten Beispiele⁹ ist die Desoxyribonukleinsäure (DNS), deren Basenpaare über Wasserstoffbrücken verknüpft sind und zu einer helical-verdrillten Faserstruktur führen (Abbildung 1.1). Bei Proteinen bildet eine geschickte Kombination von wasserstoffbrücken-bildenden Aminosäuren Sekundärstrukturen, wie die Faltblattstruktur und die α -Helix. In Lösung bilden sich über Wasserstoffbrückenbindungen Aggregate. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Symmetrie dieser Aggregate im Kristall erhalten bleibt.¹⁰⁻¹³ Damit können durch den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, Kristallstrukturen modifiziert werden (→ Kristall-Engineering).

Ein weiteres Beispiel für die Nutzung von Wasserstoffbrückenaggregaten ist die Synthese von lyotropen flüssigkristallinen Phasen.

1 Einleitung

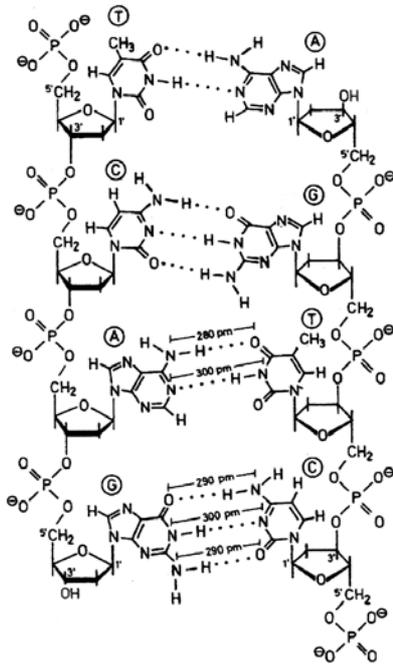


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus einem DNS-Strang mit den Basenpaaren Thymin-Adenin, Cytidin-Guanin, Adenosin-Thymin und Guanin-Cytidin.

Lyotrope Flüssigkristalle bilden in einer wässrigen Phase Vesikel, in denen sowohl hydrophile als auch lipophile Substanzen eingeschlossen und vor äußeren Einflüssen geschützt werden können.

Diese Fähigkeit wird in der kosmetischen und der pharmazeutischen Industrie zum Transport und zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen genutzt.

Die Vielseitigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen machen sie somit in der chemischen Synthese zu einem hervorragenden Werkzeug, um Molekülkonstruktionen wie Bänder, Schichten, Röhren oder Hohlräume und damit letztlich neue synthetische Materialien mit neuen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erschaffen.

1.2 Gele

Die Gelierung ist ein schon lange bekanntes Phänomen, das leichter zu erkennen als zu definieren ist. Im alltäglichen Leben begegnet sie uns als die bekannte Süßspeise Wackelpudding, in Cremes oder Haargele, um nur ein paar Beispiele zu nennen. So rückte das Verständnis der Strukturen und der Eigenschaften von Gelen in den letzten Jahren in den Mittelpunkt vieler Untersuchungen.¹⁴⁻¹⁸

1.2.1 Definition

Die Bezeichnung *Gel* leitet sich von dem Begriff Gelatine ab. Sie beschreibt formbeständige, leicht deformierbare an Flüssigkeiten und Gasen reiche, disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten: einem festen, kolloidal zerteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten

1.2 Gele

Teilchen und einer Flüssigkeit oder einem Gas als Dispersionsmittel. Die feste Substanz bildet ein räumliches Netzwerk. Sind die Zwischenräume zwischen den Teilchen mit einer Flüssigkeit ausgefüllt so liegt ein *Lyogel* vor. Ist das Dispersionsmittel Wasser, so spricht man von *Hydrogelen*.¹⁹

Gele können altern. Dies kann zum Einen in einer spontanen Entquellung und zum Anderen in einer allmählichen Kristallisation des ursprünglich amorphen Gels geschehen. Beim Entquellen tritt das Dispersionsmittel aus, ohne dass die Struktur zusammenbricht. Bei Nahrungsmitteln nennt man diesen Vorgang *Synärese*.

Rheologisch¹ betrachtet charakterisiert ein Gel das Fehlen eines Gleichgewichtsmoduls und das Vorhandensein eines Speicher- und eines Verlustmoduls. Beide Moduln zeigen ausgedehnte Plateaus, in denen der Speichermodul G' deutlich höher als der Verlustmodul G'' ist.²⁰ Das Schmelzen eines Gels kann als ein Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung auftreten.

1.2.2 Klassifizierung von Gelen

Ein Gel besitzt eine Netzwerktopologie, d.h. es beinhaltet ein weites System von Fäden, Röhren, etc., die sich untereinander kreuzen und miteinander verbunden sind.

Entsprechend der verschiedenen Klassen von Netzwerken, gibt es auch verschiedene Klassifizierungen für Gele.²¹ Neben der Einteilung in chemische und physikalische Netzwerke können auf Grund der Strukturen weitere Unterteilungen vorgenommen werden:

- 1) Hochgeordnete lamellare Strukturen und andere Mesophasen.
- 2) Vollständig ungeordnete kovalente Polymernetzwerke.
- 3) Partikuläre, ungeordnete Strukturen.
- 4) Netzwerke, die durch physikalische Aggregation entstehen und größtenteils ungeordnet sind, aber Regionen lokaler Ordnung enthalten.

Bei Vertretern des ersten Typs - Gelen mit seifenartiger Struktur, Phospholipiden und Tonen - beruht die Gelbildung auf elektrostatischen und/oder Van-der-Waals-Kräften. Vernetzung von Polymeren mit hohen Molekulargewichten bei oder während der Polymerisation führt zu chemischen, thermisch irreversiblen Netzwerken (\rightarrow Typ 2). Zu den Gelen des dritten Typs gehören unter anderen V_2O_5 -Gele und globulare und fibrilare Proteingele. Sie bestehen aus

1 Einleitung

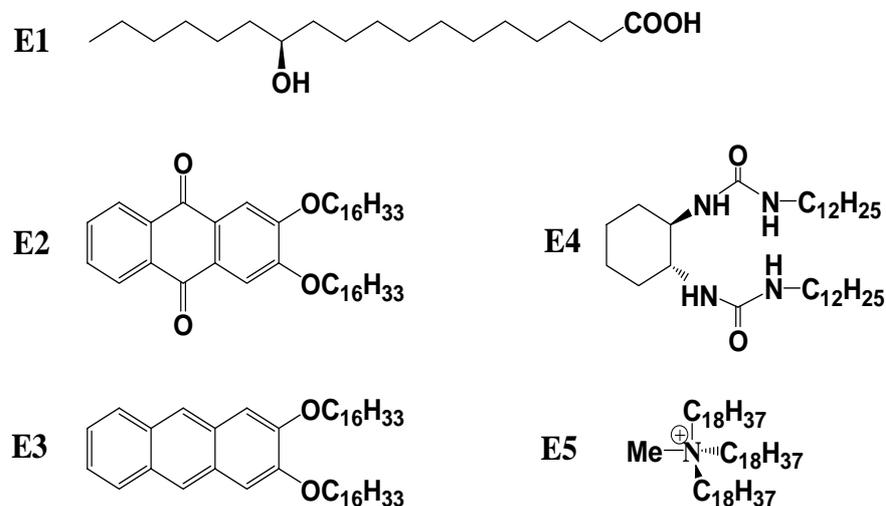
flockenartigen Niederschlägen mit Partikeln, die eine große geometrische Anisotropie auszeichnet (Nadeln, Fibrillen usw.).

Die letzte Klasse von Gelen sind die thermoreversiblen Gele. Die Bildung des dreidimensionalen Netzwerks beruht auf physikalischen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Stapelung usw. die zur Kristallisation, zur Ausbildung helicaler Strukturen oder zur Komplexierung führen.

1.2.3 Niedermolekulare Gelbildner

Niedermolekulare organische Gelbildner sind eine besondere Art der physikalischen Gele.

Die Gelbildung beruht auf ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation in faserartigen Strukturen. In Schema 1 sind einige Beispiele für niedermolekulare organische Gelbildner zusammengestellt. Die Bildung von Aggregaten kann dabei durch Wasserstoffbrücken (**E1**, **E4**), π - π -Stapelung (**E2**, **E3**), Coulomb-Wechselwirkungen (**E5**) und Van-der-Waals-Kräfte erfolgen. Lösemittelleffekte und Entropieeffekte spielen aber auch eine wichtige Rolle.



Schema 1.1: Beispiele für niedermolekulare organische Gelbildner: Als Basis eignen sich unter anderem Fettsäure **E1**²², Anthracene **E2** und Anthrachinone **E3**²³, Harnstoffe **E4**²⁴, Emulgatoren **E5**^{25, 26}.

1.2 Gele

Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation, der Reversibilität der Netzwerkbildung und ihrer großen Effektivität (oft weniger als 1 Gewichtsprozent [Gew.]) bieten niedermolekulare organische Gelbildner zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie die Herstellung von künstlichen Membranen, die Verwendung für die Katalyse, für Trennmethode oder für die Freisetzung von Arzneimitteln. Dies rückte sie in den letzten Jahren in den Focus vieler Forschungsgruppen. Trotzdem werden die meisten Gelbildner eher durch Zufall als durch gezielte Synthese gefunden.

Unter anderem haben die Forschungsgruppen von Terech, Hanabusa, Weiss, Shinkai, Boden und Feringa entscheidend zum Verständnis der Gelbildung beigetragen. So ergaben sich folgende Grundsätze für die Entwicklung eines niedermolekularen Gelbildners¹⁵:

- 1) Um eine eindimensionale Selbstorganisation zu erzwingen, müssen sich starke, selbstkomplementäre, unidirektionale zwischenmolekulare Wechselwirkungen bilden können.
- 2) Über die Bildungsenergie für die Grenzfläche zwischen Faser und Lösemittel lässt sich die Löslichkeit steuern und die Kristallisation verhindern.

Die richtige Balance zwischen Gelbildner-Gelbildner-Wechselwirkungen und den Gelbildner-Lösemittel-Wechselwirkungen zu finden ist allerdings sehr schwierig und das Lösemittel spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bei der Entwicklung von neuen Gelbildnern bleiben die Methoden zur Unterdrückung der Kristallisation etwas obskur, aber die Verwendung von flexiblen oder verzweigten Alkylketten ist meistens ein guter Ausgangspunkt.

Ein interessantes Ziel der Forschung ist die Entwicklung von antwortfähigen Gelbildnern, so genannten „smart gels“. Dazu gilt es den Prozess der Selbstorganisation mit physikalischen oder chemischen Auslösern zu koppeln. Als Auslöser können Änderungen des pH-Werts oder Bestrahlung, zum Beispiel mit UV-Licht, dienen.

1.2.4 Modell der Gelbildung

Über den Prozess der Gelbildung ist in den vorangegangenen Kapiteln schon einiges geschrieben worden. Trotzdem soll das Modell der Gelbildung, das dieser Arbeit zugrunde gelegt wird, hier noch mal kurz zusammengefasst werden.

Die gelbildende Substanz bildet über intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, π - π -Stapelung oder elektrophobe Effekte Aggregate. Diese Wechselwirkungen besitzen eine Vorzugsrichtung, die die Kristallisation in eine Richtung und

1 Einleitung

damit die Ausbildung von langen Nadeln oder Fasern begünstigt. Viele Nadeln sind über Haftpunkte mit einander verbunden und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Diese physikalischen Netzwerke besitzen reversible Sol-Gel-Übergänge bei moderaten Temperaturen. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (TEM = Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) eines solchen Gels ist in Abbildung 1.2 wiedergegeben. Das Netzwerk ist aus langen, verzweigten und ineinander verwobenen Kristallfäden aufgebaut.



Abbildung 1.2: Netzwerk eines Gelbildners: TEM-Aufnahmen eines lockeren Acetonitril-Gels mit 1 mmol Trans-(1R,2R)-diaminocyclohexan mit 7000 facher Vergrößerung.²⁷

1.3 Flüssigkristalle

Im 19. Jahrhundert entdeckte der Botaniker F. Reinitzer beim Schmelzen von Cholesterolderivaten ein doppeltes Schmelzen, einen Zwischenzustand zwischen der optisch klaren Schmelze und dem kristallinen Festkörper.²⁸

Der Nachweis der thermodynamischen Stabilität dieser Verbindung gelang O. Lehmann.²⁹ Die ersten gezielten Synthesen nahm V. Vorländer vor und G. Friedel schlug als erster ein Klassifikationsschema für den strukturellen Aufbau der flüssigkristallinen Phasen vor.^{30, 31} Seitdem haben sich die Flüssigkristalle von der Kuriosität zu einer uns alltäglich begegnenden Substanzklasse entwickelt. TFT-Monitore, Laptops, Handys, Organizer, Uhren sind nur wenige Beispiele der Anwendung von Flüssigkristallen. Je nach Anwendungsbereich müssen

1.3 Flüssigkristalle

die Flüssigkristalle viele verschiedene Aufgaben erfüllen. Wichtig sind dabei eine gute Temperaturstabilität, um eine gleichmäßige und einwandfreie Funktion in den verschiedenen Klimazonen der Erde zu gewährleisten, eine hohe mechanische Belastbarkeit sowie ein geringer Energieverbrauch des Displays, aber auch eine günstige Herstellung des Flüssigkristalls.

Das heute noch große Interesse an neuen Entwicklungen bei den Flüssigkristalle, liegt an ihren besonderen Materialeigenschaften, wie z.B. das ferroelektrische Verhalten chiraler flüssigkristalliner Phasen.

1.3.1 Flüssigkristalline Phasen

Die Flüssigkristalle können in verschiedene Gruppen eingeteilt werden.³²

Zum einen in lyotrope und zum anderen in thermotrope Flüssigkristalle. Die lyotropen Flüssigkristalle bilden durch die Wechselwirkungen mit verschiedenen Lösemitteln flüssigkristalline Phasen aus, während die thermotropen allein durch die Erhöhung der Temperatur von einer in die andere Phase übergehen. Außerdem unterteilt man die Strukturen der Flüssigkristalle je nach ihrer Molekülgestalt in kalamitische (stäbchenförmige), diskotische (scheibchenförmige) und sanidische (lattenförmige) Mesogene.

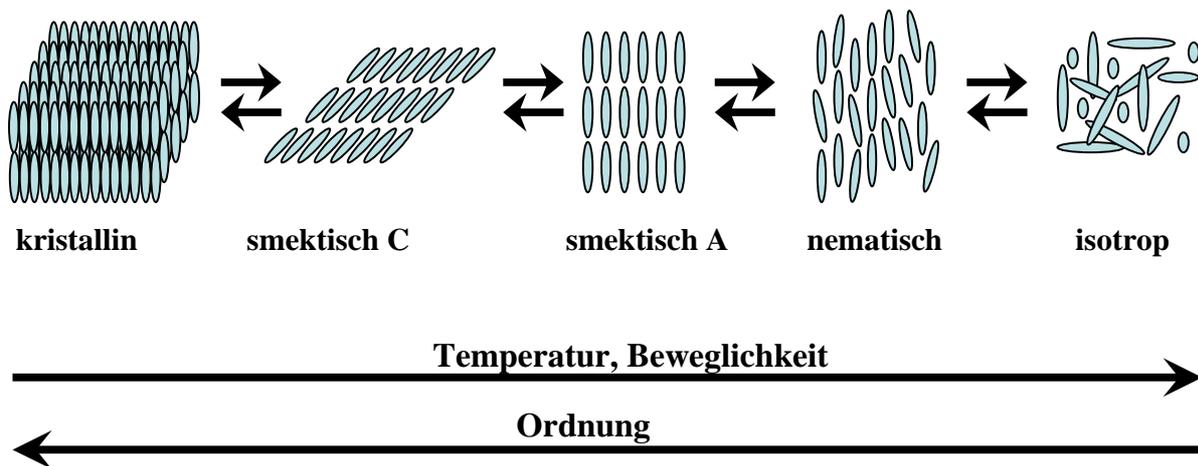


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Phasen und des Ordnungsgrads.

1 Einleitung

Bei thermotropen calamitischen Flüssigkristallen unterscheidet man anhand des Ordnungsgrads a) smektische und b) nematische Phasen. In Abbildung 1.3 sind die Strukturen der Phasen schematisch dargestellt.

Der Ordnungsgrad nimmt von der isotropen Phase, die vollständig ungeordnet ist, über die nematische und die smektische Phase bis zur vollständig geordneten kristallinen Phase (k) zu. In der isotropen Phase (i) sind die Längsachsen der Moleküle und die Molekülschwerpunkt ungeordnet.

In der nematischen Phase (n) sind nur die Moleküle untereinander entlang ihrer Längsachsen parallel geordnet, aber die Molekülschwerpunkte sind ungeordnet. Die gemeinsame Vorzugsrichtung der Moleküle wird auch als Direktor n bezeichnet. Die smektischen Phasen smektisch A (SmA) und smektisch C (SmC) sind zusätzlich zu den Längsachsen auch die Molekülschwerpunkte in Schichten geordnet. Die SmA-Phase und die SmC-Phase unterscheiden sich lediglich durch die Ausrichtung ihres Direktors. Während in der SmA-Phase der Direktor senkrecht zur Schichtebene steht, ist er in der SmC-Phase um einen temperaturabhängigen Winkel, den Tiltwinkel θ gekippt.

Zurzeit sind 12 smektische Phasen bekannt, auf die ich hier nicht weiter eingehen möchte.^{33, 34}

1.3.2 Flüssigkristalline Phasen mit chiralen Mesogenen

Besitzen die Mesogene chirale Gruppen, so erhält man eine Modifikation der besprochenen Phasen mit einer helicalen Überstruktur. So wird aus einer nematischen Phase die so genannte cholesterische (n^*)-Phase. Durch kontinuierliche Verdrehung der Vorzugsrichtung der Mesogene beschreibt der Direktor eine Helix, wobei sowohl links als auch rechtsgängige Strukturen (Helices) möglich sind. Der Abstand zweier nematischer Schichten entlang der Helixachse, welche eine Umdrehung von 360° beschreibt, wird als Ganghöhe oder Pitch p_0 der Helixachse definiert.

Durch den Einbau von chiralen Gruppen in eine smektische Phase erhält man das chirale Analogon der SmC-Phase, die chirale SmC*-Phase.

Diese Phasen besitzen ferroelektrische Eigenschaften. Das heißt, dass sie eine elektrische Polarisation besitzen, die auch bei der Feldstärke Null nicht verschwindet, die so genannte Spontanpolarisation. Die Zeit, die die Mesogene benötigen um sich nach dem angelegten Feld auszurichten, wird als Schaltzeit τ bezeichnet. Sie ist nicht nur von der Art der Flüssigkristalle,

1.3 Flüssigkristalle

sondern auch von der Frequenz und der angelegten Spannung abhängig. Die ferroelektrischen Eigenschaften lassen sich sehr gut mit Polymeren vereinbaren. Werden diese Polymere mit vernetzbaren Gruppen versehen, so können nach ihrer Vernetzung ferroelektrische Elastomere mit piezoelektrischen Eigenschaften erhalten werden. Eine Stabilisierung von Flüssigkristallen kann auch durch Vergelung mit niedermolekularen Gelbildnern erfolgen. Die Reversibilität, der auf niedermolekularen Gelbildnern beruhenden Netzwerke, bietet neue Perspektiven für die Entwicklung von piezoelektrischen Sensoren und Aktuatoren. Somit wurde die Vergelung von Flüssigkristallen zu einem interessanten Forschungsgebiet.

1.3.3 Vergelung von Flüssigkristallen

Vergelte Flüssigkristalle ähneln netzwerkstabilisierten Flüssigkristallen^{35, 36} oder flüssigkristallinen Elastomeren.^{29, 37, 38} Der Vorteil von vergelten Flüssigkristallen ist, dass die Stabilisierung vollständig reversibel ist.

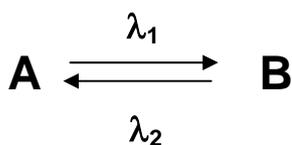
Bisher wurden nur wenige vergelte Flüssigkristalle erforscht. Die meisten Gruppen beschäftigen sich mit der Vergelung nematischer oder cholesterischer Flüssigkristalle.³⁹⁻⁴³ Nur wenige vergelen smektische oder sogar chirale smektischen Flüssigkristallen.⁴⁴⁻⁴⁶ In allen bisher veröffentlichten Arbeiten wurden Flüssigkristalle mit nur einer Komponente verwendet, die insbesondere bei chiralen smektischen Flüssigkristallen nur durch sehr aufwendige Synthesen erhalten werden können.

In der Industrie finden aber hauptsächlich Mischungen verschiedener Flüssigkristalle Anwendung. Sie werden durch die verschiedenen Zusammensetzungen genau auf die Bedürfnisse abgestimmt. Für Displays z.B. benötigt man Flüssigkristalle, die eine hohe Spontanpolarisation besitzen. Die Synthese von chiralen Molekülen ist im Allgemeinen sehr aufwendig. Die Industrie macht es sich daher zu nutze, dass schon eine kleiner Anteil eines chiralen Moleküls eine SmC*-Phase in einem smektischen Flüssigkristall induzieren kann. Dieses Molekül muss selbst nicht einmal ein Flüssigkristall sein, es muss nur in ausreichendem Maße im Flüssigkristall oder in der Flüssigkristallmischung „löslich“ sein, ohne die Phasenübergänge des Systems entscheidend zu verändern. So lassen sich mit verhältnismäßig wenig synthetischem Aufwand maßgeschneiderte Flüssigkristalle erhalten.

1.4 Photoschaltbare Moleküle

Moleküle, deren physikalische Eigenschaften reversibel durch Licht geschaltet werden können, wurden sehr intensiv untersucht. Photoschaltbare Systeme werden sowohl in der photooptischen Technologie als auch beim Design von photo-regulierbaren Bauteilen verwendet.⁴⁷

Für diese Anwendungen werden zwei signifikant verschiedene und stabile Zustände eines Moleküls benötigt, die durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen vom einen in den anderen Zustand überführt werden können (Schema 1.2). Die Moleküle A und B unterscheiden sich dabei nicht nur in ihren Absorptionsspektren, sondern auch in ihren Brechungsindices, ihren dielektrischen Konstante und ihrer geometrischen Struktur.



Schema 1.2: Optischer Schalter.

Die Licht induzierten strukturellen Veränderungen der photoschaltbaren Moleküle können Tautomerie, cis-trans-Isomerisierung und elektrokliner Ringschluss sein. Ein Beispiel für die cis-trans-Isomerisierung sind die Azobenzole.

1.4.1 Photochemie der Azobenzole

Eine der wichtigsten und größten Farbstoffklassen ist die der Azofarbstoffe. Der erste Azofarbstoff, das Anilingelb, wurde schon 1861 entdeckt.¹⁹ Alle Azofarbstoffe besitzen die allgemeine Formel $R^1-N=N-R^2$, wobei ein Farbstoffmolekül auch mehrere Azogruppen enthalten kann. Die einfachsten Azofarbstoffe sind die Derivate des Azobenzols $Ph-N=N-Ph$. Sie können in zwei stereoisomeren Formen vorliegen (Abbildung 1.4). Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt überwiegend die stabilere trans-Form vor, während die labilere cis-Form durch photochemische Umlagerung entsteht. Letztere wurde 1937 erstmals isoliert.⁴⁸

1.4 Photoschaltbare Moleküle

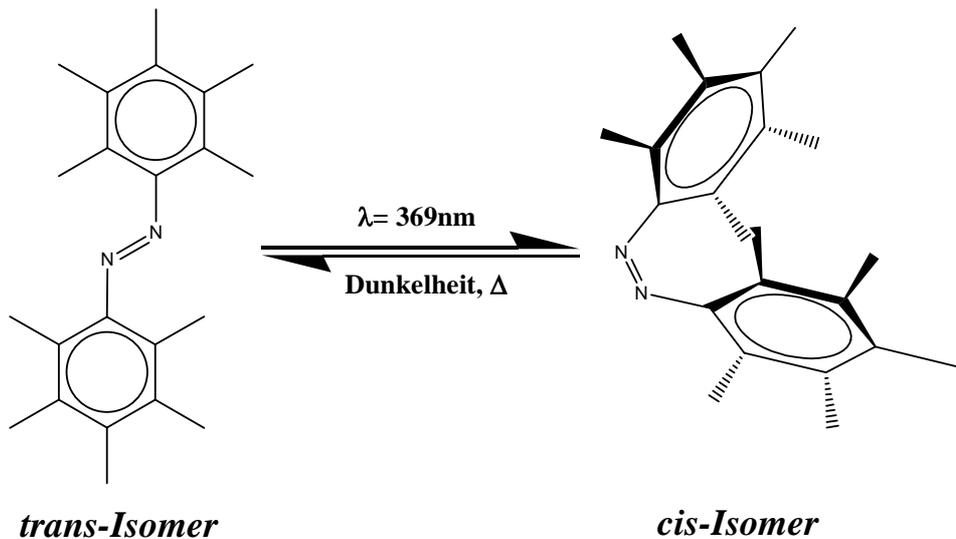


Abbildung 1.4: Die Stereoisomere der Azobenzole.

Die beiden Stereoisomere unterscheiden sich nicht nur in der räumlichen Anordnung, sondern auch in ihren Dipolmomenten. Trans-Azobenzol ist planar und besitzt kein Dipolmoment. Cis-Azobenzol dagegen ist aufgrund der Wechselwirkung der beiden Aromaten verdrillt. Es besitzt ein Dipolmoment von ca. 3 Debye in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls.⁴⁸

Die mit Hilfe der MO-Methode (**M**olekül-**O**rbital-Methode) ermittelten Werte für die Absorptionseigenschaften der Azobenzole stimmen gut mit experimentellen Werten überein.⁴⁹

Das UV-Vis-Spektrum von Azobenzol zeigt drei Absorptionsbanden. In einem Orbitaldiagramm können die dazugehörigen Übergänge diskutiert werden. Abbildung 1.5 zeigt die drei höchsten besetzten und die drei niedrigsten unbesetzten π -Orbitale des Azobenzolsystems.

1 Einleitung

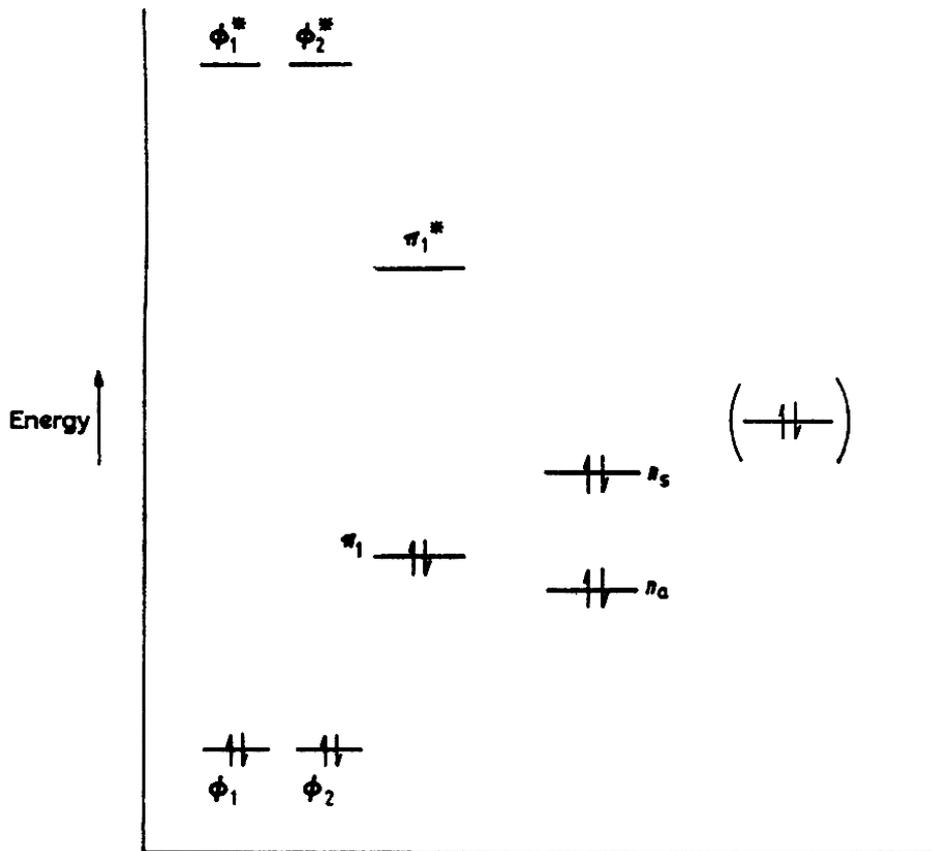


Abbildung 1.5: MO-Diagramm für das Azobenzolsystem.⁴⁹ Das Orbital in Klammern liegt vor, wenn ein Substituent mit freien Elektronenpaaren in Konjugation mit dem π -Elektronensystem steht. Seine Energie kann je nach Art des Substituenten variieren.

Die nichtbindenden Orbitale an den zwei Stickstoffatomen wechselwirken miteinander und spalten damit in die zwei Orbitale n_a und n_s auf. Der $n_s \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang ist teilweise verboten. Er hat sein Absorptionsmaximum bei 440 nm für trans-Azobenzole und bei 430 nm für cis-Azobenzole⁴⁹ und ist somit der energieärmste Übergang. Außerdem ist er von Substituenteneinflüssen weitgehend unabhängig. Für den $n_a \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang wird angenommen, dass er erst bei wesentlich kürzeren Wellenlängen stattfindet.⁵⁰ Im UV-Bereich findet man für trans-Azobenzol bei 314 nm und für cis-Azobenzol bei 280 nm liegende Banden, die dem $\pi_1-\pi_1^*$ -Übergang zuzuordnen sind. Dieser Unterschied geht auf die nicht-planare Anordnung des π -Systems im cis-Isomer, im Gegensatz zur planaren im trans-Isomer zurück. Besitzen die Azobenzole Substituenten mit freien Elektronenpaaren wie z.B. $-\text{OH}$ -

1.4 Photoschaltbare Moleküle

oder -NH₂-Gruppen, so kommt ein weiteres mit zwei Elektronen besetztes π -Orbital (Abbildung 1.5 in Klammern) dazu. Von diesem findet nun der π - π^* -Übergang statt. Das macht ihn energieärmer und so wird die π - π^* -Bande zu längeren Wellenlängen verschoben. Aus diesem Grund besitzen viele Azobenzole intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum. Die höchste Energie benötigen die ϕ - ϕ^* -Übergänge, deren Absorptionsbanden bei beiden Isomeren zwischen 230 nm und 240 nm liegen.

Die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften ermöglichen eine photochemische Umwandlung der beiden Isomere. Durch Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich einer Bande liegt, kommt es zur Isomerisierung bis ein neues photostationäres Gleichgewicht vorliegt. Dabei erhält man umso mehr cis-Isomer je stärker das Trans-Isomer und je schwächer das Cis-Isomer bei der eingestrahnten Wellenlänge absorbiert.

Um eine möglichst hohe Ausbeute an cis-Isomer zu erhalten, strahlt man im spektralen Bereich der π - π^* -Banden ein, da hier die Extinktionskoeffizienten für cis-Azobenzole wesentlich kleiner sind als für trans-Azobenzole und zusätzlich die Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Einstrahlen in den spektralen Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande begünstigt die Bildung des trans-Isomers. Jedoch sind die Ausbeuten geringer, da die Differenz der Extinktionskoeffizienten kleiner ist.

Die cis-Azobenzolderivate sind thermodynamisch instabil. Unter Ausschluss von Licht tritt eine vollständig Rückisomerisierung in die trans-Form ein. Die Geschwindigkeit der Rückisomerisierung wird von den Substituenten beeinflusst.⁵¹ Azobenzole mit Akzeptorsubstituent auf der einen und Donorsubstituent auf der anderen Seite isomerisieren im Allgemeinen schneller als Donor-Donor substituierte Derivate.

Neben den oben diskutierten Reaktionen können unter bestimmten Bedingungen Photoreduktionen⁵² und Photocyclisierungen⁴⁹ auftreten.

2 Motivation/Zielsetzung

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden die elektromechanischen Eigenschaften von ferroelektrischen Flüssigkristallen^{53, 54} untersucht. Da niedermolekulare unvernetzte Flüssigkristalle äußeren Einflüssen wie z.B. Druck durch Fließen ausweichen können, ist es für viele Messungen nötig sie in einer Matrix zu stabilisieren.

Eine Möglichkeit zur Stabilisierung ist, ferroelektrische Flüssigkristalle in ein Polymer einzubinden (netzwerkstabilisierte Flüssigkristalle^{35, 36} oder flüssigkristalline Elastomere^{29, 37, 38}), in dem die flüssigkristalline Ordnung und die flüssigkristallinen Phasenübergänge erhalten bleiben. Durch photochemische Vernetzung können so Netzwerke aufgebaut werden, die weiterhin ferroelektrisch schaltbar sind und zudem piezoelektrische Effekte zeigen.⁵⁵⁻⁵⁷ Der elektrostriktive Effekt ist von der Orientierung der Mesogene abhängig. Die photochemische Vernetzung ist irreversibel und so kann nur ein Zustand pro Probe eingefroren und vermessen werden. Die Herstellung der ferroelektrischen Flüssigkristallpolymere (LC-Polymer) ist mit großem synthetischem Aufwand verbunden. Alternativ dazu benutzten Kato et al.⁵⁸ niedermolekulare Gelbildner um Flüssigkristalle zu stabilisieren.

Wie schon in der Einleitung beschrieben, sind die von niedermolekularen Gelbildnern ausgebildeten Netzwerke thermoreversibel. Mit einer Probe können also mehrere Orientierungen stabilisiert und vermessen werden. Erste Versuche mit *trans*-(1R,2R)-Bis-(dodecanoylamino)cyclohexan⁵⁸ zeigten, dass es möglich ist einen polaren Zustand der ferroelektrischen Flüssigkristalle zu stabilisieren.⁴⁴ Damit tauchten aber auch erste Probleme auf:

Der Gelbildner soll in der isotropen Phase des Flüssigkristalls gelöst sein und beim Abkühlen in die smektische Phase das System gelieren. Gleichzeitig muss aber noch genug Zeit zur Orientierung bleiben. Setzt die Gelierung zu früh ein, kann keine polare Orientierung stabilisiert werden. Damit bleibt nur ein kleiner Temperaturbereich in dem die Probe verarbeitet werden kann. Außerdem darf der Gelbildner beim Abkühlen nicht makroskopisch auskristallisieren, da sonst keine ausreichende Orientierung mehr erhalten werden kann.

2 Motivation/Zielsetzung

Außerdem stellt jeder Flüssigkristall an den Gelbildner andere Anforderungen bezüglich der Gelbildungstemperatur und der Löslichkeit. Deshalb ist es notwendig, genau auf diese Systeme zugeschnittene Gelbildner zu synthetisieren. Ansätze zur Optimierung der Gelbildner können daher in zwei Richtungen zielen:

- 1) Kann der Gelbildner mit einem „Schalter“ versehen werden, beispielsweise einer photoschaltbaren Gruppe? Dies könnte es ermöglichen, die Gelbildung zum gewünschten Zeitpunkt photochemisch auszulösen.
- 2) Können mesogene Strukturen eingeführt werden, um die Kompatibilität und die Wechselwirkungen zwischen LC-Phase und Gelbildner zu verbessern?

Photoschaltbare Gelbildner sind bis jetzt noch sehr rar⁵⁹⁻⁶² und nur wenige wurden zur Vergelung^{60, 62} von Flüssigkristallen verwendet.

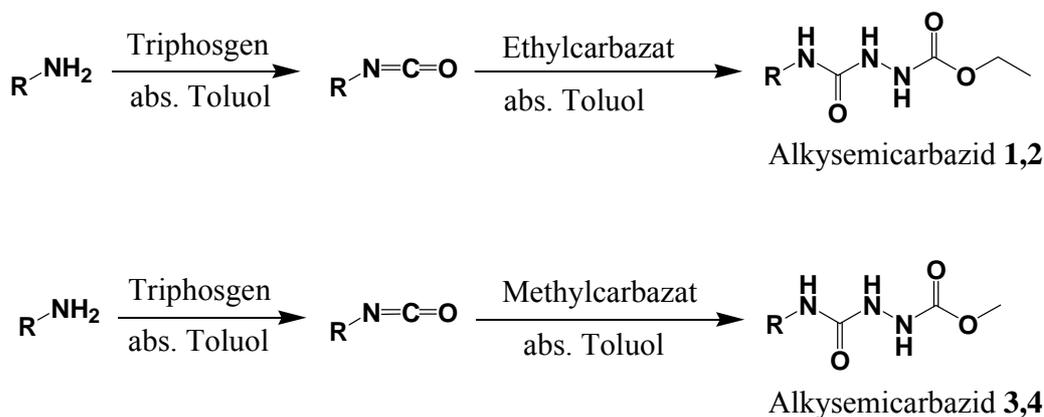
In dieser Arbeit sollen Gelbildner synthetisiert werden, die als „Schalter“ Azobenzolgruppen tragen. Azobenzolgruppen können durch die Bestrahlung mit Licht wie oben beschrieben (Kapitel 1.4.1) cis-trans-isomerisiert werden. Gleichzeitig sind sie mesogene Gruppen und können die Kompatibilität von Gelbildner und Flüssigkristall erhöhen. Aufgrund der Konformationsänderung der Azogruppe bei der trans-cis-Isomerisierung kann damit gerechnet werden, dass beide Isomere unterschiedlich stark zur Gelbildung neigen. So konnte schon für ein Beispiel belegt werden⁶³, dass der Gelpunkt der cis-Form deutlich niedriger als der der trans-Form liegt. So könnte durch trans-cis-Umlagerung die Gelbildung bei entsprechend höheren Temperaturen gehemmt und durch cis-trans-Umlagerung entsprechend initiiert werden. Damit ergibt sich für diese Arbeit die Aufgabe, azobenzolhaltige Verbindungen mit potentiell gelbildenden Eigenschaften zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Gelbildungseigenschaften zu untersuchen. Dabei sollen neben den herkömmlichen organischen Lösemitteln auch Flüssigkristalle vergelt werden. Der Nachweis der Vergelung kann im Falle der Flüssigkristalle auf Grund der Phasenübergänge und der höheren Viskosität nicht immer mit den herkömmlichen Methoden erbracht werden. Die Entwicklung neuer Methoden oder die Modifikation bekannter Methoden zur Überprüfung der Gelbildung ist daher notwendig.

3 Synthese

Als molekulares Grundmotiv für die Gelbildung sollte auf die Semicarbazidgruppe zurückgegriffen werden die erstmals von T. Geiger⁶⁴ zur Herstellung von Niedermolekularen Gelbildnern beschrieben worden war. Damit ergab sich primär die Notwendigkeit azobenzolhaltige Semicarbazide und Alkylsemicarbazide als Referenz herzustellen.

3.1 *Synthese der Alkylsemicarbazide*

Die Synthese der Alkylsemicarbazide wurde bereits von T. Geiger⁶⁴ vorgestellt. Sie wurden als effektive Gelbildner für Toluol beschrieben. Wobei das Oktylsemicarbazid und das Decylsemicarbazid mit Toluol Gele bilden, die über mehrere Monate stabil sind. Aus diesem Grund wurden diese Semicarbazid nach der von Geiger beschriebenen Vorschrift hergestellt, um ihre Vergelungseigenschaften für andere organische Lösemittel und die Stabilisierung von Flüssigkristallen eingehender zu untersuchen. Die Synthese erfolgt in zwei Stufen, wie aus Schema 3.1 zu ersehen.



Schema 3.1: Synthese der Alkylsemicarbazide **1-4**.

Zuerst erfolgt die Herstellung eines Isocyanats aus einem primären Amin und dann die Umsetzung mit Ethylcarbazat zu den Alkylsemicarbaziden **1** und **2**. Durch die Umsetzung der Isocyanate mit Methylcarbazat erhält man die neuen Alkylsemicarbazide **3** und **4**. Die

3.2 Synthese der Alkylcarbamidsäureester

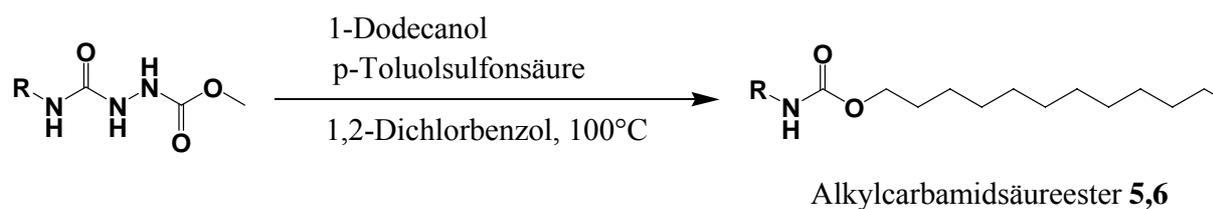
Reaktion wird in absolutiertem Toluol durchgeführt, dass nach Ende der Reaktion beim Abkühlen vergelt. Nachdem das Lösemittel entfernt und das Produkt mit Toluol gewaschen wurde, ist keine weitere Aufreinigung mehr nötig. Die Synthese liefert hohe Ausbeuten von 90-95% (Kapitel 6.1). Die so erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Synthetisierte Alkylsemicarbazide.

Produkt	Rest R	Ester
1	C ₈ H ₁₇	Ethylester
2	C ₁₀ H ₂₁	Ethylester
3	C ₈ H ₁₇	Methylester
4	C ₁₀ H ₂₁	Methylester

3.2 Synthese der Alkylcarbamidsäureester

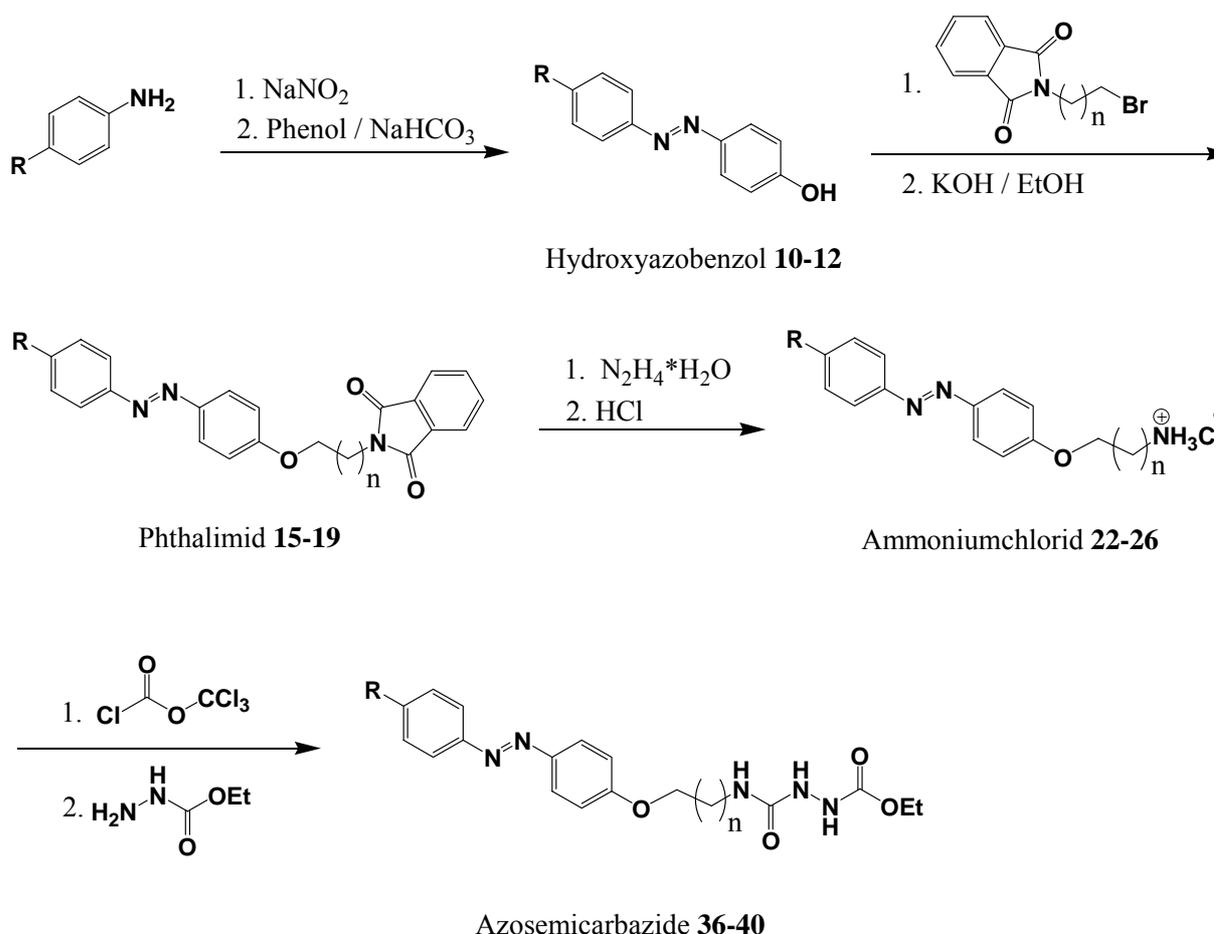
Die Methylsemicarbazide **3** und **4** werden, wie in Schema 3.2 zu sehen, mit 1-Dodecanol in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure in 1,2-Dichlorbenzol bei 100°C gekocht. Dabei wird das Semicarbazidmotiv zu einem Carbamidsäureester umgesetzt. Die Produkte **5** (Oktylcarbamidsäureester) und **6** (Decylcarbamidsäureester) werden in guter Ausbeute nach säulenchromatischer Aufreinigung erhalten.



Schema 3.2: Synthese der Alkylcarbamidsäureester **5, 6**.

3.3 Synthese der Azosemicarbazide

Da die Alkylsemicarbazide als gute Gelbildner bekannt sind⁶⁴, soll das Semicarbazidmotiv mit einer photoschaltbaren Gruppe kombiniert werden. Dies erfolgt über eine fünfstufige Synthese, die in Schema 3.3 dargestellt ist.

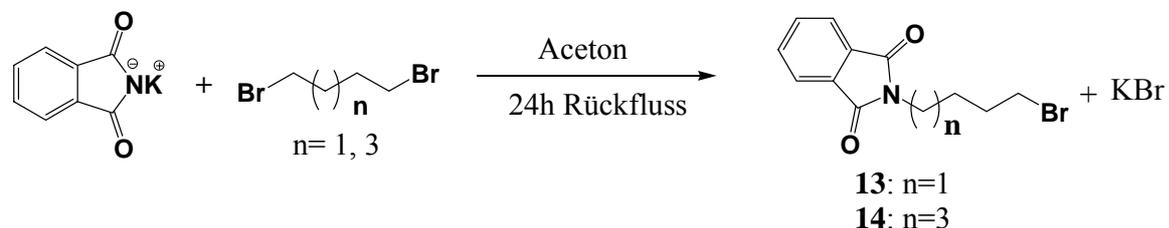


Schema 3.3: Synthese der Azosemicarbazide **36-40**.

Im ersten Schritt werden durch die Azokupplung von n-Alkylanilinen mit Phenol die Hydroxyazobenzole **10-12** hergestellt. Dabei wird der Alkylrest variiert. Die aus einer Gabrielsynthese (Schema 3.4) erhaltenen Bromalkylphthalimide werden mit den Hydroxyazobenzolen umgesetzt. Durch Hydrazinolyse werden die Ammoniumchloride **22-26** hergestellt, die durch Umsetzung mit Diphosgen zu den entsprechenden Isocyanaten reagieren. Die Isocyanate lässt man ohne weitere Aufreinigung mit Ethylcarbazat in Toluol zu den Semicarbaziden **36-40** reagieren. Bis auf das Isocyanat werden alle Produkte durch

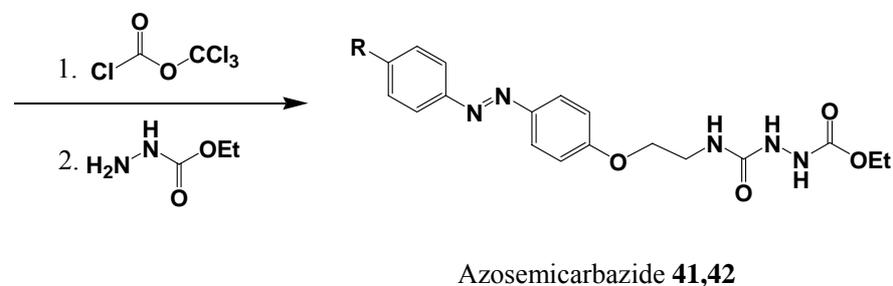
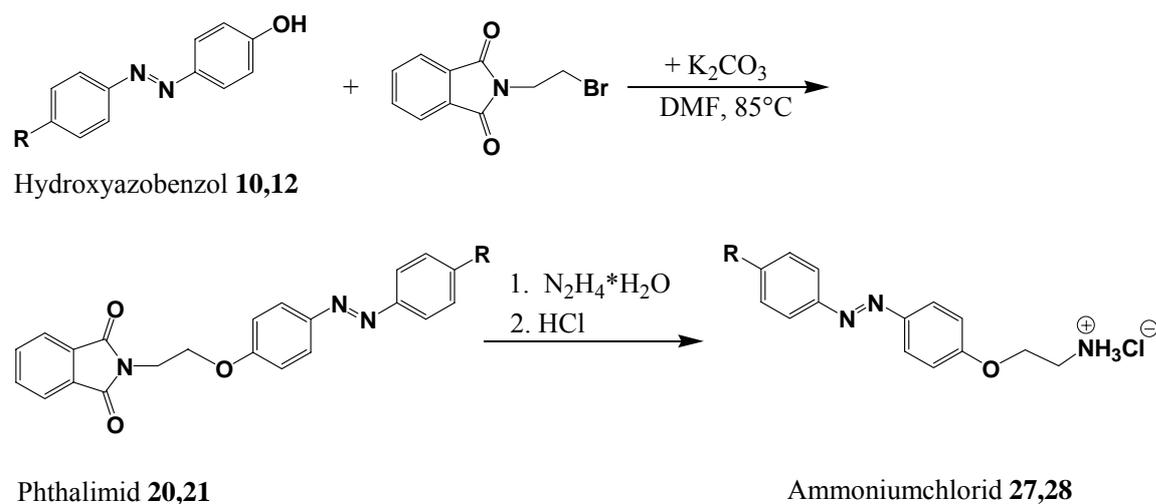
3.3 Synthese der Azosemicarbazide

Umkristallisation gereinigt. Lediglich die Semicarbazide werden säulenchromatographisch gereinigt.



Schema 3.4: Synthese der Bromalkylphthalimide **13** und **14**.

Durch die in Schema 3.4 beschriebene erste Stufe einer Gabrielsynthese werden Brombutylphthalimid **13** und Bromhexylphthalimid **14** hergestellt. Bromethylphthalimid wurde käuflich erworben.



Schema 3.5: Synthese der Azosemicarbazide **41** und **42**.

3 Synthese

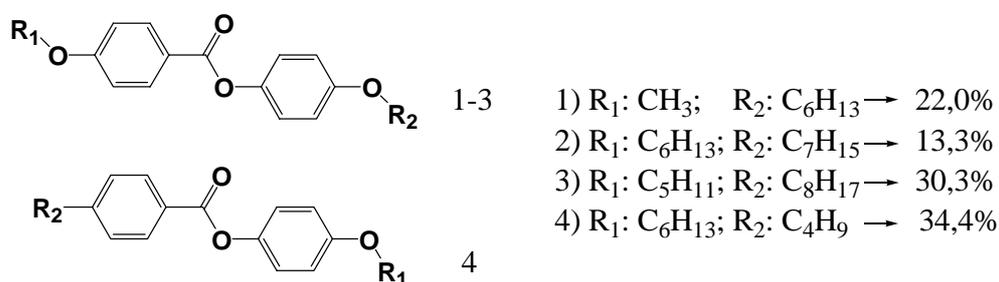
Die Veretherung mit Bromethylphthalimid kann nicht wie in Schema 3.3 beschrieben mit KOH in EtOH erfolgen. Die Umsetzung erfolgt deshalb unter milderen Bedingungen mit K_2CO_3 in DMF bei $80^\circ C$ (Schema 3.5). Die Hydrazinolyse zum Ammoniumchlorid, die Umsetzung zum Isocyanat und die Herstellung des Semicarbazids erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die bereits beschriebene Synthese der Semicarbazide **36-40**. Die synthetisierten Azosemicarbazide sind in Tabelle 4.2 zusammen gestellt.

Tabelle 3.2: Synthetisierte Azosemicarbazide.

Produkt	Alkylrest R	n
36	C_4H_9	3
37	C_6H_{13}	3
38	C_7H_{15}	3
39	C_4H_9	5
40	C_6H_{13}	5
41	C_4H_9	-
42	C_6H_{13}	-

3.4 Flüssigkristalle

Für die synthetisierten Semicarbazide sollen neben der Vergelung von herkömmlichen organischen Lösemitteln auch die Stabilisierung von Flüssigkristallen untersucht werden. Hierzu werden zwei flüssigkristalline Mischungen angesetzt, wie sie üblicher Weise auch in der Industrie Anwendung finden.

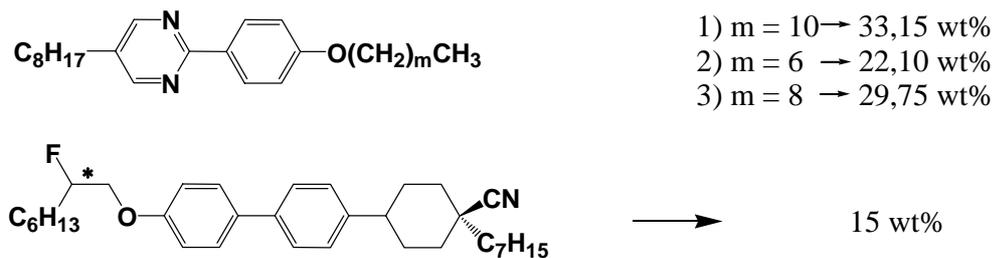


Schema 3.6: Zusammensetzung der Flüssigkristallmischung **LC I**.
Phasenübergänge in $^\circ C$: k10 n 74 i.

3.4 Flüssigkristalle

Die Flüssigkristallmischung **LC I** besitzt bei Raumtemperatur eine nematische Phase und besteht aus 4 Komponenten. Die Struktur und die genaue Zusammensetzung sind in Schema 3.6 aufgeführt.

Die flüssigkristalline Mischung **LC II** besteht aus 3 flüssigkristallinen Komponenten und einer chiralen nicht flüssigkristallinen. Durch die in Schema 3.7 gezeigte Zusammensetzung der flüssigkristallinen Komponenten erhält man eine smektische Phase, die sich über einen breiten Temperaturbereich erstreckt. **LC II** besitzt eine SmC*-Phase von 9°C bis 62°C und ein SmA-Phase von 62-65°C. Durch den Zusatz von 15% der chiralen Komponente wird die SmC-Phase in eine SmC*-Phase verwandelt und erlaubt so die Untersuchung von ferroelektrischen Eigenschaften an dem System. Die Phasenübergangstemperaturen werden durch die chirale Komponente nur geringfügig verschoben. Mit der Zusammensetzung aus Schema 3.7 erhält man folgende Phasenübergänge: k 9°C SmC*63°C SmA 65°C n 76°C i.



Schema 3.7: Zusammensetzung der Flüssigkristallmischung **LC II**.
 Phasenübergänge in °C: k 9 SmC* 63 SmA 65 n 76 i.

4 Charakterisierung

4.1 *Gelbildung*

Die Fähigkeit organischer Substanzen zur Vergelung von organischen Lösemitteln wird im Allgemeinen mit der „Testtube-Tilt-Methode“ untersucht (Abbildung 4.1a). Hierzu werden wenige Milligramm der gelbildenden Substanz in etwas Flüssigkeit gegeben, unter Erhitzen gelöst und schnell abgekühlt. Die gelbildende Substanz sollte in der ausgewählten Flüssigkeit bei Raumtemperatur nur schlecht bis gar nicht löslich sein, sich aber in der Hitze vollständig auflösen. Die heiße Lösung wird in einem Eisbad abgeschreckt. Lässt sich das Gefäß nach einigen Minuten auf den Kopf stellen, ohne dass die Probe herausläuft, wird eine Gelbildung festgestellt. Die minimale Gelbildungskonzentration an Feststoff, wird durch sukzessive Erhöhung des Flüssigkeitsvolumens ermittelt.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zusammengetragen. Die Gelbildungseigenschaften der Alkylsemicarbazide **1-4** und Azosemicarbazide **36-42** wurde anhand einer Reihe von organischen Lösemitteln untersucht, von denen sich die Benzolderivate am Besten eignen. Weiter ist es kaum verwunderlich, dass unpolare Flüssigkeiten besser geeignet sind als polare, die häufig sogar als Lösemittel für die Semicarbazide fungieren. Neben den in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 aufgeführten Lösemitteln wurden unter anderem auch Aceton, THF und Acetonitril getestet. In allen dreien sind die Semicarbazide bei Raumtemperatur löslich. Da die Schmelztemperatur der Semicarbazide über 100°C liegt, ist neben der Polarität auch der Siedepunkt ein entscheidendes Kriterium. Ether z. B. verdampft bevor man die Semicarbazide in Lösung bringen kann. In geschlossenen Gläschen lassen sich bis zu einem gewissen Grad auch Flüssigkeiten mit Siedepunkten unter 100°C auf Gelbildung untersuchen, aber trotz Dichtung entweicht die Flüssigkeit, wenn der Dampfdruck zu hoch wird und die Konzentrationen werden verfälscht. Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Lösemittel in der Tabelle als repräsentabler Querschnitt ausgewählt, um einen Überblick über die Gelbildungseigenschaften der Semicarbazide zu erhalten.

4.1 Gelbildung

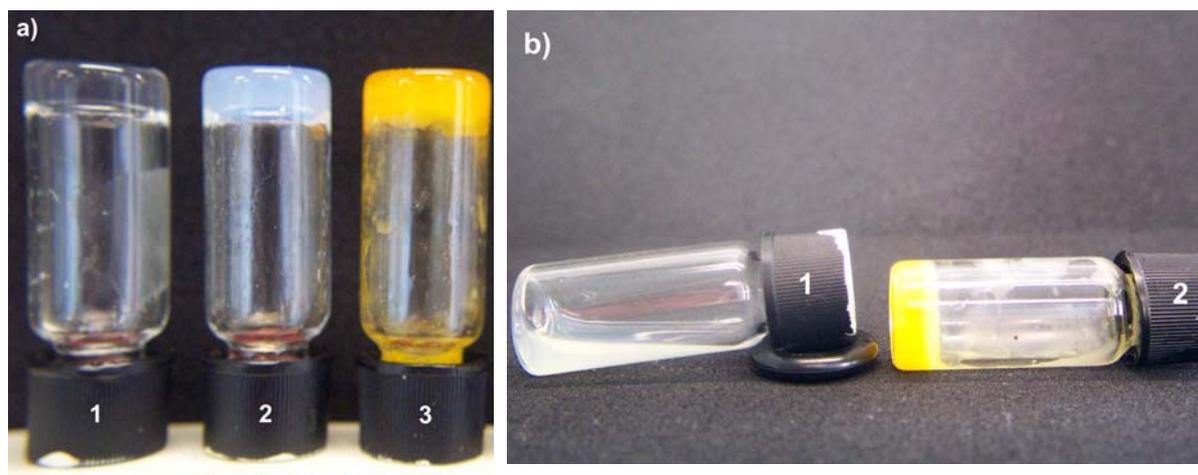


Abbildung 4.1: Bild der Test-Tube-Tilt-Methode: a) organischen Gele: 1) Oktylsemicarbazid **1** in Toluol (1,2 Gew.%), 2) Oktylsemicarbazid **1** in Decalin(7,1 Gew.%), 3) Azosemicarbazid **37** in Decalin (7,3 Gew.%).
b) LC I-Mischung 1) pur und 2) mit 2,5 Gew.% **37**.

Wie Tabelle 4.1 zu entnehmen, bilden Alkylsemicarbaziden bereist bei 0,5 Gew.% stabile Gele mit Toluol. Die Gele von Toluol und 1,2-Dichlorbenzol sind transparent. Decalin, Cyclohexan und Tetralin benötigen Feststoffkonzentration von 6-10 Gew.%. Diese Gele sind opak. Gele mit Toluol und 1,2-Dichlorbenzol sind auch außerhalb der Probengläschen formstabil. So kann man, wie in Abbildung 4.3a zu sehen, z.B. aus einem Toluolgel mit 2,5 Gew.% **1** eine beliebige Form, hier ein M, ausschneiden. Die anderen verhalten sich wie sehr zähflüssiger Honig, wenn man sie mit dem Spatel aus den Probengläschen entnimmt. Ein Oktylsemicarbazidgel mit Decalin (7,1 Gew.% **1**) kann aber trotzdem eine kleine Stahlkugel tragen (Abbildung 4.2b). Die Vergelungseigenschaften der Alkylsemicarbazide **1, 2** und **3, 4** unterscheiden sich kaum. Die Carbamidsäureester **5** und **6** haben, wie der Tabelle zu entnehmen, keine gelbildenden Eigenschaften.

4. Charakterisierung

Tabelle 4.1: Gelbildungseigenschaften der Alkylsemicarbazide **1-4** und der Carbamidsäureester **5, 6**. u = unlöslich, l = löslich, g = Gel (min. Gew.%).

Lösemittel	Alkylsemicarbazid				Carbamidsäureester	
	1	2	3	4	5	6
Toluol	g (0,5%)	g (0,6%)	g (0,6%)	g (0,5%)	l	l
Decalin	g (6%)	g (5,5%)	g (5,6%)	g (5,7%)	l	l
1,2-Dichlorbenzol	g (2,5%)	g (2,3%)	g (2,4%)	g (2,5%)	l	l
Cyclohexan	g (10%)	g (9%)	g (9,5%)	g (9,7%)	l	l
Tetralin	g (9%)	g (9%)	g (10%)	g (9,5%)	l	l
Heptan	u	u	u	u	l	l
H ₂ O	u	u	u	u	l	u
Ethanol	l	l	l	l	l	l
Acetonitril	l	l	l	l	u	u

Die azohaltigen Semicarbazide benötigen meistens höhere Feststoffkonzentrationen für stabile Gele (Tabelle 4.2). Im Gegensatz zu den Alkylsemicarbaziden lassen sich mit den Azosemicarbaziden 1,2-Dichlorbenzol und Decalin besser vergelen als Toluol. Cyclohexan vergelen sie gar nicht.

Tabelle 4.2: Gelbildungseigenschaften der Azosemicarbazide **36-42**. u = unlöslich, l = löslich, g = Gel (min. Gew.%).

Lösemittel	Azosemicarbazid						
	36	37	38	39	40	41	42
Toluol	g (9%)	g (10%)	g (8,5%)	g (7,7%)	g (5,4%)	g (16%)	g (15%)
Decalin	g (8,3%)	g (4,8%)	g (7,2%)	g (6%)	g (5,7%)	g (14%)	g (13%)
1,2-Dichlorbenzol	g (4,8%)	g (4,4%)	g (6,4%)	g (6,7)	g (5,4%)	g (15%)	g (13,5%)
Cyclohexan	u	u	u	u	u	u	u
Tetralin	g(10,6%)	g (9,3%)	g (13,2%)	g (8,4%)	g (6,6%)	g (19%)	g (16,3%)
Heptan	u	u	u	u	u	u	u
H ₂ O	u	u	u	u	u	u	u
Ethanol	l	l	l	l	l	l	l

4.1 Gelbildung

Zur Vergelung von Tetralin werden sowohl von den Alkylsemicarbaziden, als auch von den Azosemicarbaziden sehr hohe Feststoffkonzentrationen von 9-13 Gew.% benötigt. Die Gele sind opak und nur einige Tage stabil. Die Gele der Azosemicarbazide mit Toluol und 1,2-Dichlorbenzol sind ebenfalls formstabil, während Gele mit Decalin und Tetralin die Konsistenz von zähflüssigem Honig besitzen. Es lassen sich zwar keine scharfen Konturen darstellen, aber trotzdem sind sie stabil genug um eine kleine Stahlkugel zu tragen, wie man auf Abbildung 4.2a sehen kann.

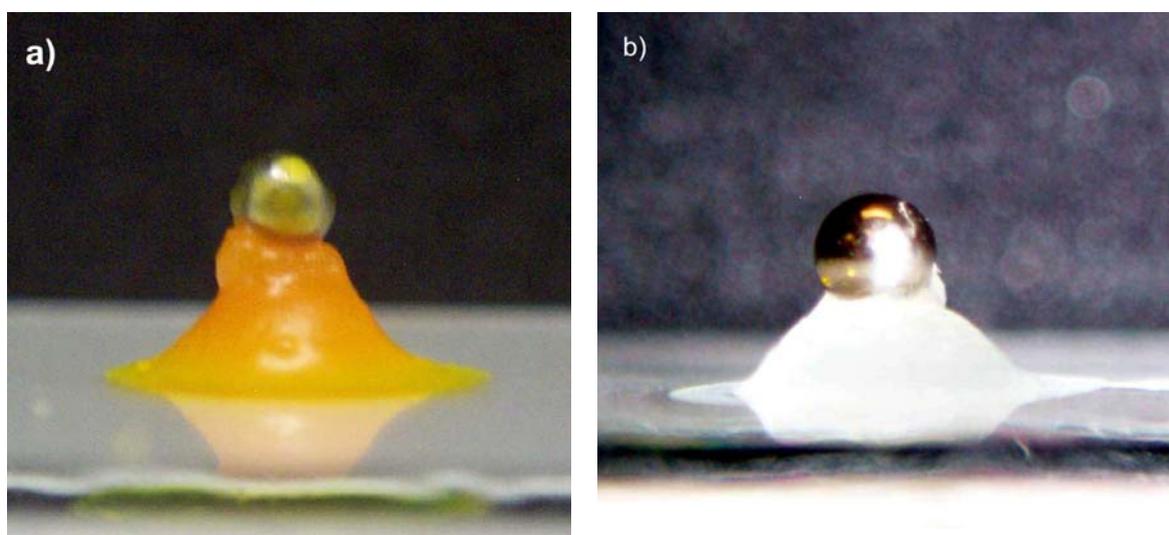


Abbildung 4.2: Gele tragen eine Stahlkugel (Gewicht 33,6mg): a) **37** in Decalin (6,2 Gew.%), b) **2** in Decalin (7,1 Gew.%).

Als Beispiel für die Formstabilität wurden zwei Gele des Azosemicarbazids **37** mit einem Spatel auf einen Objektträger überführt (Abbildung 4.3). Im Gegensatz zu Abbildung 4.2 ist deutlich zu sehen, dass die Gele nicht verlaufen, sondern ihre ursprüngliche Form behalten. Außerdem sind sie transparent, was aufgrund der kräftigen Farbe der Azosemicarbazide auf den Aufnahmen nicht eindeutig zu erkennen ist. Aber sie haben nicht die leicht milchige Färbung, die bei den Decalingelen in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zu erkennen ist.

4. Charakterisierung

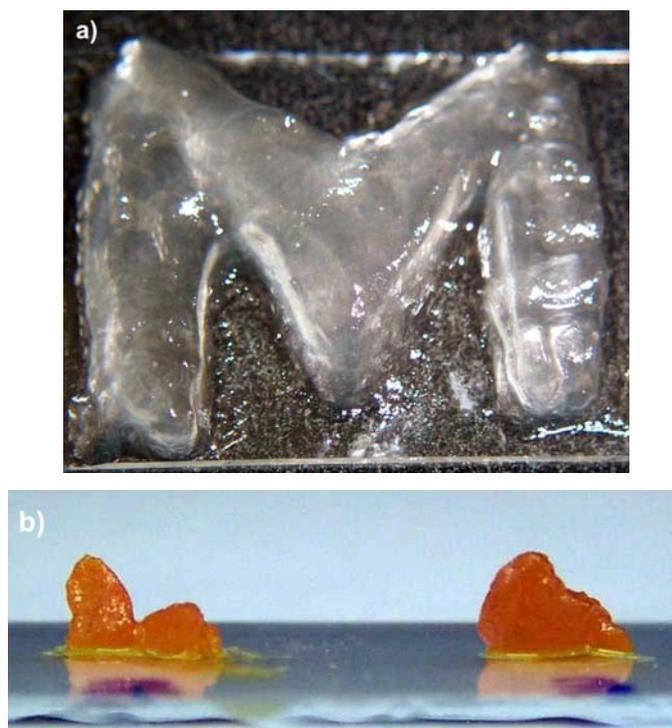


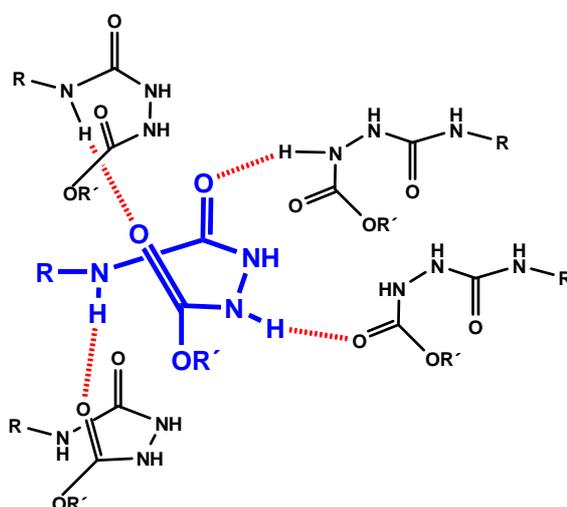
Abbildung 4.3: Aufnahmen formstabiler Gele: a) Oktylsemicarbazidgel in Toluol (2,5 Gew.% **1**), b) Semicarbazidgel in 1,2-Dichlorbenzol (7,1 Gew.% **37**, links) und in Toluol (11,2 Gew.% **37**, rechts).

Neben herkömmlichen organischen Lösemitteln wurden auch die Flüssigkristallmischungen **LC I** und **LC II** vergelt. Die genaue Zusammensetzung der Mischungen sind in Schema 3.6 und Schema 3.7 in Kapitel 3.4 aufgeführt. Die Mischung **LC II** ist von sich aus schon zu viskos um eine Vergelung mit der Testtube-Tilt-Methode zu überprüfen, aber für die nematische Mischung **LC I** kann sie verwendet werden. In Abbildung 4.1b ist im direkten Vergleich eine unvergelte Mischung (Gläschen 1, links) und eine vergelte Mischung (Gläschen 2, rechts) zu sehen. Es reichen bereits 2,5 Gew.% des azohaltigen Semicarbazid **37** aus um die Mischung **LC I** zu stabilisieren.

Die gelbildende Eigenschaft ist auf das besondere H-Brücken Motiv zurückzuführen. Wie in einer Kristallstrukturanalyse von **1** zu erkennen (Kapitel 4.2), ist jedes Molekül mit vier Nachbarn verbunden und kann über die nach außen stehenden Alkylketten mit den Flüssigkeitsmolekülen wechselwirken. Eine vereinfachte Darstellung dieser Wasserstoffbrücken ist in Schema 4.1 abgebildet. Um die Besonderheit dieses Wasserstoffbrückenmotivs zu untermauern, wurde die Semicarbazidgruppe durch eine

4.1 Gelbildung

einfache Carboxyamingruppe ersetzt. Die entstehenden Alkylcarbamidsäureester **5**, **6** haben keine gelbildende Wirkung mehr, obwohl sie durchaus in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden. **5** und **6** sind in nahe zu allen organischen Flüssigkeiten löslich. Wie die Kristallstrukturanalyse in Abbildung 4.4 zeigt, bilden sich Schichten aus. Die Wasserstoffbrücken werden mit den darüber und darunter liegenden Molekülen geknüpft, es gibt keine Überlappungen der einzelnen Molekülbänder (siehe Kapitel 4.2). Wasserstoffbrücken alleine sind also kein Garant für die Fähigkeit der Gelbildung. Im folgenden Kapitel werden die Kristallstruktur und ihre Bedeutung für die Ausbildung von stabilen Gelen eingehender besprochen.



Schema 4.1: Schema des H-Brückenmotivs der Semicarbazide.

4.2 Kristallstrukturanalyse

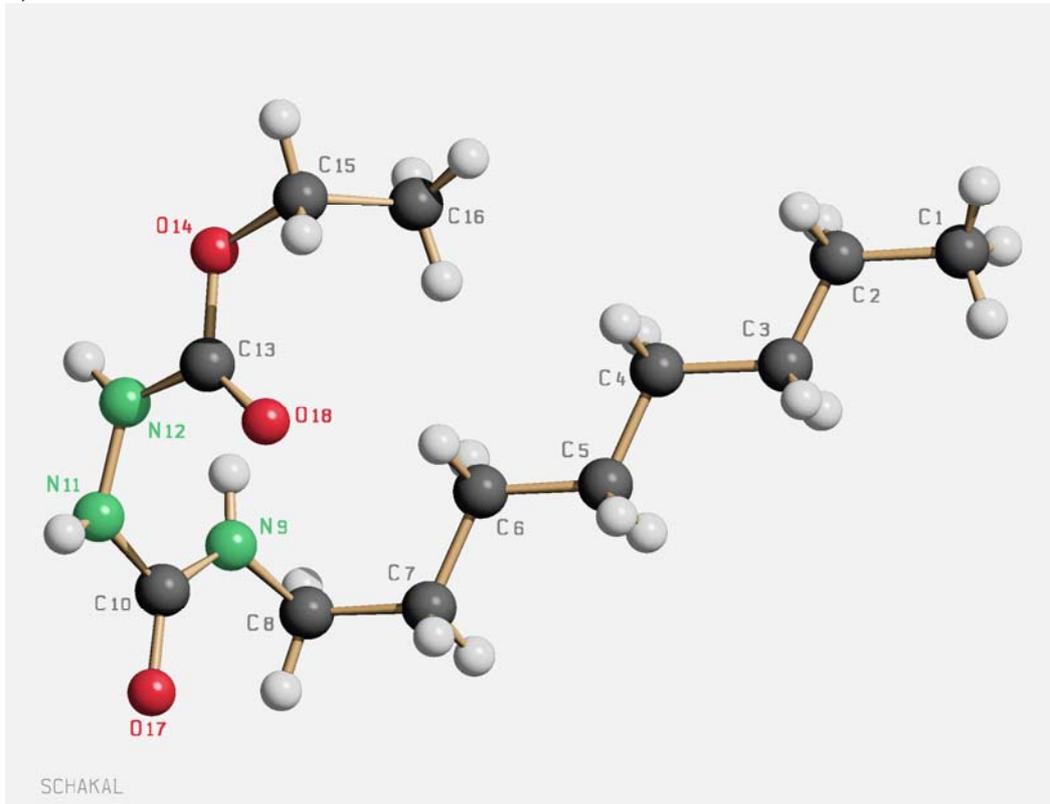
Gute Gelbildner lassen sich meistens nur schlecht aus diversen Lösemitteln kristallisieren, da die Kristallite, die gut zur Gelbildung geeignet sind sehr klein und fein verzweigt sind. Diese eignen sich aber nicht zur Kristallstrukturanalyse. In einigen wenigen Fällen ist es dennoch gelungen, Einkristalle von entsprechender Größe zu erhalten. So konnte die Kristallstruktur von Alkylsemicarbazid **1** erhalten werden.⁶⁴ Oktylsemicarbazid **1** kristallisiert in farblosen Platten. Die Raumgruppe ist Pna2₁ orthorombisch. Die restlichen Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken und die eingeschlossenen Winkel sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrücken der Molekülstruktur von Oktylsemicarbazid **1**.

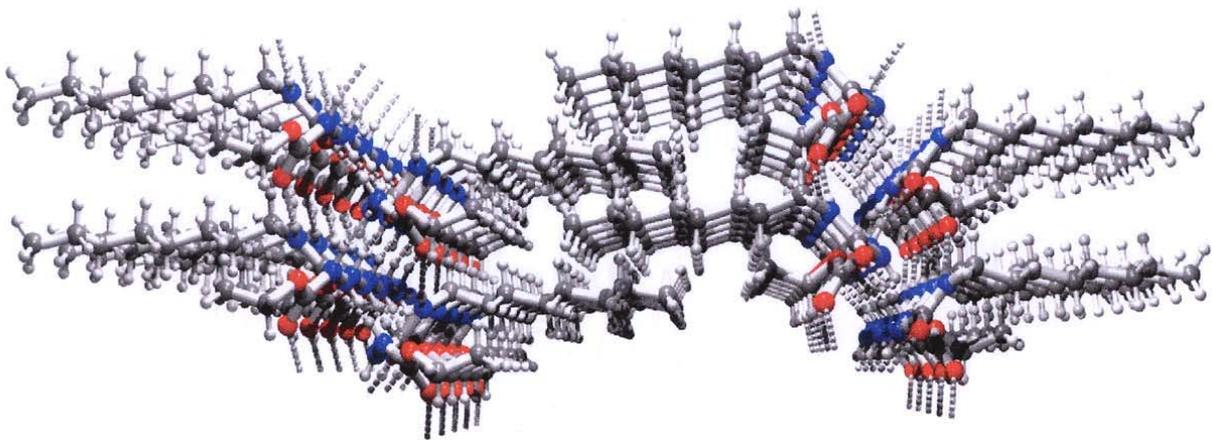
Gruppe D-H□A	D-H [Å]	H□A [Å]	D□A [Å]	Winkel (DHA)
N9H9□O18	0,858	2,141	2,2954	158,2°
N11H11□O14	0,821	2,628	3,362	149,5°
N12H12□O17	0,904	1,910	2,801	168,8°

Das Oktylsemicarbazid liegt gebogen vor. Die Alkylkette ist gestreckt und die Semicarbazidgruppe beschreibt einen Bogen von 180°, so dass der Ethylrest wieder parallel zum Oktylrest zu liegen kommt. Durch die gebogene Form kann das Molekül zu vier Nachbarn Wasserstoffbrücken aufbauen. In Abbildung 4.4 ist einmal die Molekülstruktur an sich (Abbildung 4.4a), dann Abbildung 4.5 das Ineinandergreifen zweier Molekülbänder (Abbildung 4.4b) und schließlich das Wasserstoffbrückenmotiv eines Molekülbands (Abbildung 4.4c) dargestellt. In Abbildung 4.4c sieht man, dass Molekül B und C parallel zu Molekül A liegen und jeweils über eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoff O18 des unteren Moleküls mit dem Stickstoff N9 des oberen Moleküls verbunden sind. Über O17 und N12 werden Wasserstoffbrücken zu den Molekülen D und E ausgebildet. So entstehen Molekülbänder mit einer bevorzugten Wachstumsrichtung.

a)



b)



c)

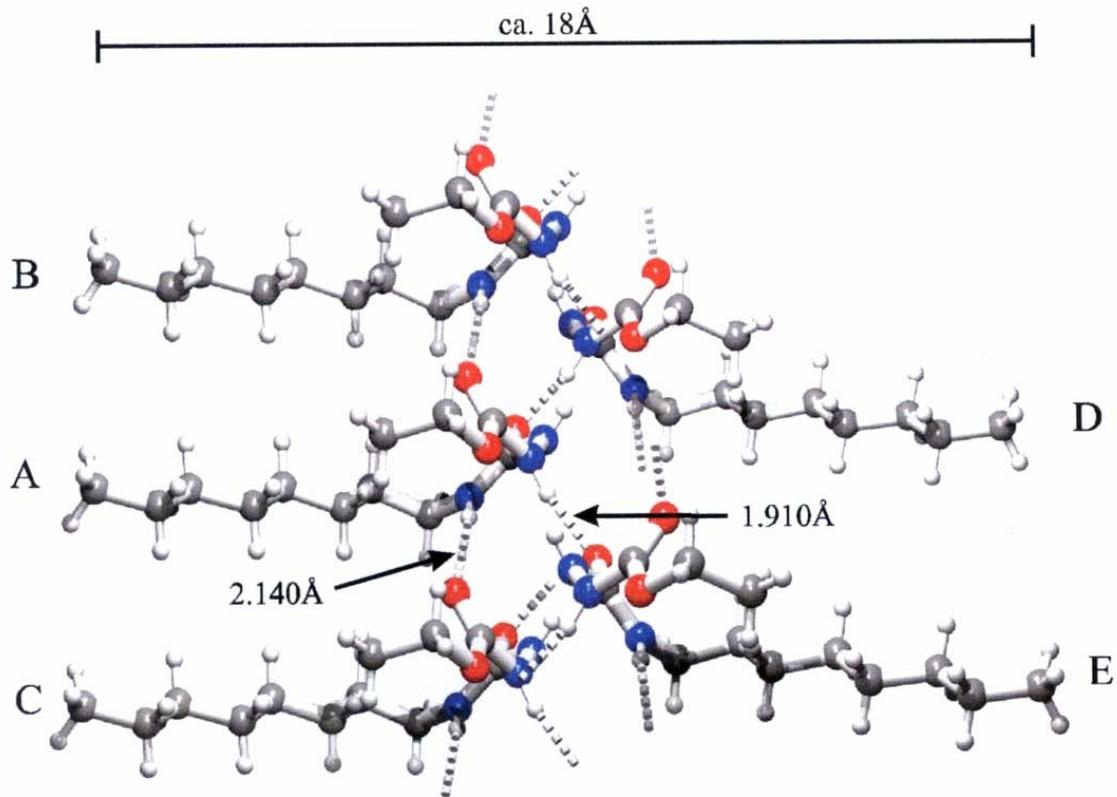


Abbildung 4.4: Kristallstruktur von Oktylsemicarbazid **1**: a) Molekülstruktur, b) Ineinandergreifen der einzelnen Molekülbänder, c) Wasserstoffbrückenbindungsmotiv. Rot: Sauerstoff; Grün/Blau: Stickstoff.

In Abbildung 4.4b sind zwei nebeneinander liegende Molekülbänder gezeigt. Die Alkylketten stehen nach außen und schließen die Wasserstoffbrücken ein. Die Alkylketten des einen Molekülbands kommen zwischen den Alkylketten des anderen Molekülbands zu liegen. Sie greifen ineinander und „verhaken“ sich.

Von dem Carbamidsäureester **5** konnten Einkristalle aus Toluol erhalten werden. Wie man in Abbildung 4.5 sieht bilden sich dünne farblose Platten, die übereinander geschichtet sind. Diese Plättchen sind nicht steif, sondern etwas biegsam.

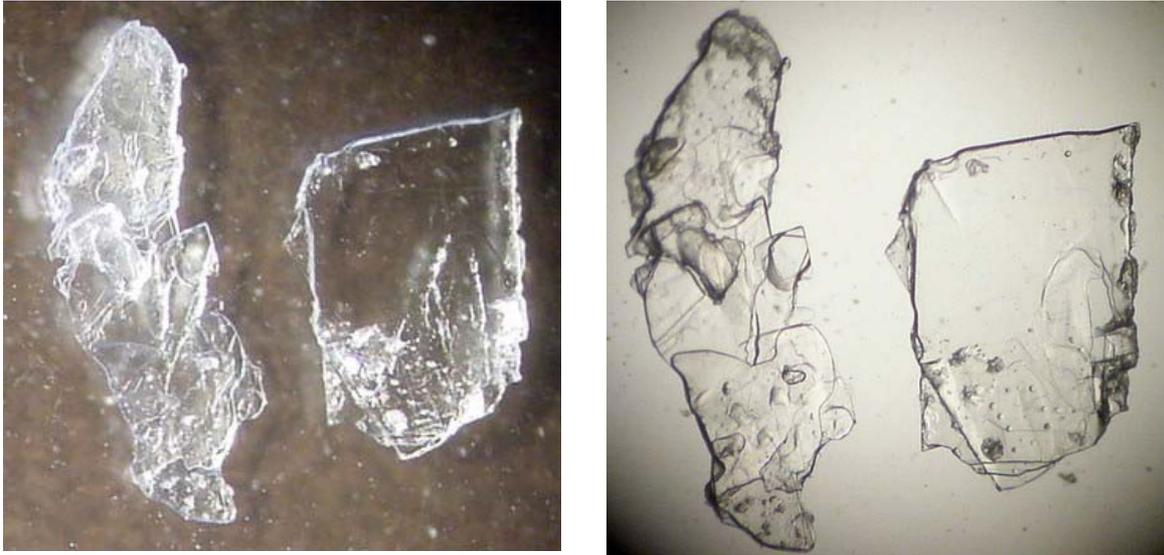


Abbildung 4.5: Kristalle von Carbamidsäureester 5.

Sie kristallisieren in der Raumgruppe P-1, triklin. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Das Molekül liegt weitestgehend gestreckt vor. Der eingeschlossene Winkel zwischen C1 und C24 beträgt 149° . Dieses Molekül kann nur eine Wasserstoffbrücke zum darüber liegenden Molekül ausbilden. Diese Wasserstoffbrücke wird zwischen N16 H16 und O15 ausgebildet. Die Bindungslängen betragen:

N16-H16 \rightarrow 1,14 Å

H16-O15 \rightarrow 1,96 Å

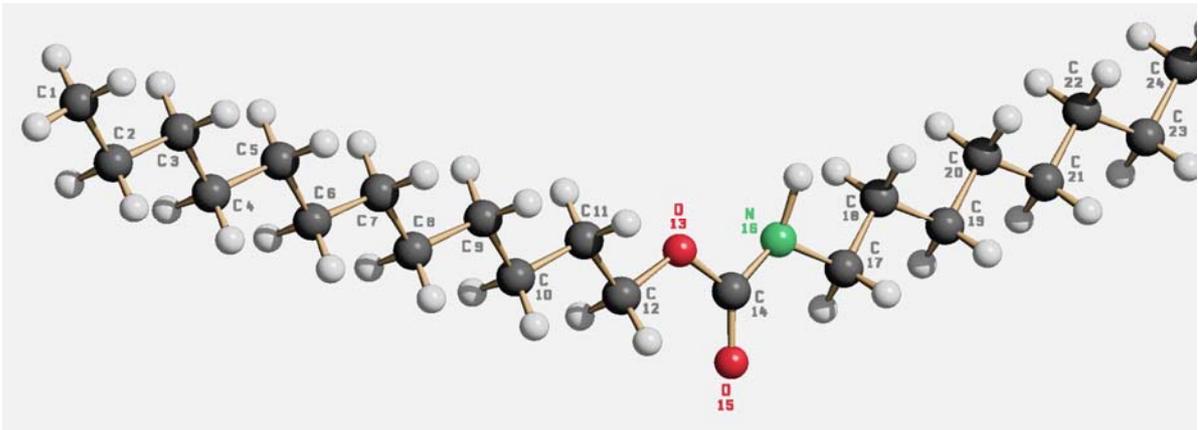
N16-O15 \rightarrow 2,98 Å

Der eingeschlossene Winkel NHO beträgt $145,8^\circ$. Alle weiteren wichtigen Daten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Es bilden sich eng gepackte Molekülbänder, wobei die Alkylketten alle parallel übereinander liegen.

Abbildung 4.6b zeigt zwei benachbarte Molekülbänder. Durch die gestreckte Anordnung der Alkylketten bleiben keine Zwischenräume, in die die Alkylketten des benachbarten Molekülbands eingeschoben werden könnten. Die Molekülbänder bleiben unabhängig und greifen nicht in einander, wie bei den Alkylsemicarbaziden.

a)



b)

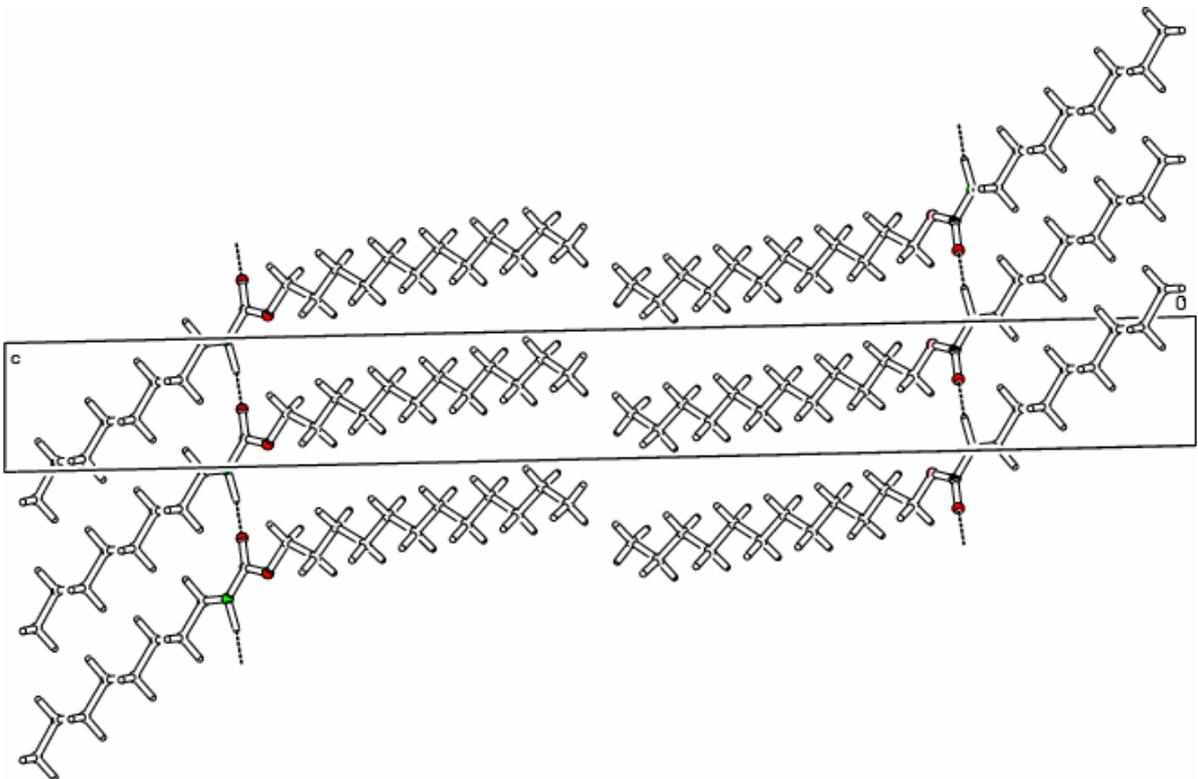


Abbildung 4.6: Kristallstruktur von Alkylcarbamidsäureester **5**:
a) Darstellung eines einzelnen Moleküls,
b) Ausbildung von Wasserstoffbrücken und vorliegen unabhängiger Molekülbänder. Rot: Sauerstoff; Grün: Stickstoff.

Für die Azosemicarbazide konnten keine Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Allerdings gelang es für eine Zwischenstufe, das Phthalimid **19**, und für das Dihydroxyazobenzol.

4.2 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur des Dihydroxyazobenzols ist in Abbildung 4.7 zu sehen und die Kristallstrukturdaten sind in Kapitel 6 in Tabelle 6.4 zusammen gefasst. Betrachtet man die Molekülstruktur von Dihydroxyazobenzol so fällt auf, dass beide Benzolringe in einer Ebene liegen, sie sind nur um 10° gegeneinander verdreht. Jedes Molekül ist immer um einen Benzolring gegen über dem Nachbarmolekül verschoben. So kommt die Azogruppe immer über einem Sauerstoffatom zu liegen. Dazwischen befindet sich ein Wassermolekül, das immer zwei Wasserstoffbrücken ausbildet. Eine zum Hydroxysauerstoff O15 und eine zum Stickstoff N7. Zusätzlich bildet sich noch eine Wasserstoffbrücke zwischen O15 und O16H16 aus. So entstehen Doppelschichten (Abbildung 4.7b). Die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 4.4 zusammen getragen. Die Doppelschichten sind nicht untereinander durch Wasserstoffbrücken verbunden.

Tabelle 4.4: Bindungslängen und Winkel der Wasserstoffbrücken der Molekülstruktur von Dihydroxyazobenzol **43**.

Gruppe D-H□A	D-H [Å]	H□A [Å]	D□A [Å]	Winkel (DHA)
O15-H15□O1W	1,04	1,58	2,589	163,4
O15-H15B□O1W	0,87	1,83	2,589	
O16-H16□O15	0,81	1,88	2,682	
O1W-H1W□N7	0,95	1,98	2,869	
O1W-H2W□N16	0,83	1,99	2,808	

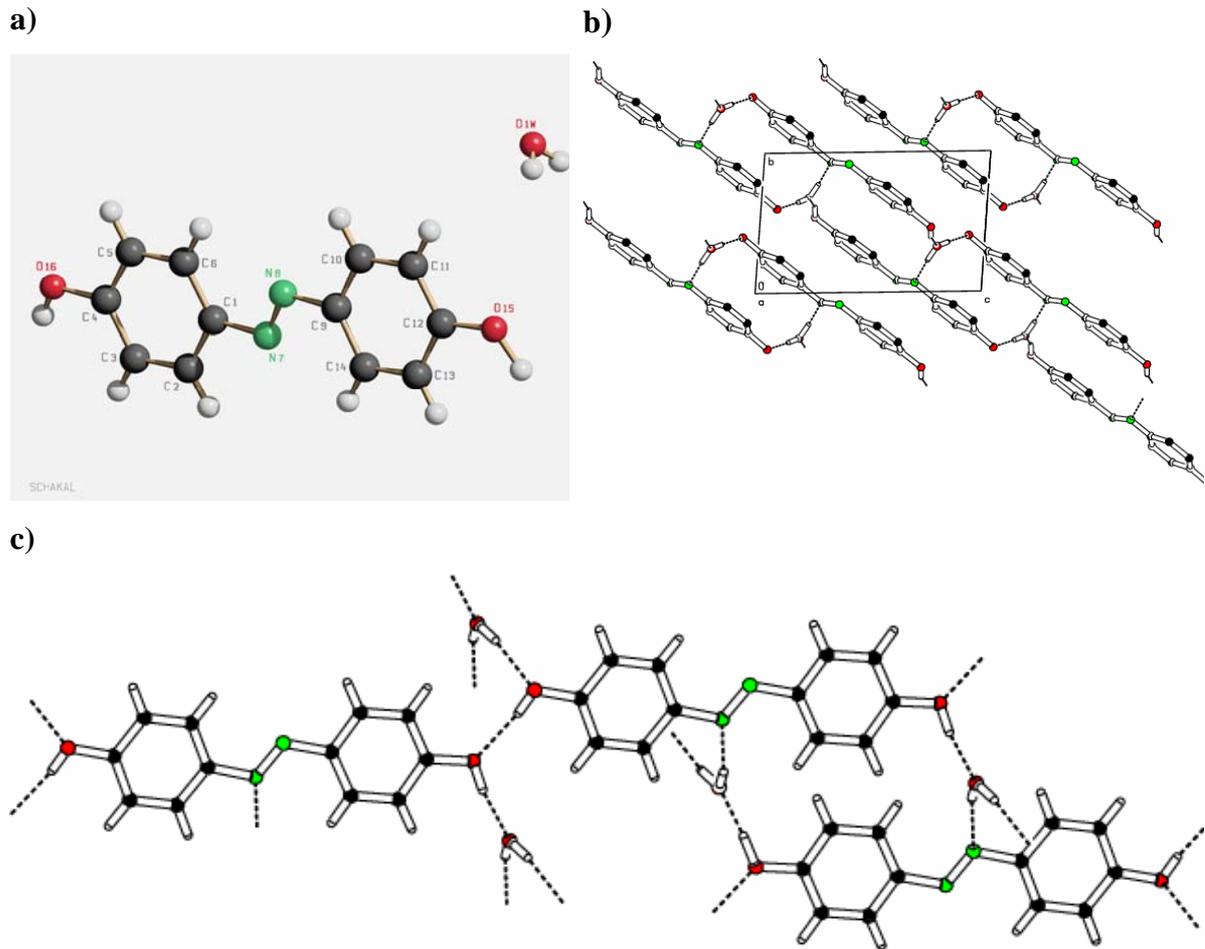
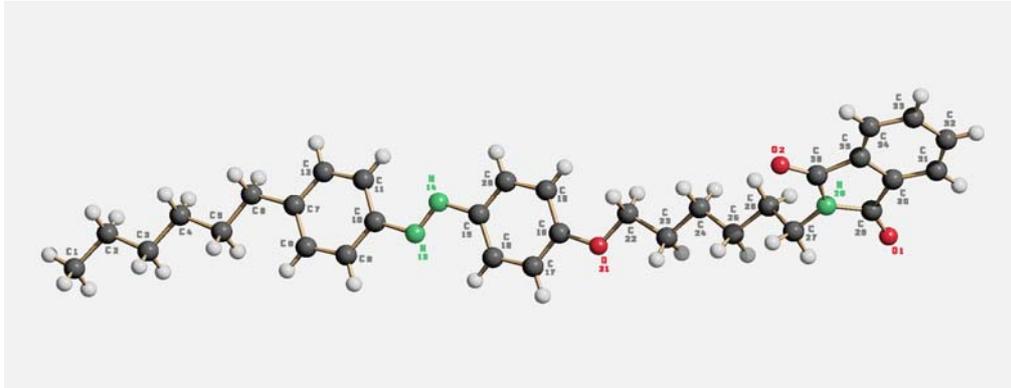


Abbildung 4.7: Kristallstruktur von Dihydroxyazobenzol: a) einzelnes Molekül, b) Molekülgitter in dem immer zwei Bänder über Wasserstoffbrücken verbunden sind, c) Wasserstoffbrückenmotiv.

Auch das Phthalimidmolekül ist weitgehend gestreckt. Die beiden Benzolringe liegen wie beim Dihydroxyazobenzol in einer Ebene. Der Benzolring des Phthalimidrests ist um 90° aus der Ebene gedreht und steht senkrecht zu den beiden anderen Benzolringen und bildet mit dem restlichen Molekül einen 45° Winkel. Die Alkylketten liegen in Alltranskonformation vor, wie in Abbildung 4.8a zu erkennen.

Jedes zweite Molekül ist vertikal um 180° gedreht, so dass immer eine Alkylkette über einer Phthalimidgruppe zu liegen kommt.

a)



SCHAKAL

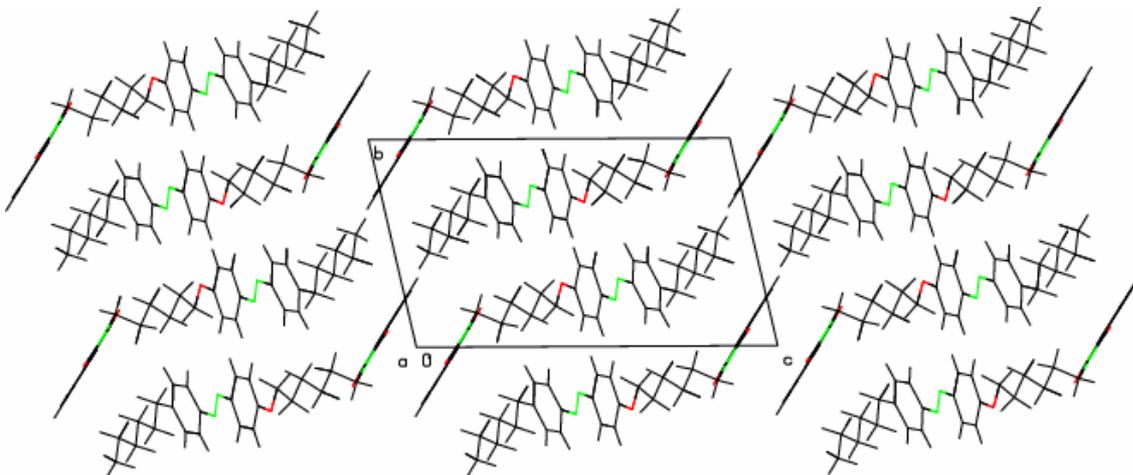


Abbildung 4.8: Kristallstruktur von Phthalimid **19**: a) einzelnes Molekül b) Molekülgitter. Rot: Sauerstoff; Grün: Stickstoff.

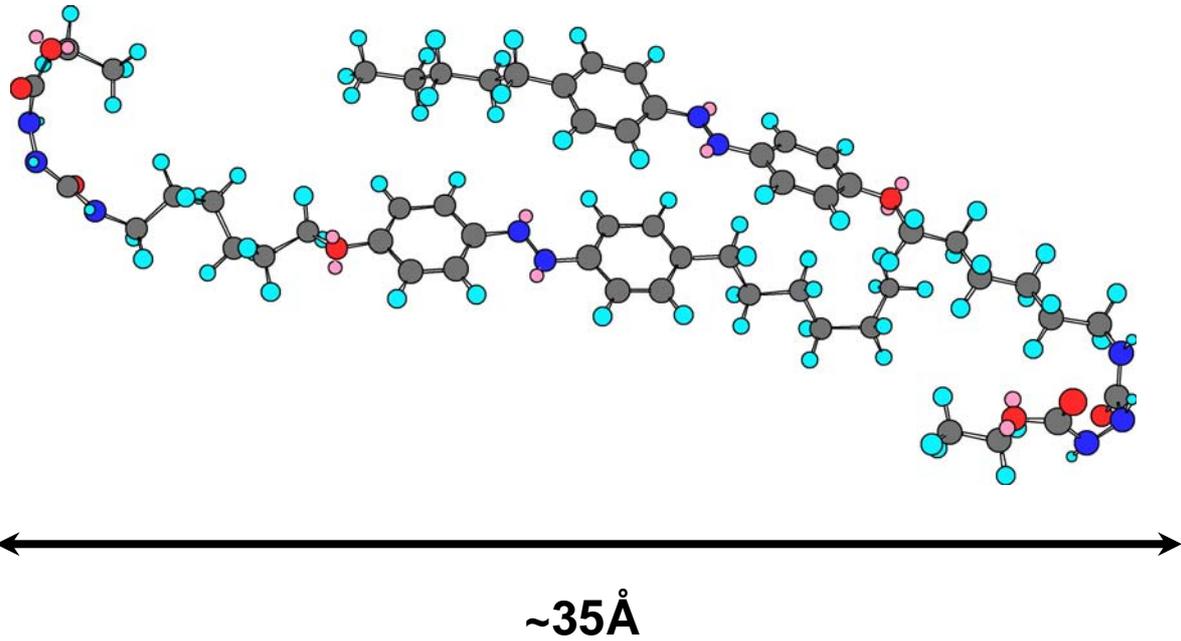
Bei den so entstehenden Molekülbändern zeigt immer alternierend eine Alkylkette oder eine Phthalimidgruppe nach außen. Wie in Abbildung 4.8b zu sehen passt das benachbarte Molekülband genau in die Zwischenräume und so liegen immer zwei Phthalimidgruppen parallel übereinander. Auch bei dieser Kristallstruktur liegen die beiden Benzolringe des

einen Moleküls nicht parallel zu denen der Moleküle darüber und darunter. Immer nur eine Benzolring kommt über einem anderen zu liegen.

Es bilden sich allerdings im gesamten Molekülgitter keine intermolekularen Bindungen aus, wie bei den Alkylsemicarbaziden. Die Kristalldaten für Phthalimid **19** sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Würde man jetzt die Phthalimidgruppe durch die Semicarbazidgruppe ersetzen und davon ausgehen, dass sie sich beim Azosemicarbazid genauso verhält wie beim Alkylsemicarbazid, so erhält man die in Abbildung 4.9a und b gezeigten simulierten Kristallstrukturen von Azosemicarbazid **37**. Der Semicarbazidrest hat einen ganz anderen Platzbedarf, als die Phthalimidgruppe. Durch den Bogen der Semicarbazidgruppe entsteht Platz für die Alkylketten des benachbarten Molekülbands. Die Molekülbänder können ineinander greifen. In Anlehnung an die Strukturen vom Dihydroxyazobenzol und vom Phthalimid **19** wurden bei der Simulation die Moleküle nur soweit in einander geschoben, dass bei jedem Molekül ein Benzolring parallel zu einem des darüber liegenden Moleküls liegt. So haben auch der Ethyl- und der Hexylrest genug Platz. In dieser Abbildung beträgt der Abstand von einem Wasserstoffbrückenmotiv zum anderen etwa 38 Å. Dreht man eines der beiden Moleküle um 180° um seine Achse, so dass die Semicarbazidgruppe einmal oberhalb und einmal unterhalb der Molekülachse liegt, so beträgt der Abstand 35 Å. Bei der Genauigkeit der Simulation ist eine Diskrepanz von 2-4 Å vernachlässigbar.

a)



b)

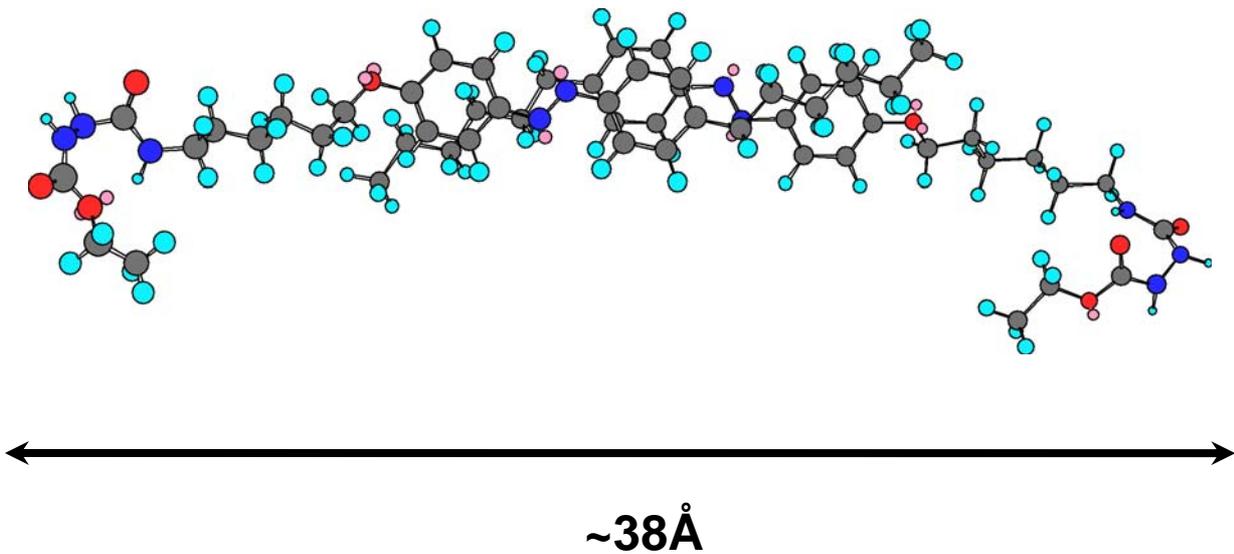


Abbildung 4.9: Simulierte Kristallstruktur von Azosemicarbazid **37**.
Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff.

Es wurde eine Röntgenkleinwinkelmessung eines Gels von Azosemicarbazid **37** in 1,2-Dichlorbenzol mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die Auswertung ergab einen Peak bei 35,2 Å. Dieses Ergebnis passt zu den vorgeschlagenen Strukturen.

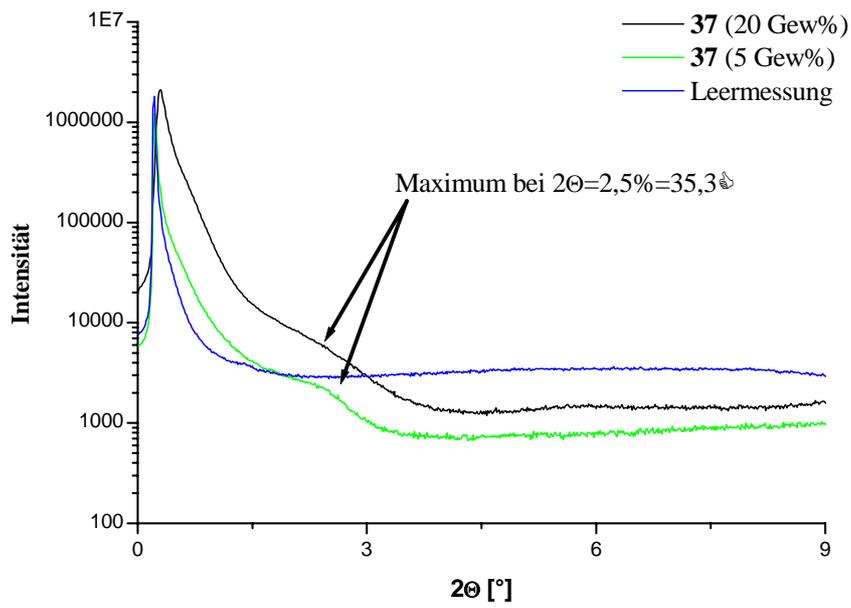


Abbildung 4.10: Röntgenkleinwinkelmessung eines Gels des Azosemicarbazids **37** in 1,2-Dichlorbenzol in einer Kapillare. Das Maximum liegt bei 35,3 Å.

4.3 Charakterisierung der Gele

4.3.1 IR-Spektren

In der Spektroskopie wird der Umstand ausgenutzt, dass Moleküle, durch elektromagnetische Strahlung angeregt, ihre Rotations-, Schwingungs- oder Elektronenzustände ändern.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen finden bei charakteristischen Frequenzen (Wellenlängen) statt. Im Bereich der mittleren Infrarotstrahlung ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) ist es unter anderem möglich Moleküle auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken hin zu untersuchen.

Wasserstoffbrücken verändern das Schwingungsverhalten der Akzeptor/Donor-Gruppen. Die Schwingungsfrequenzen werden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da die Kraftkonstante der Bindung und die Elektronendichte zwischen den beteiligten Atomen abnehmen.

Im Fall der Semicarbazide basiert die Gelbildung auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die die Kristallisation in einer Richtung forcieren. Für das Oktylsemicarbazid **1** wurde das Wasserstoffbrückenmotiv anhand einer Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls besprochen. Der Einkristall wurde durch langsames Abkühlen einer toluolischen Lösung erhalten. Schnelles Abkühlen führt zu Gelierung. Ein vollständiger Aufbau der Kristalle erfolgt im Gel also nicht. Dies hat auch schon der Vergleich der DSC-Kurven eines kristallinen Pulvers mit denen eines Gels gezeigt.⁶⁵

Jetzt stellt sich die Frage, ob sich die Wasserstoffbrücken im Gel in gleicher Weise ausbilden, wie im Einkristall oder ob eine vollständig andere Struktur auftritt. Aus den oben genannten Gründen lässt sich diese Frage mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) beantworten. Sollte es keine Änderung bei den Wasserstoffbrücken im Gel gegenüber dem Kristall des Oktylsemicarbazids **1** geben, also alle beteiligten Donatoren und Akzeptoren die gleiche Kraftkonstante besitzen, dann müssen die Absorptionen der IR-Spektren übereinstimmen. In Abbildung 4.11 sind die IR-Spektren von Oktylsemicarbazid **1** im Bulk und als Gel in Toluol und in **LC II** gezeigt. Alle drei Spektren stimmen in den charakteristischen Banden überein. Der Bereich zwischen $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ wird bei den Gelen von dem jeweiligen Lösemittel dominiert und ist so wenig Aussagekräftig für die Struktur des

4 Charakterisierung

Gels. Deshalb wird hier nur der Spektralbereich von 3400 bis 2600 cm^{-1} gezeigt. In Spektralbereich von 4000-2000 cm^{-1} absorbieren die asymmetrischen (N-H)-Valenzschwingungen, die $\nu(\text{ArC-H})$ -Schwingungen der Aromaten und die $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen der Methylen- und Methylgruppen des Alkylrest.

In Abbildung 4.11 sind drei deutliche Bande bei 3320 cm^{-1} , 3240 cm^{-1} und bei 3110 cm^{-1} für die asymmetrischen N-H-Valenzschwingungen zu sehen. Wie schon gesagt, werden die Banden durch den Einfluss von Wasserstoffbrücken zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieser Einfluss auf die Kraftkonstante nimmt mit abnehmendem Abstand zwischen Donor und Akzeptor zu. Demzufolge absorbieren die (N11-H11)-Gruppe mit einer Länge der Wasserstoffbrückenbindung von 2,628 Å bei 3320 cm^{-1} , die (N9-H9)-Gruppe (2,141 Å) bei 3240 cm^{-1} und die (N12-H12)-Gruppe (1,910 Å) bei 3110 cm^{-1} . Im Gel mit Toluol wird die letzte Bande von der Absorption der aromatischen C-H-Schwingungen überlagert.

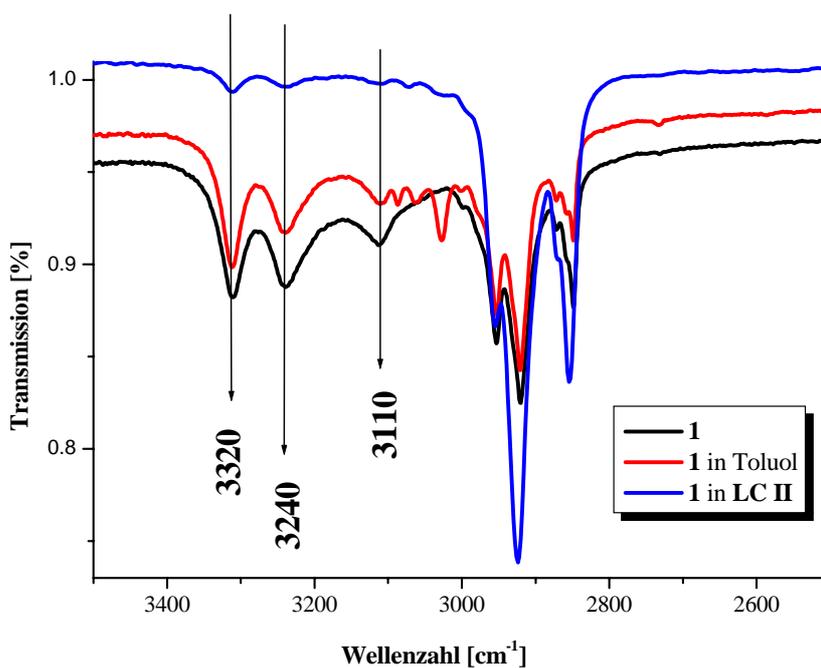


Abbildung 4.11: Vergleich der IR-Spektren von **1** im Bulk, als Gel in Toluol (2 Gew.%) und als Gel in **LC II** (2,5 Gew.%).

4.3 Charakterisierung der Gele

Im Gel mit **LC II** sind die Banden bei 3320 und 3240 cm^{-1} deutlich zu erkennen, während die Bande bei 3110 cm^{-1} und die aromatischen Schwingungen von **LC II** weniger ausgeprägt sind. Als Matrix liefert **LC II** einen verhältnismäßig hohen Anteil an Alkylketten, was die Absorption der Aromaten und der N-H-Bande kleiner erscheinen lässt.

Die IR-Spektren von Oktylsemicarbazid **1** zeigen, dass die supramolekulare Struktur des Wasserstoffbrückennetzwerks in beiden Gelen der des Kristalls entspricht.

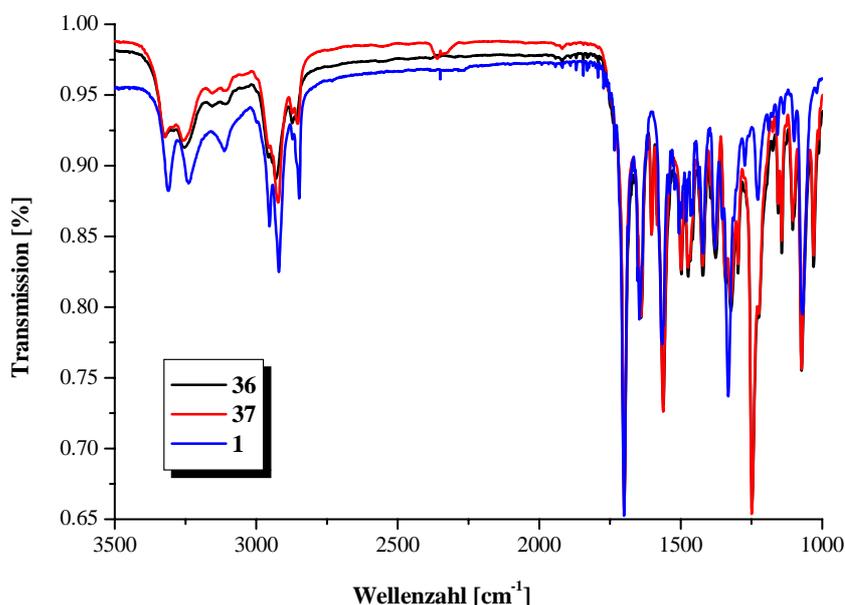


Abbildung 4.12: Vergleich der IR-Spektren der Semicarbazide **36**, **37** und **1** als Feststoff.

Wie verhält es sich nun für die Azosemicarbazide? In Kapitel 4.2 wurde eine Kristallstruktur für Azosemicarbazid **37** simuliert. Die IR-Spektren von Azosemicarbazid **36** und **37** im Bulk besitzen nahezu die gleichen drei N-H-Banden wie das Oktylsemicarbazid **1** (Abbildung 4.12). Da die Lage der Banden stark von der Länge der Wasserstoffbrücken abhängt, ist eine kleine Verschiebung hier kaum verwunderlich. Auch wenn das Wasserstoffbrückenmotiv die gleiche Struktur hat, werden die Bindungslängen kaum 100% übereinstimmen, da die Benzolringe und die Azogruppen einen anderen Platzbedarf haben, als die Alkylketten der Alkylsemicarbazide. Angesichts dieser Tatsache, lässt sich sagen, dass das Wasserstoffbrückenmotiv der Azosemicarbazide und der Alkylsemicarbazide sehr ähnlich ist. Daraus lässt sich schließen,

4 Charakterisierung

dass die simulierten Strukturen in Abbildung 4.9 der tatsächlichen Kristallstruktur der Azosemicarbazide sehr nahe kommen.

Simulierte Strukturen sind natürlich mit Vorsicht zu genießen, aber in unserem Fall interessiert nur die Struktur der Wasserstoffbrücken. Für das Wasserstoffbrückmotiv ist es nicht von Bedeutung, ob die Kristallstruktur eher der Simulation a oder b entspricht. Bei der Simulation a würde lediglich das zweite Molekülband um 180° gedreht werden, aber die Wasserstoffbrücken, die im inneren der Bänder liegen, wären davon nicht betroffen.

Auch bei den Azosemicarbaziden bleibt das Wasserstoffbrückenmotiv in den Gelen erhalten. In Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 sind die IR-Spektren der Azosemicarbazide **36** und **37** im Bulk und als Gele zusammengestellt. Azosemicarbazid **36** wurde im Gel mit Toluol (10 Gew.% **36**) und mit **LC II** (11 Gew.% **36**) vermessen. Die asymmetrischen N-H-Schwingungen sind deutlich zu erkennen. Das Azosemicarbazid **36** zeigt zwei deutliche N-H-Schwingungen bei 3324 cm^{-1} und bei 3256 cm^{-1} .

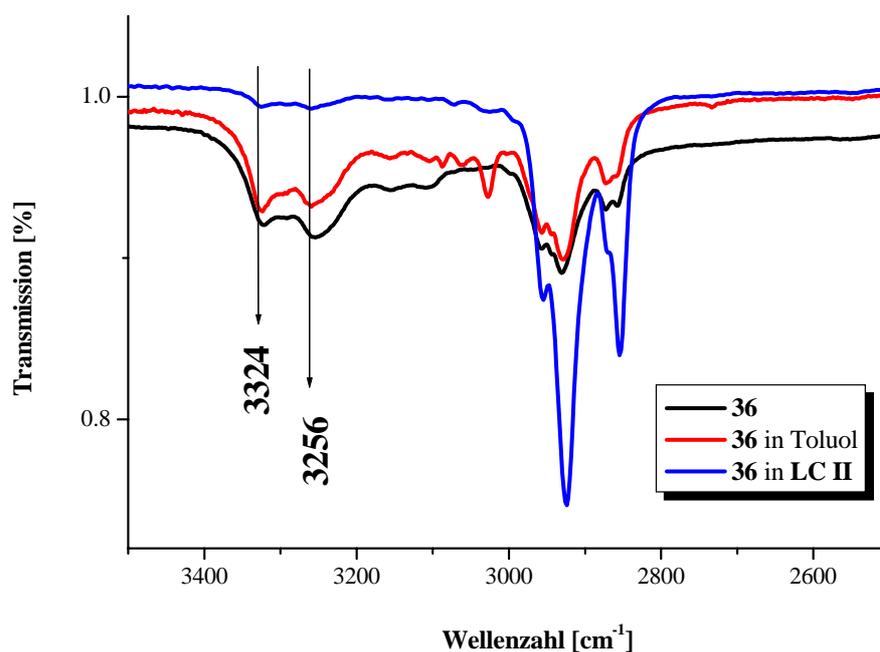


Abbildung 4.13: Vergleich der IR-Spektren von **36** im Bulk, als Gel in Toluol (10 Gew.%) und als Gel in **LC II** (11 Gew.%).

4.3 Charakterisierung der Gele

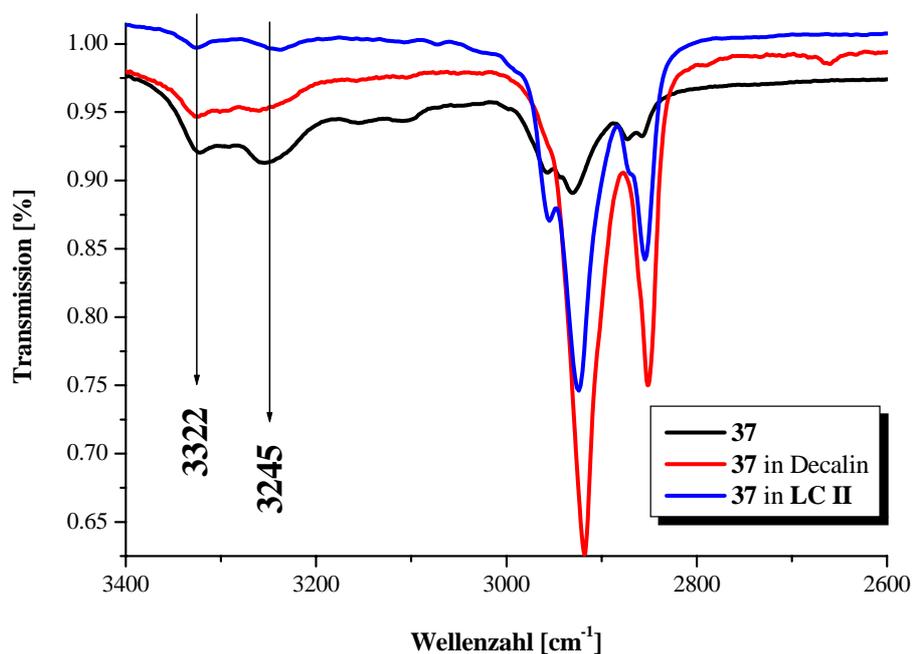


Abbildung 4.14: Vergleich der IR-Spektren von **37** im Bulk, als Gel in Decalin (6 Gew.%) und als Gel in **LC II** (5 Gew.%).

Azosemicarbazid **37** wurde im Gel mit Decalin (6 Gew.% **37**) und mit **LC II** (5 Gew.% **37**) vermessen. Auch hier sind die Bande deutlich zu sehen. Sie liegen bei 3322 cm⁻¹ und bei 3245 cm⁻¹. Die Banden für die aromatischen C-H-Schwingungen sind in beiden Fällen nur wenig ausgeprägt.

Obwohl sich also mit dem Lösemittel das Schmelzverhalten der Gele stark ändert, bleibt das Absorptionsmuster der asymmetrischen N-H-Schwingungen erhalten.

Auf diesen Sachverhalt möchte ich in Kapitel 4.3.4 näher eingehen.

4.3.2 Rheologie

Gele besitzen charakteristische mechanische Eigenschaften, die auf der Ausbildung von makromolekulartigen Strukturen beruhen, die, ähnlich hochmolekularer Polymere, durch das gebildete Netzwerk das System in der Lösemittelmatrix stabilisieren.

Ein Gel zeigt bei Scherexperimenten typische Festkörpereigenschaften, wie z.B. Elastizität, die beim Aufschmelzen des Netzwerks verloren gehen. Um diese Eigenschaften bei den

4 Charakterisierung

Azosemicarbazidgelen zu untersuchen, wird ein Gel mit 20 Gew.% **39** in 1,2-Dichlorbenzol hergestellt.

In Abbildung 4.15 ist die temperaturabhängige Messung des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' dieser Probe zu sehen. Der lineare Bereich, in dem Speicher- und Verlustmodul unabhängig von der Schubspannung σ sind, liegt für diese Probe im Bereich von $\sigma = 100\text{-}500\text{ Pa}$. Die Messung wurde mit einer Spannung von $\sigma = 300\text{ Pa}$ und einer Frequenz von $\omega = 1\text{ rads}^{-1}$ und einer Geometrie Platte-Platte: $\text{Ø } 25\text{ mm}$ durchgeführt.

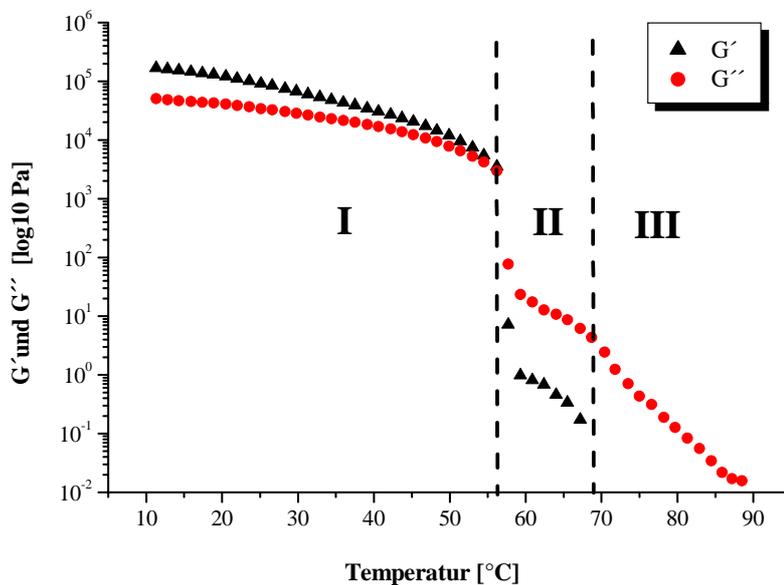


Abbildung 4.15: Temperaturabhängige Messung von G' und G'' eines Gels mit 20 Gew.% **39** in 1,2-Dichlorbenzol. Spannung $\sigma = 300\text{ Pa}$, Frequenz $\omega = 1\text{ rads}^{-1}$, Platte-Platte-Geometrie: $\text{Ø } 25\text{ mm}$.

In Bereich I, von 20-55°C zeigen G' und G'' ein ausgeprägtes Plateau. Die Werte liegen zwischen $10^4\text{-}10^6\text{ Pa}$. Die Kurve des Speichermoduls verläuft oberhalb der des Verlustmoduls, was ein Indiz für den Festkörpercharakter des Gels ist. Erhöht man die Temperatur auf 57°C, so fallen beide Moduln um mehrere Dekaden (Bereich II). Der Speichermodul G' fällt um 4, der Verlustmodul G'' nur um 3 Dekaden ab. Dem schließt sich von 60-68°C ein zweites, weniger ausgeprägtes Plateau an. Hier ist der Verlustmodul G'' größer als G' . Die Probe

4.3 Charakterisierung der Gele

besitzt keine Festkörpereigenschaften mehr und es liegt eine viskose Flüssigkeit vor. Im Bereich III, oberhalb von 68°C fallen die Werte um weiter 3 Dekaden. Oberhalb 90°C bleibt der Wert für G'' konstant bei 0,01 Pa, was den Werten einer Flüssigkeit entspricht. G' ist im Bereich III nicht mehr messbar. Dieses zweistufige Schmelzverhalten wurde auch bei anderen Messmethoden gefunden. Somit bestätigen die Scherexperimente die mit anderen Methoden gefundenen Schmelzprozesse. Da aber in diesem Aufbau eine Bestrahlung nicht möglich war, wurden keine weiteren Experimente durchgeführt.

4.3.3 DSC

Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) können Phasenübergänge untersucht werden. Dazu gehören Schmelzprozesse und Glasübergänge genauso wie die Phasenübergänge von Flüssigkristallen. Damit eignet sie sich zur Verfolgung des Sol-Gel-Übergangs von niedermolekularen Gelen. Für einige Azosemicarbazide wurde der Schmelzprozess im Bulk mit dem im Gel verglichen.⁶⁵ Es wurde gezeigt, dass der Schmelzprozess im Bulk ein einstufiger Prozess ist, der sich nur über einen kleinen Temperaturbereich hinzieht. Der Schmelzprozess der Gele ist ein zweistufiger Prozess, der sich über einen Temperaturbereich von 40-50°C erstreckt und bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abgeschlossen ist.

So schmelzen die Azosemicarbazide im Bulk alle über 120°C, die untersuchten Gele befinden sich aber schon bei 90°C in der isotropen Phase. Da die Morphologie der Gele stark vom Lösemittel abhängig ist (Siehe Kapitel 4.3.4), wird hier der Schmelzprozess von Azosemicarbazid **38** und Alkylsemicarbazid **2** in verschiedenen Lösemitteln betrachtet. Dazu wurde zum Vergleich zuerst der reine Feststoff als Pulver vermessen. Hierfür wurde eine Heizrate/Kühlrate von 40°C/pro Minute verwendet und jeweils zwei Heizkurven und eine Kühlkurve aufgenommen. Da die Vorgeschichte für den Schmelzprozess eine große Rolle spielt, werden immer nur die zweiten Heizkurven betrachtet um eine einheitliche Vorbehandlung sicher zu stellen. Sowohl die Alkyl-, als auch die Azosemicarbazide besitzen im Bulk einen scharfen Schmelzpeak, der sich in der ersten und zweiten Heizkurve kaum verändert. Die Untersuchung der Gele erfolgt in speziellen Hochdrucktiegeln, die das Austreten des Lösemittels beim Aufheizen verhindern. So wird gewährleistet, dass die Konzentration während der Messung konstant bleibt. Die Gele werden alle mit der in Kapitel

4 Charakterisierung

4.1 beschriebenen Methode hergestellt und bei Raumtemperatur in die Tiegel überführt. Es werden wieder zwei Heizkurven und eine Kühlkurve mit 40°C/pro Minute aufgenommen. Fast alle Gele zeigen einen mehrstufigen Prozess, sowohl in der erst als auch in der zweiten Heizkurve. In der zweiten ist er jedoch oft weniger stark ausgeprägt.

Als Schmelzpunkte wurden die Peakmaxima in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Im Bulk schmilzt Azosemicarbazid **38** bei 162°C. Die Schmelzpunkte der Gele gehen von 82°C für 1,2-Dichlorbenzol bis zu 123°C für Decalin. Bei den Alkylsemicarbaziden verändert sich der Schmelzpunkt ebenfalls deutlich mit dem Lösemittel. Im Bulk liegt der Schmelzpunkt bei 121°C. Sowohl für **2** also auch für **38** besitzt das Decalingel den höchsten Schmelzpunkt. Für die Gele der anderen Lösemittel lässt sich keine Übereinstimmung finden. Die Gele von **38** mit Tetralin und Toluol als Lösemittel schmelzen bei ~95°C, die mit 1,2-Dichlorbenzol schon bei 82°C. Bei den Alkylsemicarbazid **2** liegt der Gel-Sol-Übergang des Tetralingels mit 69,5°C etwa 20°C über dem der Gele mit Toluol und 1,2-Dichlorbenzol.

Tabelle 4.5: Schmelzpunkte der Gele mit verschiedenen Lösemitteln.

Semicarbazid	Konzentration	LM	Smp [°C]	dH [J/g]
38	100%	-	162,25	94,26
38	9,79%	LC II	78,54	5,9
38	9,11%	Dichlorbenzol	82,03	3,3
38	7,70%	Decalin	123,92	4,57
38	10,08%	Tetralin	94,83	1,78
38	11%	Toluol	95,38	4,875
2	100%	-	120,96	95,665
2	9,08%	Dichlorbenzol	50,2	3,4
2	10,44%	Decalin	81,87	4,974
2	9,80%	Toluol	50,23	3,042
2	12,4%	Tetralin	69,48	7,93

Die Veränderung der Gel-Sol-Übergangstemperatur korreliert nicht mit den Vergelungseigenschaften. Für Azosemicarbazid **38** wird in der Reihenfolge 1,2-Dichlorbenzol<Decalin<Toluol<Tetralin eine höhere Feststoffkonzentration für stabile Gele

4.3 Charakterisierung der Gele

benötigt. Bei Alkylsemicarbazid **2** sieht die Reihenfolge zunehmender Feststoffkonzentrationen wie folgt aus: Toluol<1,2Dichlorbenzol<Decalin<Tetralin.

Im Allgemeinen liegt der Schmelzpunkt der Gele weit unter dem der Feststoffe. Der Schmelzpunkt ist außerdem abhängig vom verwendeten Lösemittel, aber unabhängig von der Fähigkeit des Gelbildners dieses Lösemittel zu vergelen.

4.3.4 SEM-Bilder

Da es mit dem Polarisationsmikroskop nicht möglich war, genauere Informationen über die Struktur des Gelnetzwerks zu bekommen, wurden einige Proben mit Hilfe des Elektronenmikroskops untersucht. Das Elektronenmikroskop liefert Auskunft über die Oberfläche einer Probe. Da die Messungen im Vakuum stattfinden, ist es nicht möglich die Gele an sich zu untersuchen. Außerdem würde man keinen Unterschied zwischen Lösemittel und Gelnetzwerk sehen, da beides aus den gleichen Elementen zusammengesetzt ist.

Die Gele wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben hergestellt und dann mit einem Spatel auf gereinigte Siliziumwaver aufgetragen. Die Probe wurde möglichst dünn verteilt, damit man nach dem Eintrocknen die Strukturen besser erkennen kann. Nachdem die Proben etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet wurden, ist der größte Teil des Lösemittels bereits verdampft. Um die letzten Reste zu entfernen, werden die Proben bei Raumtemperatur für ~30 min an eine Vakuumlinie gehängt. Die Proben werden nicht erwärmt, damit die Struktur des Gels möglichst unverändert bleibt.

Auf diese Weise wurden Gele des Azosemicarbazids **38** mit Toluol und 1,2-Dichlorbenzol und des Oktylsemicarbazids **1** in Toluol, 1,2-Dichlorbenzol und Decalin hergestellt. Außerdem wurde zum Vergleich eine Lösung des Azosemicarbazids **38** in THF auf einem Siliziumwaver eingetrocknet. Die SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 zusammengestellt. Dort sind auch die Feststoffkonzentrationen aufgelistet.

Das Alkylsemicarbazid **1** bildet in Toluol und in 1,2-Dichlorbenzol dünne Fäden, die ineinander verschlungen sind. Der Anblick erinnert an einen Berg Spaghetti, die teilweise zusammengeklebt sind. Die Dicke der einzelnen Fäden und die Verteilung von verklebten dicken Strängen und dünnen Fäden sind für die beiden Lösemittel in etwa gleich. Die ausgewählten Bilder (Abbildung 4.16a und b) sind mit verschiedenen starker Vergrößerung aufgenommen. Abbildung 4.16a zeigt eine Ausschnitt der Fäden und Abbildung 4.16b die

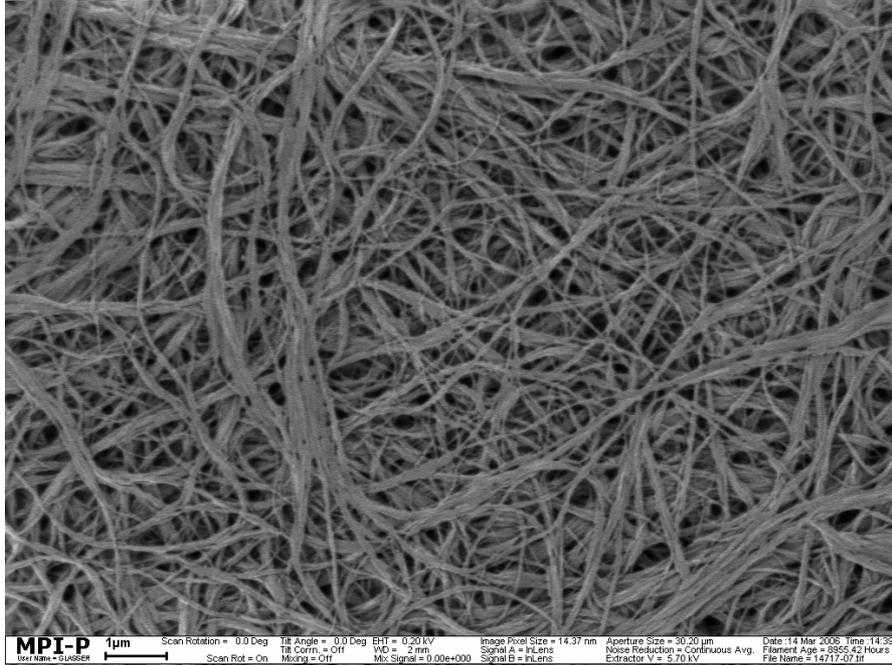
4 Charakterisierung

Verteilung der Stränge und Fäden über einen größeren Bereich. Die dünneren Fäden sind unter 100 nm, die dickeren Stränge bis zu 400 nm dick. Die Knotenpunkte an denen viele Stränge zusammen laufen sind teilweise sogar bis zu einem μm breit.

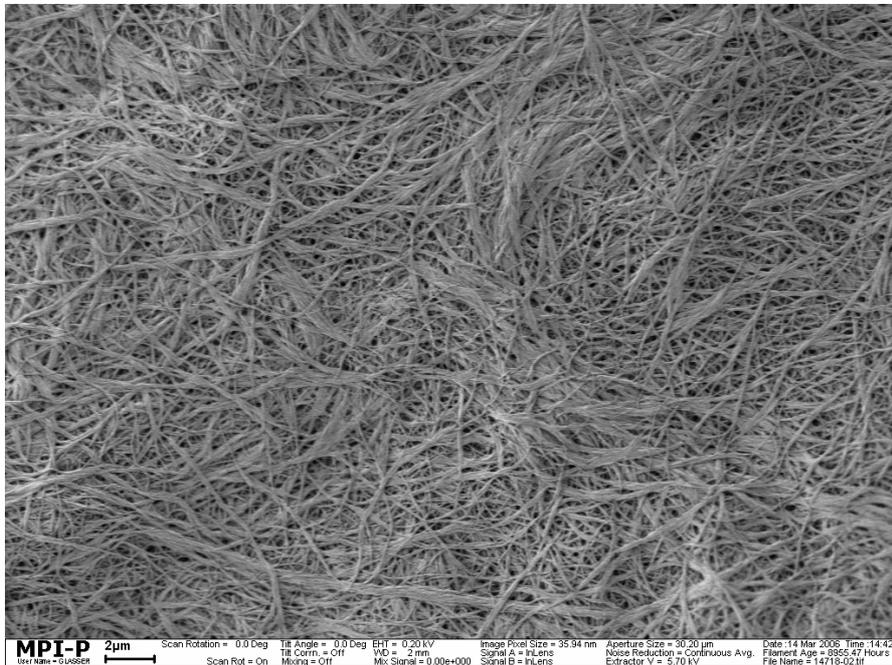
Überraschender Weise zeigt sich für Decalin ein ganz anderes Bild. Hier sind keine Fäden oder Stränge zu erkennen. Es bilden sich vielmehr kleine Plättchen, die sich zu Kugeln zusammen lagern. Dies ist besonders gut in Abbildung 4.16d zu erkennen. Das Decalingel besitzt auch bei den DSC-Messungen einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als die Gele mit Toluol und 1,2-Dichlorbenzol (Tabelle 4.5), was mit der anderen Morphologie zusammen hängen könnte. Es bilden sich große und kleine Kugeln, die wiederum verbunden sind. Die Größe der Kugeln bewegt sich im μm -Bereich. Die meisten Kugeln besitzen einen Durchmesser von etwa $10\mu\text{m}$. Das Gesamtbild (Abbildung 4.16c) erinnert an ein Korallenriff. Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Gelbildungseigenschaft (Minimale Feststoffkonzentration für Toluol 0,5 Gew.%, für 1,2-Dichlorbenzol 2,5 Gew.%, Decalin 6 Gew.%) in den untersuchten Lösemitteln, so erkennt man deutlich, dass die Spaghettistruktur besser zur Immobilisierung von Lösemittelmolekülen geeignet ist und so mit schon mit geringen Feststoffkonzentrationen stabile Gele erhalten werden können. Die Korallenriffstruktur durchdringt mit der gleichen Feststoffmenge ein geringeres Volumen. Dies erklärt warum bei dieser Struktur eine größere Feststoffkonzentration benötigt wird, um die gleiche Menge Lösemittel zu immobilisieren.

4.3 Charakterisierung der Gele

a) 4,5 Gew.% **1** in 1,2-Dichlorbenzol Messbalken: 1 μm

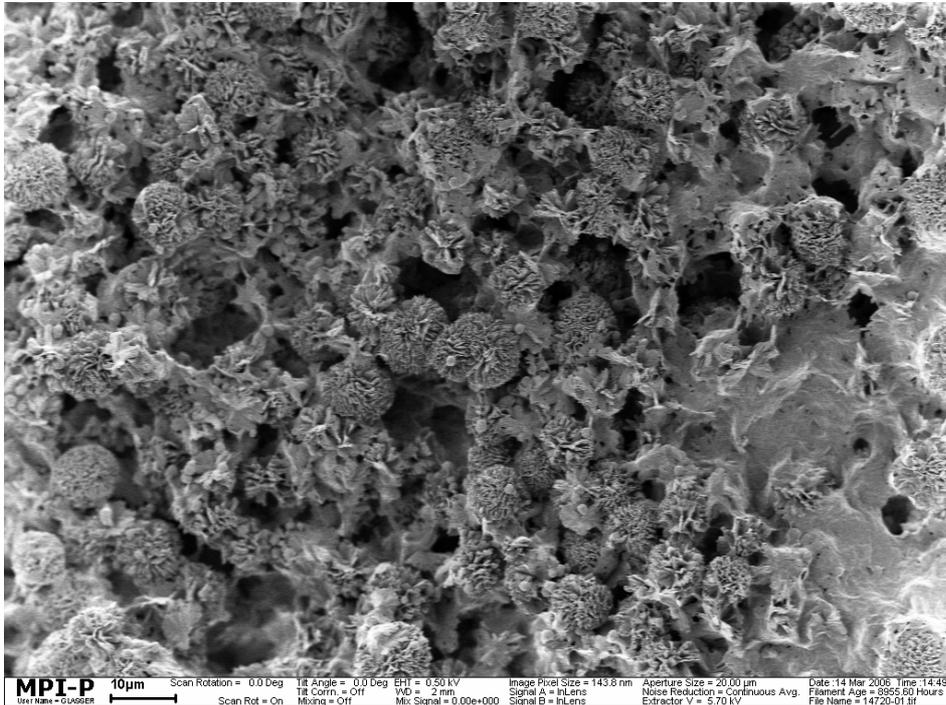


b) 3,2 Gew.% **1** in Toluol Messbalken: 2 μm



4 Charakterisierung

c) 7,4 Gew.% **1** in Decalin Messbalken: 10 μm



d) 7,4 Gew.% **1** in Decalin Messbalken: 2 μm .

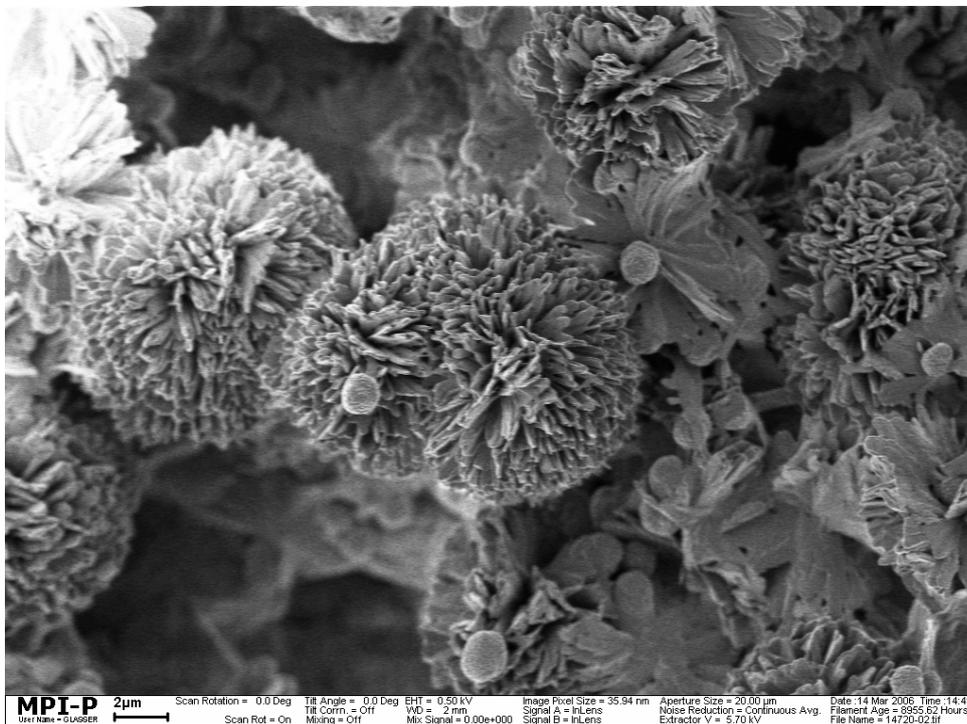
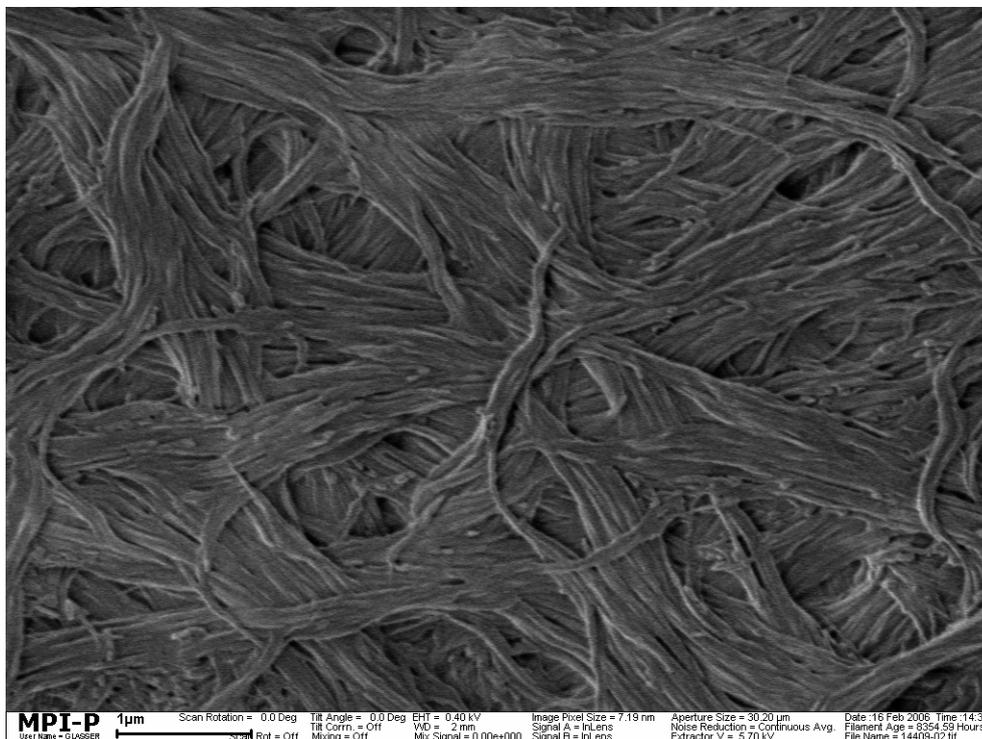


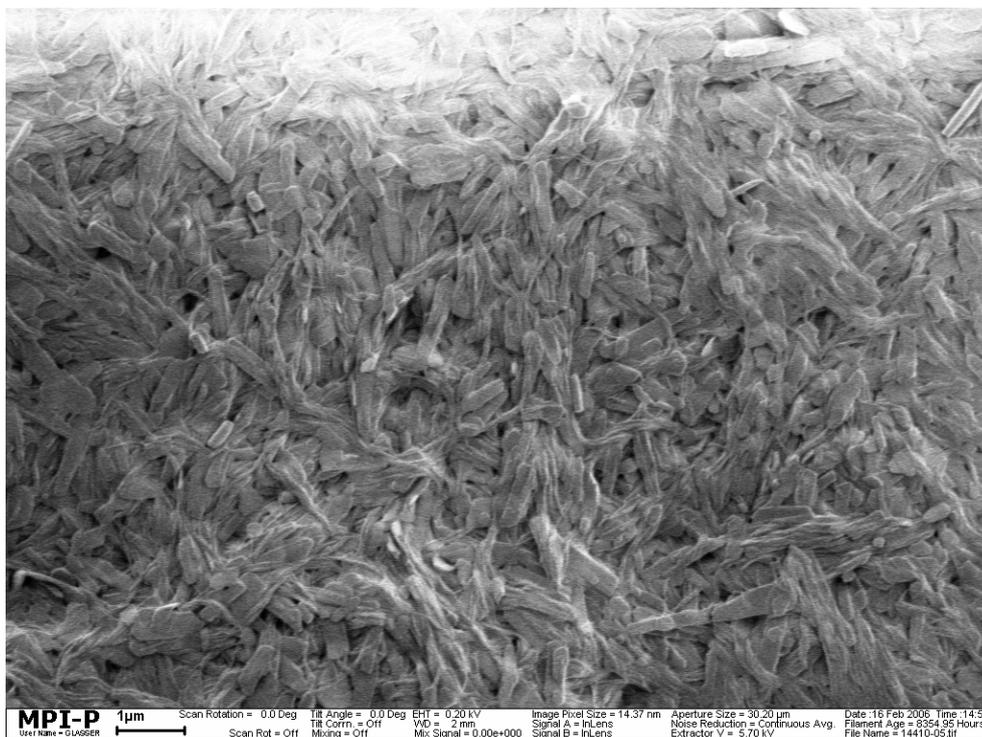
Abbildung 4.16: SEM-Bilder von Gelen des Alkylsemicarbazids **1** mit verschiedenen Lösemitteln.#

4.3 Charakterisierung der Gele

a) 7,6 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol Messbalken: 1 μm .

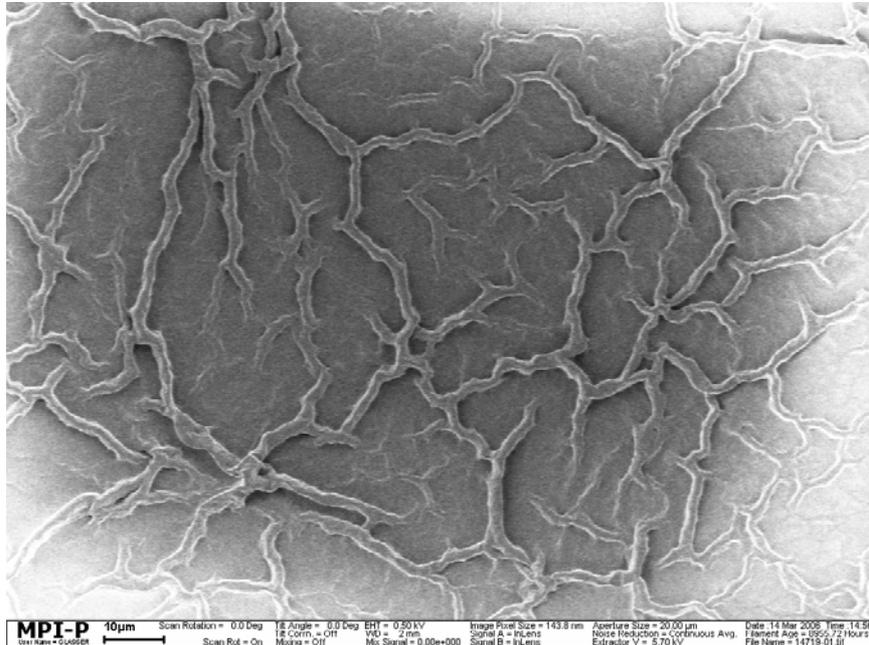


b) 9,1 Gew.% **38** in Toluol Messbalken: 1 μm .



4 Charakterisierung

- c) 0,5 Gew.% **38** in THF Messbalken: 10 μm Aufnahme von der Mitte der Probe.



- d) 0,5 Gew.% **38** in THF Messbalken: 200 nmGroßaufnahme der Röhren am Rand der Probe.

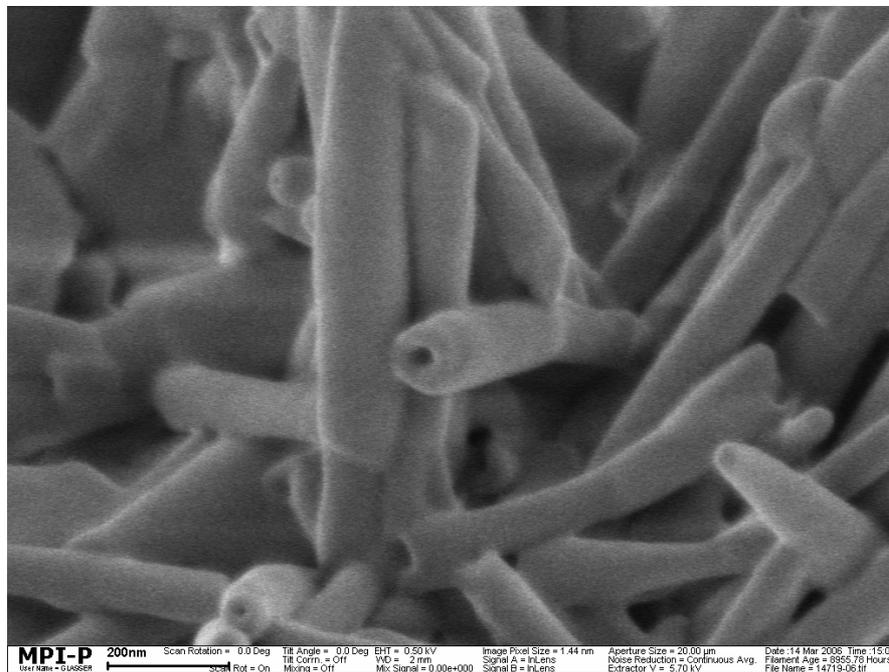


Abbildung 4.17: SEM-Bilder von Gelen des Azosemicarbazids **38** in verschiedenen Lösemitteln.[#]

[#] Alle SEM-Aufnahmen wurden am MPI für Polymerforschung in Mainz aufgenommen.

4.3 Charakterisierung der Gele

Bei den Azosemicarbaziden wird nur beim Gel mit 1,2-Dichlorbenzol eine Spaghettistruktur gefunden (Abbildung 4.17a). Die einzelnen Fäden sind etwa genauso dick, wie bei den Oktylsemicarbazidgelen, aber sie sind stärker in einander verlaufen. Es ist schwer wirklich einzelne Fäden auszumachen. Es sind fast immer mehrere Stränge zusammengeschmolzen. Die ganze Struktur ist grober als bei den Gelen der Alkylsemicarbaziden. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Probe sich während der Messung verändert hat. Es schien als würde sie teilweise schmelzen. Außerdem werden bei den Azosemicarbazide im Schnitt immer höhere Feststoffkonzentrationen für stabile Gele benötigen als bei den Alkylsemicarbazide. Dies könnte das Zusammenschmelzen der Fäden begünstigen. Im Gel mit Toluol wird dies noch deutlicher (Abbildung 4.17b). Man erkennt zwar noch einzelne Stränge, aber die Stränge gehen immer mehr in kleine Plättchen über, die aneinander gereiht sind. Die Plättchen sind etwa zwischen 200 und 300 nm breit und es gibt kaum freie Zwischenräume. Somit wird eine höhere Feststoffmenge benötigt um das gleiche Volumen zu durchdringen, als bei den Strängen des Gels mit 1,2-Dichlorbenzol. Dieses Ergebnis deckt sich mit den minimalen Feststoffkonzentration aus Kapitel 4.1.: 6,4 Gew.% für 1,2-Dichlorbenzol und 8,5 Gew.% für Toluol. Wie beim Alkylsemicarbazid besitzen die Gele mit ähnlichen Strukturen auch ähnliche Schmelztemperaturen (Tabelle 4.6). Leider ist es bis jetzt nicht gelungen verwertbare Aufnahmen von einem Azosemicarbazidgel in Decalin zu erhalten.

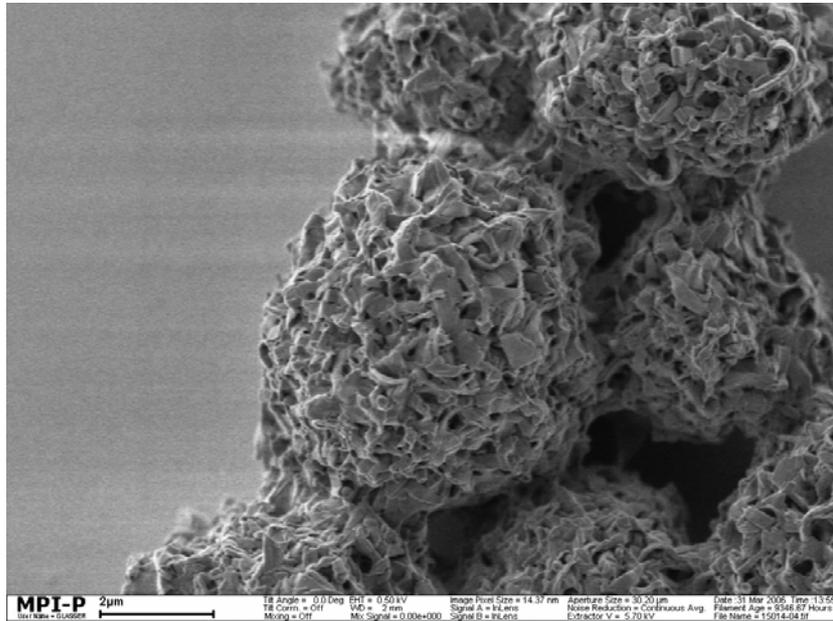
Lässt man eine THF-Lösung des Azosemicarbazids **38** (0,5 Gew.%) eintrocknen so erhält man die in Abbildung 4.17c und d zu sehenden Strukturen. Die Fläche ist von dicken Röhren überzogen. Am Rand bilden sich kleine Igel, die aus eben solchen Röhren aufgebaut sind. In Abbildung 4.17d ist deutlich zu erkennen, dass die Röhren keine einheitlich Schichtdicke haben. Sie könnten durch das Aufrollen von Bändern oder Plättchen entstehen.

Wie passt das zu den anderen Strukturen? Nimmt man an, dass sich primär immer so etwas Ähnliches wie bandnudelförmige Strukturen bildet, dann kann man je nach dem wie man die „Bandnudeln“ aufrollt, die unterschiedlichen sekundär Strukturen erhalten. Werden die Nudeln eng gerollt, ergeben sich dicke Spaghetti, weniger eng aufgerollt, können sie am Ende flach gedrückt werden, wie in Abbildung 4.17b.

Um diese Theorie zu überprüfen wurden nun verdünnte Lösungen der oben untersuchten Gele angesetzt und ebenfalls im Elektronenmikroskop untersucht.

4 Charakterisierung

- a) 3 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol. Messbalken: 2 μm Aufnahme der Kugeln am Rand der Probe.



- b) 3 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol. Messbalken: 200 nm Vergrößerung einer Kugel.

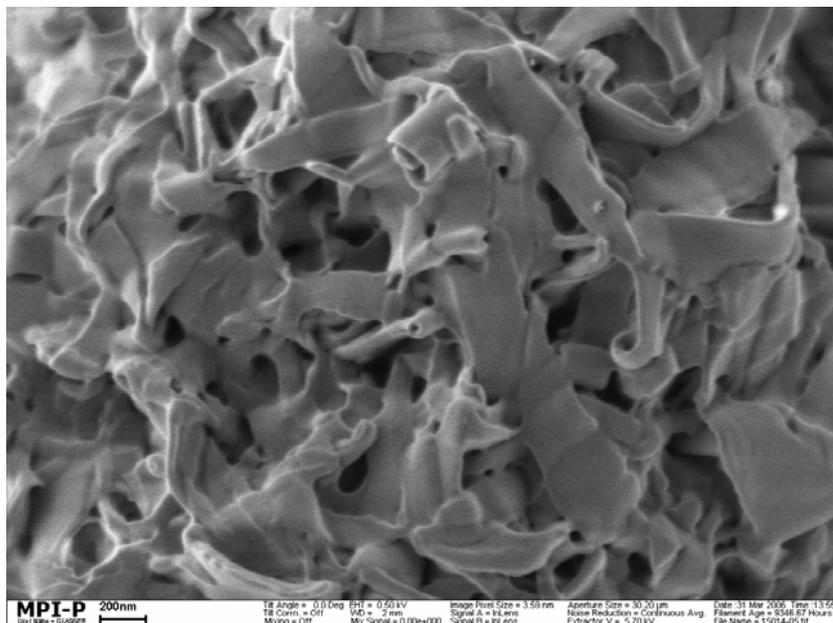


Abbildung 4.18: SEM-Bilder einer verdünnten Lösung von **38** in 1,2-Dichlorbenzol.[#]

4.3 Charakterisierung der Gele

Abbildung 4.18a zeigt das sich aus einem verdünnten Gel, mit 3 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol, Kugeln bilden und in Abbildung 4.18b ist die Vergrößerung einer solchen Kugel zu sehen.

Es ist deutlich die Ausbildung von Bändern zu erkennen, die unterschiedlich stark aufgerollt sind. Aus diesen aufgerollten Bändern bilden sich Kugeln, die wiederum an das Korallenmotiv aus Abbildung 4.16c erinnern.

Die Aufnahmen in diesem Kapitel zeigen deutlich, dass das Zusammenspiel von Lösemittel und Gelbildner ein sehr komplexes Thema ist. Das macht es schwer Tendenzen zu finden und generalisierte Aussagen zu treffen. Zum besseren Vergleich sind die Strukturen, die Schmelztemperaturen und die minimale Gelbildnerkonzentration in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Die Alkylsemicarbazide 1 und 2 besitzen nahezu die gleichen Eigenschaften, weshalb ihre Ergebnisse zusammengefasst werden können. In den Fällen, in denen das Lösemittel und die Feststoffkonzentration zu stabilen, klaren Gelen führen, findet man eine Struktur, die auf Fäden aufgebaut ist. Viele andere Gelbildner zeigen ähnliche Strukturen, was darauf schließen lässt, dass sie besonders effektiv ist. Je feiner die Fäden und je stärker verzweigt sie sind, desto weniger Feststoff wird zur Stabilisierung des gleichen Lösemittelvolumens benötigt. Gleichzeitig gilt, dass je größer die Oberfläche eines Netzwerks ist, desto niedriger ist der Schmelzpunkt des Gels.

Tabelle 4.6: Zusammenstellung der Schmelzpunkte, der im SEM gefundenen Strukturen und der minimalen Gelbildnerkonzentration für Semicarbazide **2** und **38**.

Probe	Lösemittel	SEM-Struktur	Smp [°C]	min. Gew.% für Gele
2	Toluol	Fäden/Spaghetti	50,23	0,6
2	1,2-Dichlorbenzol	Fäden/Spaghetti	50,2	2,3
2	Decalin	Korallen	81,23	5,5
38	Toluol	Plättchen/Spaghetti	95,38	8,5
38	1,2-Dichlorbenzol	Fäden/Spaghetti	82,03	6,4
38	Decalin	keine gefunden	123,92	7,2

In Tabelle 4.6 ist deutlich zu sehen, dass Gele des gleichen Gelbildners mit ähnlichen Sekundärstrukturen auch ähnliche Schmelzpunkte besitzen. Es fällt auf, dass Decalin eine Sonderrolle einnimmt. Gele mit Decalin besitzen wesentlich höhere Schmelzpunkte und

bilden andere Sekundärstrukturen aus („Korallenriff“). Dafür könnten die unterschiedlichen Dampfdrücke der verwendeten Lösemittel verantwortlich sein, die besonders bei der Probenpräparation für die SEM-Aufnahmen eine Rolle spielen.

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

4.4.1 Isomerisierung in Lösung

Wie in der Einleitung bereits erläutert, besitzen Azobenzolderivate zwei Stereoisomere, das trans- und das cis-Isomer. Wobei die trans-Form die energetisch günstigere und somit die bevorzugte ist. Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der beiden Isomere können Azobenzolderivate photochemisch geschaltet werden.

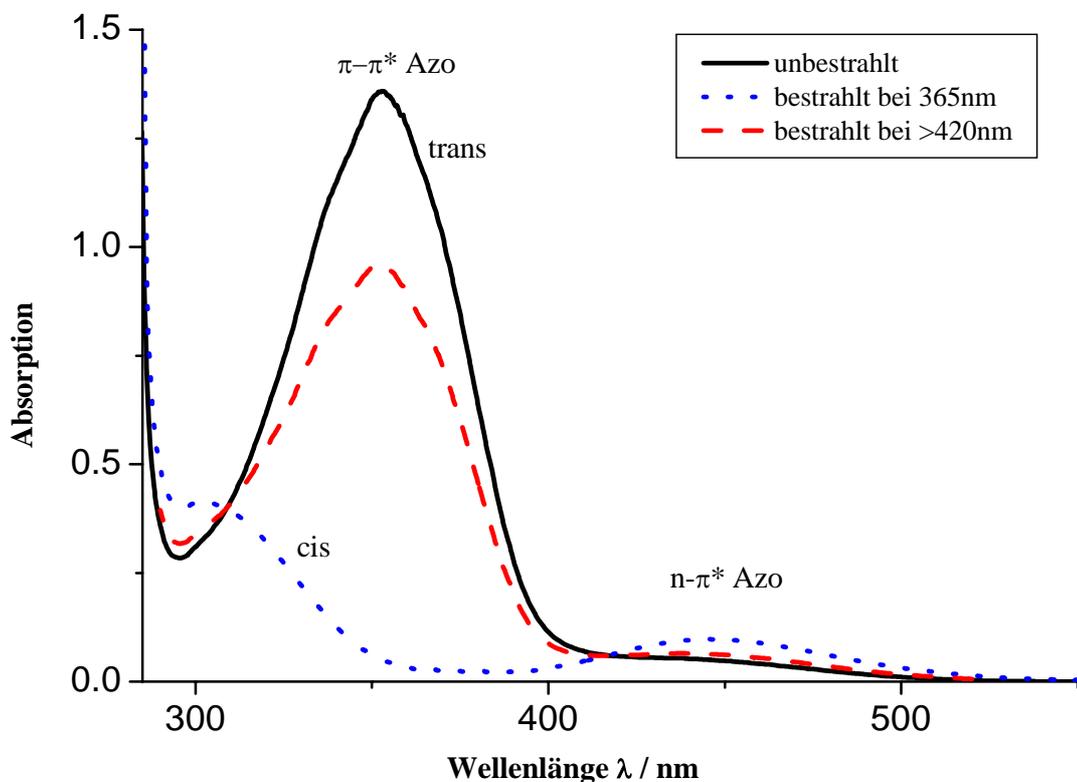


Abbildung 4.19: UV/VIS-Spektren von Azosemicarbazid 36 (0,02 g/l in THF).

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

In Abbildung 4.19 sind die Absorptionsspektren von dem Azosemicarbazid **36** in THF gezeigt. Die trans→cis Isomerisierung erfolgt mit Hilfe eines Interferenzfilters bei 365 nm. Dabei wird in den π - π^* -Übergang des trans-Isomers eingestrahlt. Gleichzeitig ist die Absorption des cis-Isomers bei dieser Wellenlänge sehr gering, da die π - π^* -Bande bei deutlich niedrigeren Wellenlängen liegt. So können im photostationären Zustand 95% an cis-Isomer erhalten werden. Die cis→trans Isomerisierung wird mit sichtbarem Licht oberhalb von 420 nm mit Hilfe eines Kantenfilters initiiert, wobei in die n- π^* -Bande beider Isomere eingestrahlt wird. Auf diese Weise können aufgrund des deutlich höheren Extinktionskoeffizienten des cis-Isomers bis zu 80% an trans-Isomer im photostationären Zustand erreicht werden.

Die Rückisomerisierung kann auch rein thermisch erfolgen. Nach einigen Tagen in Dunkelheit erhält man wieder 100% trans-Isomer. Um eine genauere Vorstellung der Lebenszeit des cis-Isomers zu bekommen wird die thermische Rückisomerisierung einiger Azosemicarbazide in THF (0,02 g/l) bei 24°C untersucht. Die Lösungen werden bis zum Erreichen des photostationären Zustand bei 365 nm bestrahlt und dann wird alle 30 Minuten ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Ein Beispiel für die Rückisomerisierung ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Die Azogruppen relaxieren in die trans-Form zurück, die Absorption am Maximum der π - π^* -Bande des trans-Isomers nimmt zu. Zwei isosbestische Punkte bei 310 nm und 415 nm zeigen die Einheitlichkeit der Reaktion. Die Messung wird nach 30 Stunden abgebrochen.

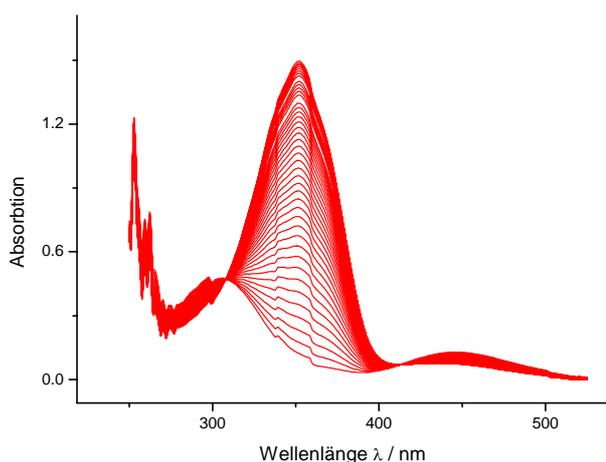


Abbildung 4.20: Thermische Rückisomerisierung von Azosemicarbazid **36** in THF (0,02g/l) bei 24°C. Das Aufnahmeintervall der UV/Vis-Spektren betrug 30 min.

Die hier gezeigten Absorptionskurven besitzen zwei Stufen, die nicht auf die Probe zurück zuführen sind, sondern vermutlich Artefakte des Geräts darstellen. Da sie die Auswertung nicht beeinflussen, wird ihnen keine weitere Beachtung geschenkt. Zur Auswertung wird die Methode der formalen Integration nach Mauser⁶⁶ herangezogen.

4 Charakterisierung

Die thermische cis-trans-Isomerisierung von Azobenzolderivaten zählt zu den Reaktionen erster Ordnung⁵¹ für die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t}}{\Delta t} = k \cdot A_{\lambda,\infty} - k \cdot \frac{\int_t^{t+\Delta t} A_{\lambda,t} \cdot dt}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

mit:

- $A_{\lambda,t}$ Extinktion zum Zeitpunkt t
- $A_{\lambda,t+\Delta t}$ Extinktion zum Zeitpunkt $t+\Delta t$
- $A_{\lambda,\infty}$ Extinktion am Reaktionsende
- k Geschwindigkeitskonstante

Mit Hilfe der Trapezregel kann das Integral in Gleichung 4-1 wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t}}{\Delta t} = k \cdot A_{\lambda,\infty} - k \cdot \frac{A_{\lambda,t+\Delta t} + A_{\lambda,t}}{2} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Durch Auftragung von $(A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t})/\Delta t$ gegen $(A_{\lambda,t+\Delta t} + A_{\lambda,t})/2$ erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k$ und dem Ordinatenabschnitt $k \cdot A_{\lambda,\infty}$. Um die Geschwindigkeitskonstante k zu ermitteln, werden in die Gleichung 4-2 die Messwerte bei 350 nm aus dem jeweiligen Reaktionsspektrum eingesetzt. Die Zeitdifferenz Δt entspricht den Intervallen von 30 min. Durch lineare Regression erhält man die Geschwindigkeitskonstante k . Aus der Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich mit Gleichung 4-3 die Halbwertszeit der Rückisomerisierung.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Sie liegen für die betrachteten Proben bei 24°C zwischen 15-22 Stunden.

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

Tabelle 4.7: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der synthetisierten Produkte.

Probe	Geschwindigkeitskonstante [10⁻⁴min⁻¹]	Halbwertszeit [h]
(36)	7,46	15,5
(37)	5,37	21,5
(39)	5,62	20,5

Die Länge der Alkylspacer scheint für die hier untersuchten Semicarbazide auf die Halbwertszeiten keinen großen Einfluss zu haben. Den größten Einfluss üben Donor- bzw. Akzeptoratome aus, die in direkter Nachbarschaft zu den Benzolringen stehen. Hier liegt, wie in Abschnitt 1.4.1 besprochen, mit der Alkoxygruppe (+M und +I-Effekt) eine Donorgruppe vor. Der Alkylrest auf der anderen Seite übt ebenfalls einen +I-Effekt auf die Benzolringe aus. Diese beiden Effekte verlängern die Halbwertszeiten gegenüber Azobenzolderivaten, die Donor- und Akzeptorgruppen als Substituenten tragen.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, sollen die Gelbildner zur Stabilisierung von Flüssigkristallen eingesetzt werden. Die Halbwertszeit der cis-Form ist stark temperaturabhängig. Für eine Abschätzung kann man von einer Halbierung der Halbwertszeit für eine Temperaturerhöhung von 10°C ausgehen. Bis zu einer Temperatur von 60°C sind die Halbwertszeiten demnach ausreichend für die Probenpräparation. Nachdem die Isomerisierung in Lösung genau untersucht wurde, stellt sich nun die Frage, ob sich die Gele ebenfalls isomerisieren lassen und ob dabei tatsächlich das Netzwerk aufgebrochen wird oder nicht.

4.4.2 Isomerisierung der Gele

Um die Photoschaltbarkeit der Gele zu untersuchen muss man sich zuerst die Frage nach der richtigen Probenpräparation stellen. Die normalen UV-Küvetten haben eine Dicke von einigen Millimetern. Bei der hohen Feststoffkonzentration, die für ein stabiles Gel nötig ist, ist die Absorption in einer herkömmlichen UV-Küvette zu hoch. Außerdem muss es sich für die Gele mit organischen Lösemitteln um eine geschlossene Zelle handeln, da die Probe sonst zu schnell austrocknet. Ein weiteres Problem ist die Bestrahlung einer so konzentrierten Probe. Wird die Schichtdicke zu groß, lässt sich die Probe nicht mehr hinreichend isomerisieren. Bei

4 Charakterisierung

einer Schichtdicke von 4 μm und einer Feststoffkonzentration von 5 Gew.% lassen sich gute Absorptionsspektren aufnehmen, allerdings lässt sich in diesen Zellen das Fließen nicht mehr beobachten. Somit kann man zwar die Isomerisierung untersuchen, aber keine Aussage über die Auswirkungen auf das Netzwerk machen. Die Absorptionsspektren von Azosemicarbazid **37** sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die π - π^* -Bande der Azobenzole ist deutlich zu sehen. Nach Bestrahlung des Gels bei Raumtemperatur mit 365 nm für 1 Stunde, ist eine deutliche Abnahme des Absorptionsmaximums bei 360 nm zu erkennen. Das heißt die Azobenzole lassen sich auch nach Ausbildung eines Netzwerks von der trans- in die cis-Form überführen. Ob dadurch das Netzwerk zerstört wird muss mit einer anderen Methode geklärt werden.

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

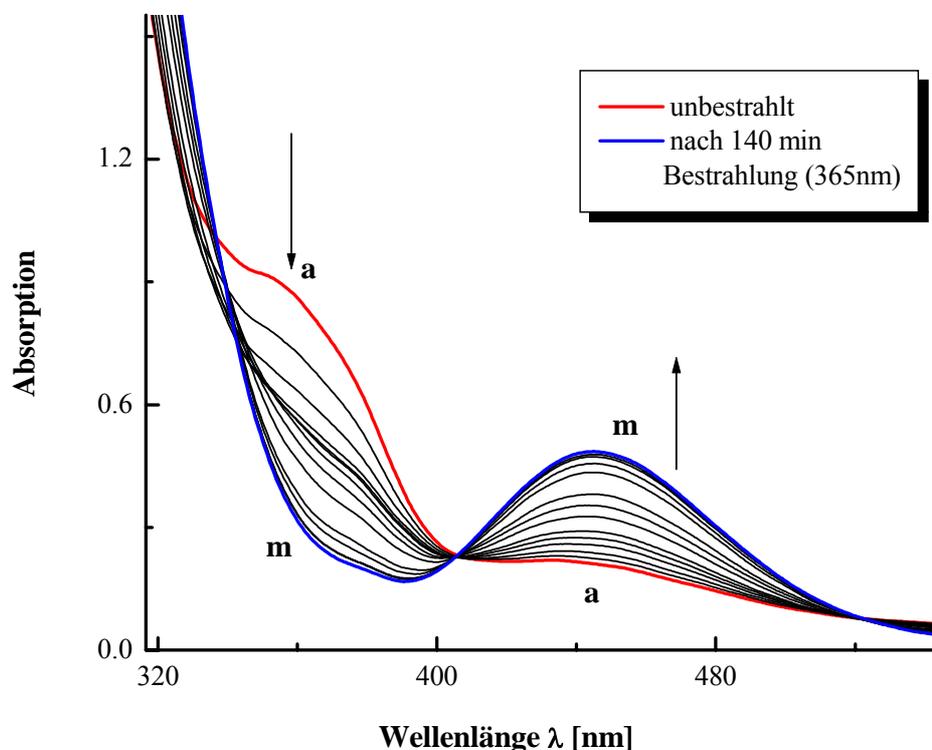


Abbildung 4.21: UV/Vis-Spektrum eines Azosemicarbazidgels (5 Gew.% **37** in 1,2-Dichlorbenzol).

Von Gelen der **LC I**-Mischung lassen sich auch Absorptionsspektren aufnehmen. Da Gele, die mit Flüssigkristalle hergestellt werden nicht austrocknen, kann man für diese Messungen die Probe auf einen Objektträger aufbringen und mit einem Deckplättchen abdecken. Hier wurde ein Gel der **LC I**-Mischung mit 2,5 Gew.% des Azosemicarbazids **37** untersucht. Die Absorption ist schlechter zu erkennen, aber man sieht deutlich eine Abnahme der Absorption bei 360 nm. Das Spektrum ist in Abbildung 4.22 zu sehen. Demnach lassen sich auch die Gele mit Flüssigkristallen ohne Probleme mit UV-Licht isomerisieren.

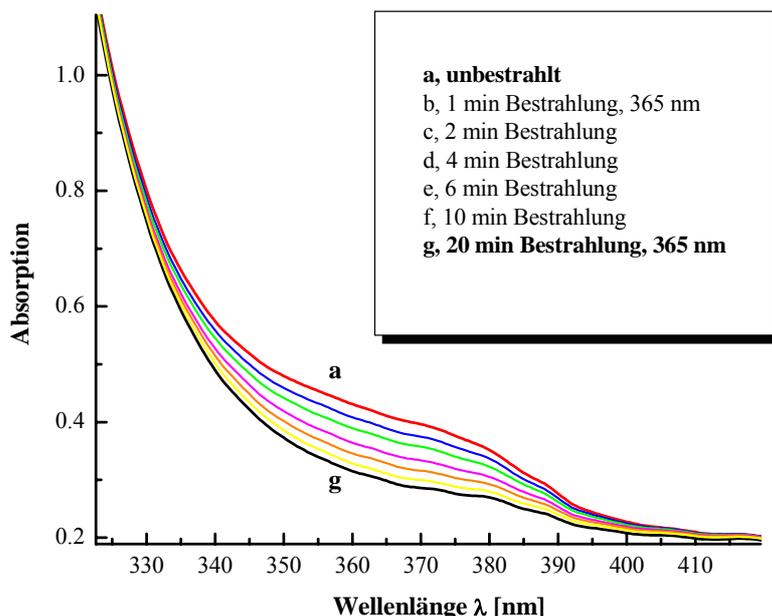


Abbildung 4.22: UV/Vis-Spektren eines Azosemicarbazidgels (2,5Gew% **37** in LC I) vor (Kurve a) und nach Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{nm}$ (Kurve b-g).

4.4.3 Polarisationsmikroskopie

Betrachtet man kristalline Stoffe unter einem Polarisationsmikroskop mit Durchlicht und linear polarisiertem Licht bei gekreuzten Polarisatoren, so kann man das Phänomen der Doppelbrechung beobachten. Damit können Schmelzprozesse und Phasenübergänge von Kristallen oder Flüssigkristallen optisch untersucht werden. Um die Gele von organischen Lösemitteln zu untersuchen, werden flache Kapillaren verwendet. Die Mischung wird in der Solphase in die flachen Kapillaren gezogen und in flüssigen Stickstoff eingefroren. Dann werden die Kapillaren abgeschmolzen oder mit Zweikomponentenkleber auf Standartobjektträger geklebt und verschlossen. Das so geschlossene System kann beliebig aufgeheizt und abgekühlt werden, ohne den Verlust von Lösemittel durch Verdampfen befürchten zu müssen.

So kann die Gelbildung unter dem Mikroskop untersucht werden. Die verwendeten Kapillaren haben eine Dicke von 0,2 und 0,4 mm. Bei der hohen Feststoffkonzentration und den isotrop verteilten Kristallfäden, ist es nicht möglich eine Doppelbrechung zu beobachten. Eine Möglichkeit dem entgegen zu wirken ist das Scheren der Probe. Dabei werden aber

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

gleichzeitig Teile des Netzwerks zerstört, was daran zu erkennen ist, dass nur noch ein Schmelzpunkt bei 90°C zu beobachten ist.⁶⁵ Die Doppelbrechung alleine liefert nur Auskunft über die Kristallisation nicht über die Vergelung der Probe. Die eindeutige Unterscheidung von vergeltem und nicht vergeltem Proben unter dem Polarisationsmikroskop kann also nicht alleine mit Hilfe der Doppelbrechung erfolgen.

Die Photoschaltbarkeit von Gelen mit organischen Lösemitteln lässt sich demzufolge nicht so einfach nachweisen. Um einen sichtbaren Nachweis für die Photoschaltbarkeit zu haben, wäre es gut vergeltem unbestrahltem und bestrahltem Bereiche direkt nebeneinander zu sehen. In anderen Arbeiten konnten Gel und Sol einfach durch die Farbe unterschieden werden.⁵⁹ In unseren Systemen ist das leider nicht möglich. Beide Phasen haben fast die gleiche Farbe und zeigen keine Doppelbrechung. Um trotzdem einen Nachweis zu haben, wurden Eisenkolloide von ca. 3 µm Durchmesser in die Gele eingebracht. Die Eisenkolloide sind magnetisch und lassen sich in der Solphase leicht mit einem Magneten bewegen. In der Gelphase wird die Bewegung eingefroren. In einigen wenigen Fällen können die Kolloide noch um sich selbst gedreht werden, aber im Allgemeinen ist keine Bewegung mehr zu beobachten. Gelingt es nun Sol und Gelphase nebeneinander zu erzeugen, können die in der Solphase befindlichen Kolloide leicht bis zur Grenze der Gelphase bewegt werden. An der Grenze zur Gelphase, würden die Kolloide hängen bleiben und es würde an der Grenzfläche zu einer Anhäufung von Kolloiden kommen.

Für dieses Experiment wurden die in Wasser dispergierten Kolloide zentrifugiert und mit Ethanol aufgeschlemmt, der Vorgang wurde erst mehrmals mit höheren Alkoholen wie Propanol und Hexanol und schließlich noch dreimal mit Decalin wiederholt. So wurden die Kolloide langsam in ein hydrophobes Medium überführt und das Wasser weitgehend abgetrennt. Dann wurde ein Gel mit der Dispersion der Kolloide in Decalin als Flüssigkeit hergestellt. Mit Durchlicht sind die Kolloide unter dem Mikroskop gut zu erkennen. In den in Abbildung 4.23 gezeigten Bildern erkennt man die Kolloide deutlich. Im Ruhezustand sind sie über die ganze Probe verteilt. Im Solzustand lassen sie die Kolloide leicht mit einem Magneten bewegen. Legt man den Magneten an einer Seite der Kapillare an, so lagern sich die Kugeln aneinander an und es bilden sich Ketten aus. Diese Ketten richten sich nach dem Magneten aus, wie man in den

4 Charakterisierung

Abbildung 4.23a-b deutlich sieht. Hält man die Magneten auf die andere Seite der Kapillare so wandert ein großer Teil der Kolloide durch die gesamte Probe zur anderen Wand und es bilden sich auch wieder deutliche Kolloidketten aus (Abbildung 4.23c).

Um die Probe von Sol- in den Gelzustand zu überführen, wird die Probe noch einmal stark erhitzt und geschüttelt um die Kolloide wieder zu verteilen. Dann wird die Probe schnell in Eiswasser abgekühlt. Legt man nun den Magneten an, bilden sich weder Ketten noch ist eine Bewegung oder Ausrichtung der Kolloide zu beobachten (Abbildung 4.23d). Sie sind im Gel eingefroren.

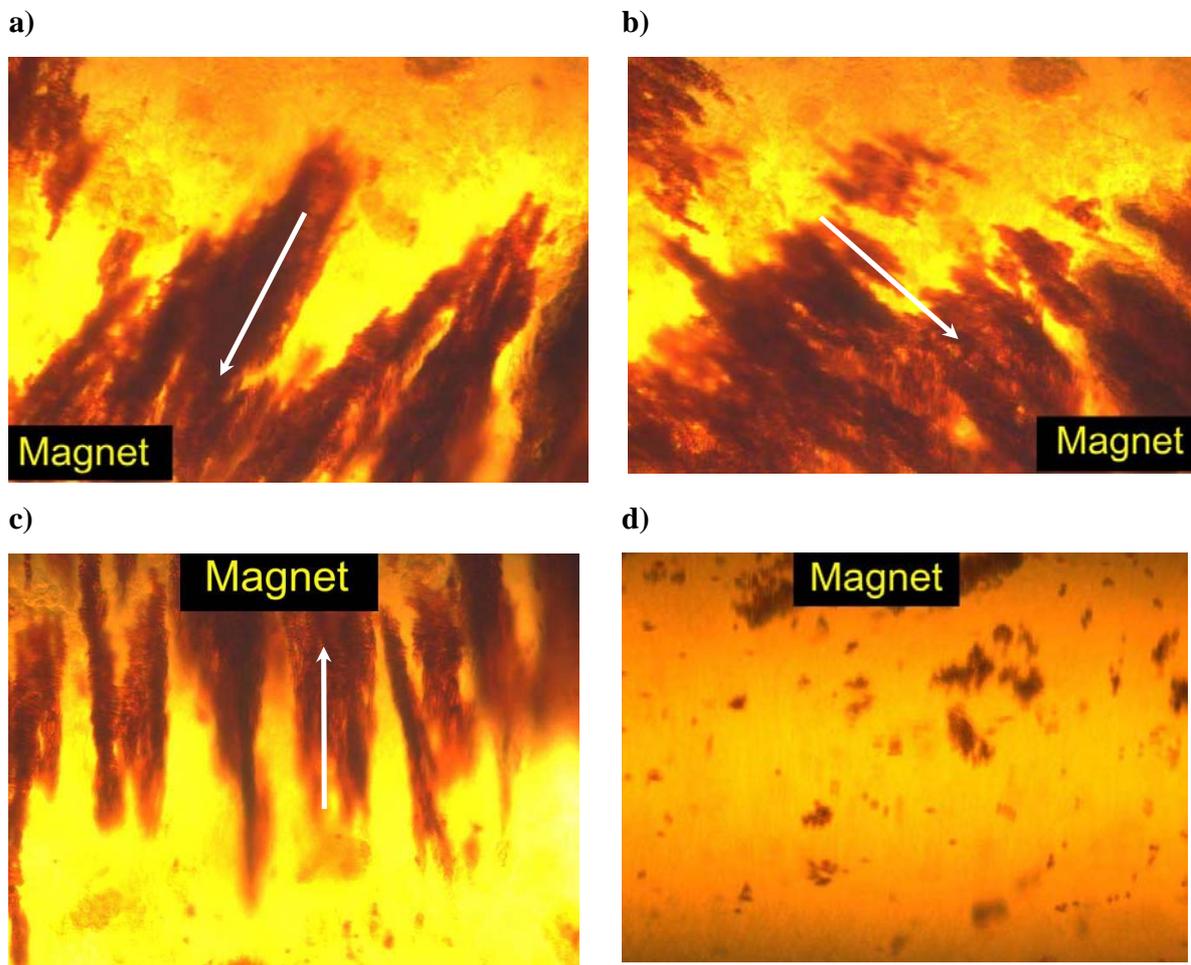


Abbildung 4.23: Mikroskopbilder von Kolloiden in einem Azosemicarbazidgel (5 Gew.% **37** in 1,2-Dichlorbenzol) aufgenommen mit Durchlicht (4 fache Vergrößerung) in einer Kapillare (\varnothing 0,4 mm): a)-c) Vor der Vergelung mit unterschiedlichen Magnetstellungen. Die Kugeln richten sich nach dem Magneten aus. d) Nach der Vergelung wird keine Bewegung der Kugeln mehr beobachtet.

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

Die Kapillaren sind aber zu dick um eine ausreichende trans-cis-Isomerisierung zu erreichen. Da die Kolloide nur einen Durchmesser von 3 μm haben, kann man mit ihnen aber auch sehr dünne Proben, bei denen die Kapillarkräfte eine optische Beurteilung der Gelbildung verhindern, untersuchen. Aus dem Abschnitt 4.4.2 ist bekannt, dass Proben mit einer Schichtdicke von bis zu 4 μm unter unseren Bedingungen isomerisiert werden können. Für die folgenden Untersuchungen wurden Standard EHC-Zellen mit einer Schichtdicke von 4 μm verwendet. Es wurde ein Azosemicarbazidgel mit 9 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol hergestellt. Die Kolloide lassen sich ohne Probleme in der Solphase bewegen. Nach der Vergelung der Probe ist, wie in den anderen Fällen, die Bewegung eingefroren und die Kolloide sind in der ganzen Probe verteilt (Abbildung 4.25a). Nun wurde eine Hälfte der Probe bestrahlt, während die andere Hälfte mit Isolierband abgeklebt wurde. Die unbestrahlte Seite wurde in allen Aufnahmen mit einem „u“ bezeichnet, die bestrahlte mit einem „b“ und der Ort der Magneten mit einem „M“. In Abbildung 4.25b ist eine farbliche Grenze zwischen den beiden Seiten zu sehen. Die bestrahlte Seite ist richtig gelb, während die unbestrahlte Seite, genauso wie Abbildung 4.25a, etwas ausgebleicht wirkt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Kolloide sich auf der bestrahlten Seite nach dem Magneten ausrichten und Linien bilden. Durch die Bestrahlung mit polarisiertem Licht wird die Rückisomerisierung begünstigt (Abbildung 4.24).

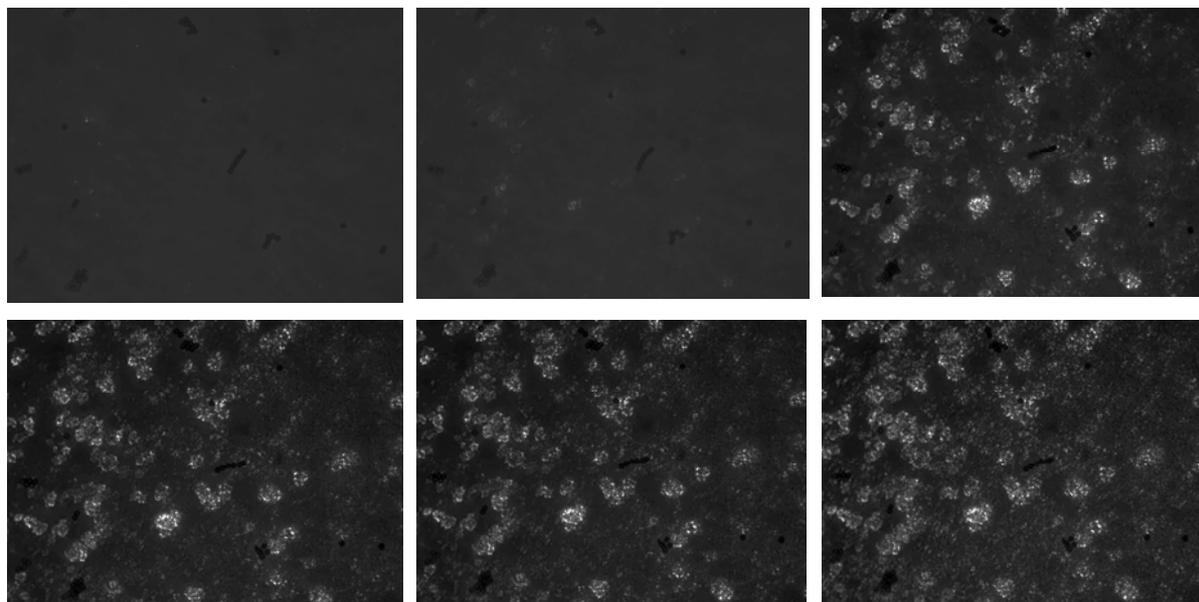
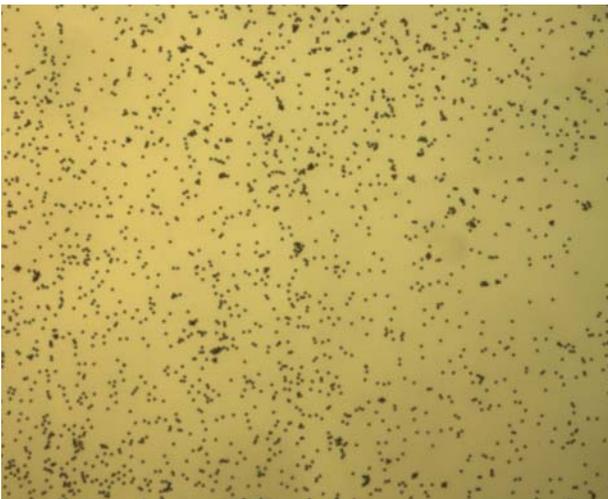


Abbildung 4.24: Durch Polarisiertes Licht initiiertes Gelwachstum eines Azosemicarbazidgels mit 9 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol. Aufgenommen bei RT mit gekreuzten Polarisatoren im Abstand von 15 s mit 4 facher Vergrößerung.

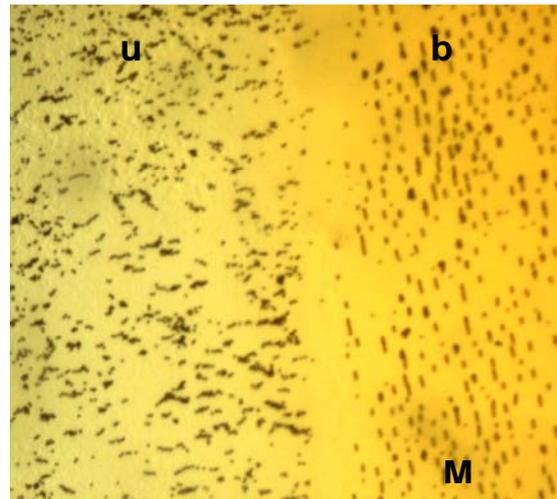
4 Charakterisierung

Was man deutlich in Abbildung 4.25f erkennen kann. Die ursprüngliche Grenze ist nicht mehr zu erkennen. Die durch das Mikroskop belichteten Stellen sind ausgebleicht und die Bewegung der Kolloide wurde ebenfalls wieder eingefroren. Betrachtet man die Probe mit gekreuzten Polarisatoren, so ist die bestrahlte Probe erst schwarz (isotrop) (Abbildung 4.24a) und nach etwas mehr als einer Minute fast vollständig kristallin (Abbildung 4.24f). Der kristalline Anteil nimmt von a bis f kontinuierlich zu. Die Aufnahmen sind im Abstand von 15 s gemacht. Diese Aufnahmen sagen uns nicht nur, dass die Rückisomerisierung wieder zu einem Gel führt, sondern auch, dass das Gel durch die UV-Bestrahlung in den Solzustand geht ohne dass der Gelbildner dabei auskristallisiert oder ausfällt. Außerdem ist der Prozess in beide Richtungen vollständig reversibel.

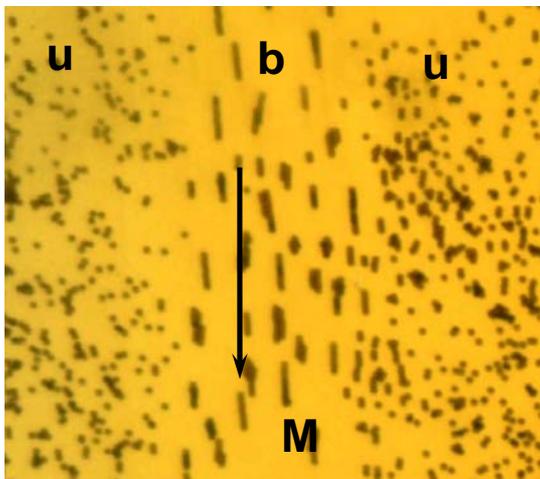
a)



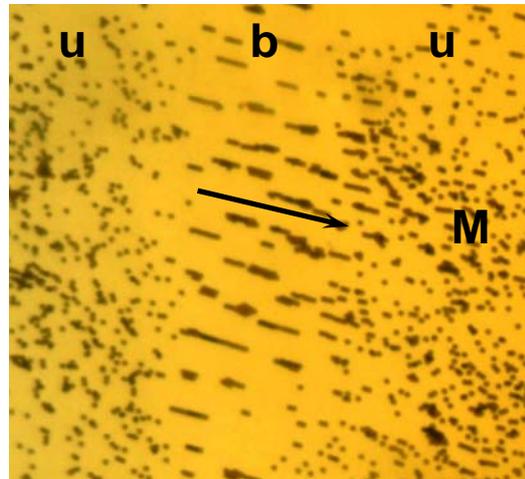
b)



c)



d)



4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

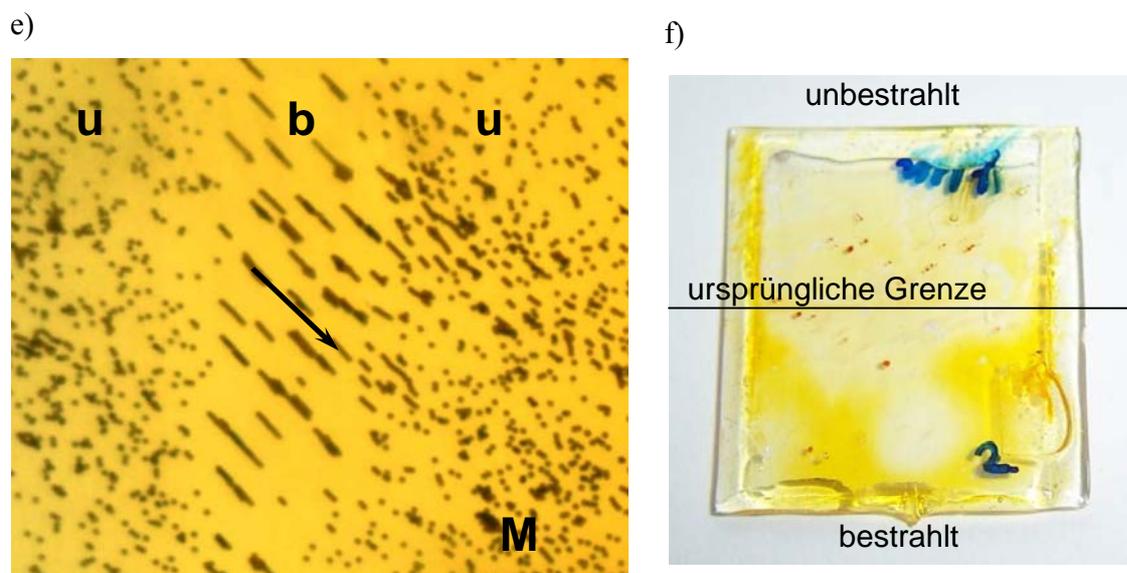


Abbildung 4.25: Aufnahmen eines Azosemicarbazidgels mit 9 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol.

Für die Aufnahmen c-e in Abbildung 4.25 wurde die Zelle mit 0,5-1 cm breiten Streifen Isolierband im Abstand von 0,5 cm beklebt. Auch bei dieser Methode sind bestrahlte und unbestrahlte Bereiche leicht zu unterscheiden. Damit die Probe nicht sofort wieder vergelt, wurde ein Kantenfilter zwischen die Mikroskoplampe und die Probe eingeschoben. Der Kantenfilter lässt nur Licht mit einer Wellenlänge größer 475 nm durch. Das liegt zwar noch im Bereich der cis→trans Isomerisierung, deren Bande bis 500 nm reicht (Abbildung 4.19), aber es wird ein großer Teil des Wellenlängenbereichs der $n-\pi^*$ -Bande zurück gehalten. Die gelbe Farbe des Filters führt dazu, dass die gesamte Probe gelb erscheint. In Abbildung 4.25c-e ist immer der gleiche Streifen mit unterschiedlichen Stellungen des Magneten zu sehen. Man erkennt deutlich dass die Kolloide im bestrahlten Bereich sich nach dem Magnetfeld ausrichten. Die Kolloide in den unbestrahlten Bereichen ändern ihre Position und ihre Ausrichtung nicht mit dem Magnetfeld, das Gelnetzwerk ist in diesen Bereichen erhalten geblieben.

Liegt die Probe unter dem Mikroskop, so muss man mit dem Magneten immer einen bestimmten Abstand halten, deshalb wird im nächsten Schritt die Probe direkt nach der Bestrahlung mit dem Magneten behandelt. Der Magnet wird immer wieder von links nach rechts über die Probe hinweg bewegt. Dadurch werden die Kolloide durch die Probe bewegt und man erkennt an den Grenzen von Gel und Solphase eine Anhäufung von Kolloiden (Abbildung 4.26a und b). Auf der anderen Seite bleiben die Kolloide in den unbestrahlten

4 Charakterisierung

Bereichen davon unbeeinflusst. So erhält man, wie in Abbildung 4.26c zu sehen, Bereiche mit gleichmäßig verteilten Kolloiden und direkt daneben Bereiche die frei von Kolloiden sind.

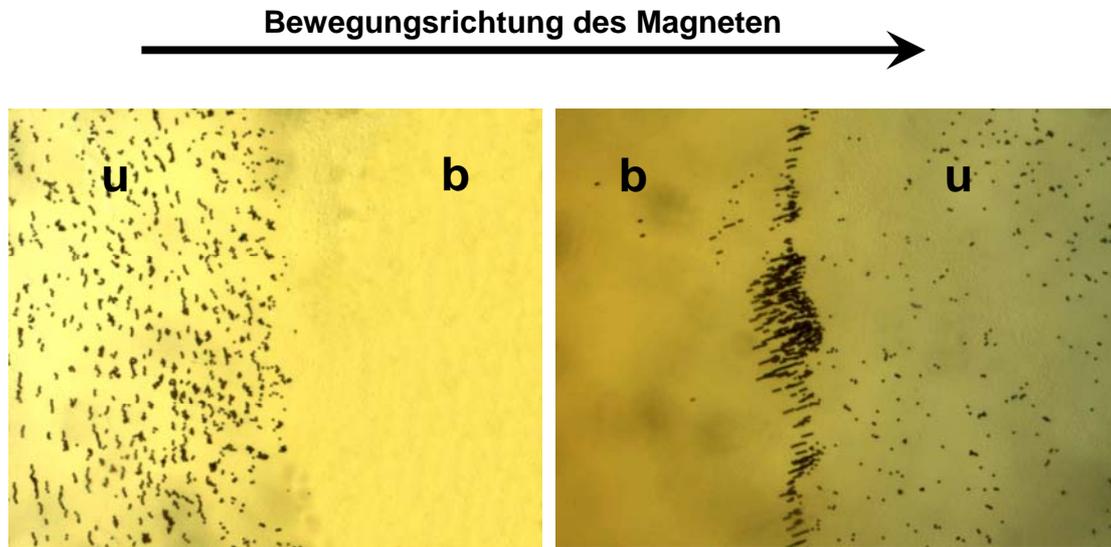
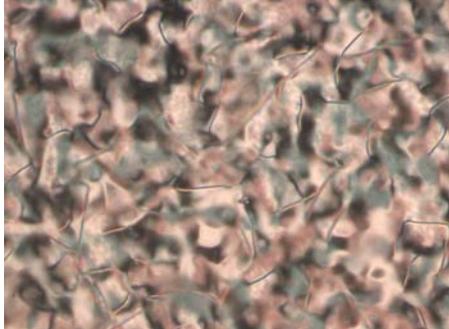


Abbildung 4.26: Aufnahmen eines teilweise bestrahlten Gels von 9 Gew.% **38** in 1,2-Dichlorbenzol. Nach mehrmaliger Bewegung des Magneten von links nach rechts über die Probe bilden sich an der Gel-Sol-Grenze Anhäufungen von Kolloiden.

Bei den Flüssigkristallen liegt das Hauptaugenmerk auf den flüssigkristallinen Phasen und der Frage, wie die Vergelung ihre Struktur oder Orientierung beeinflusst. Ein erster Versuch hierzu, ist der Vergleich der Textur einer reinen, einer vergelten und einer mit UV-Licht bestrahlten flüssigkristallinen Phase. Um dieser Frage nachzugehen, wurde eine **LC I**-Mischung, die 2,5 Gew.% Azosemicarbazid **38** enthält, untersucht. 2,5 Gew.% sind genug um die Probe zu vergelen, wie in Abbildung 4.1 zusehen. Die Mischung wurde, wie für die UV-Messungen (Kapitel 4.4.2) als dünner Film zwischen zwei Glasplatten aufgebracht. Die Probe wurde dann bis zur isotropen Phase erhitzt und schnell abgekühlt. Anschließend wurde ein Teil der Probe mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm 30 min bestrahlt.

4.4 Photoschaltbarkeit der Semicarbazide

a)



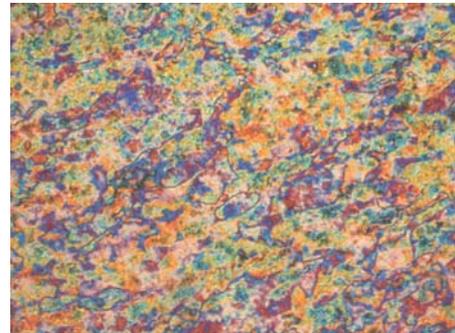
reiner nematische
Flüssigkristallmischung LC I

b)



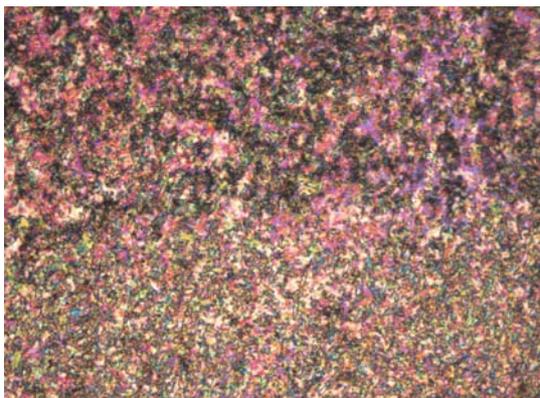
Nematisches LC-Gel
(unbestrahlt)

Bestrahlung
mit UV-Licht
(360 nm)



Nematisches LC-Gel
(nach 20 min Bestrahlung)

c)



Bestrahlter Bereich



Unbestrahlter Bereich

Abbildung 4.27: Polarisationsmikroskopbilder einer reinen LC I- Mischung (a) und einer LC I-Mischung mit 2,5 Gew.% **38**: b) vor und nach 20 min Bestrahlung, c) nur der obere Teil der Probe wurde bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm.

4 Charakterisierung

In Abbildung 4.27 sind die Aufnahmen, die mit einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren aufgenommen wurden zusammengestellt. In Abbildung 4.27a ist die reine **LC I**-Mischung zu sehen. Abbildung 4.27b zeigt die vergelte Probe. Die Struktur der unvergelten Probe ist die eines Nematens. Man sieht deutlich die Schlieren. Übt man Druck auf die Probe aus, so beginnt die Probe zu fließen. Nach der Vergelung sind keine Schlieren mehr zu erkennen. Auf Druck ist nur eine kurze lokale Bewegung zu beobachten und kein Fließen mehr in dem Sinne.

Die Abbildung 4.27c zeigt die Probe, nachdem die eine Hälfte bestrahlt wurde. Der Unterschied ist optisch leicht zu erkennen. Die Textur der bestrahlten Probe unterscheidet sich deutlich von der, der unbestrahlten Probe. Sie unterscheidet sich aber auch deutlich von der Textur der reinen **LC I**-Mischung. Auf Druck bilden sich in der bestrahlten Hälfte Kanäle, in denen das Fließen einige Zeit anhält. Bei der unbestrahlten Hälfte bilden sich keine Kanäle und es ist kein länger anhaltendes Fließen zu beobachten.

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

4.5.1 Schaltprozesse

Ferroelektrische Flüssigkristalle besitzen ganz charakteristische Eigenschaften, wie Schaltzeiten, Spontanpolarisation und Tiltwinkel, die in Kapitel 1.3 kurz vorgestellt wurden.

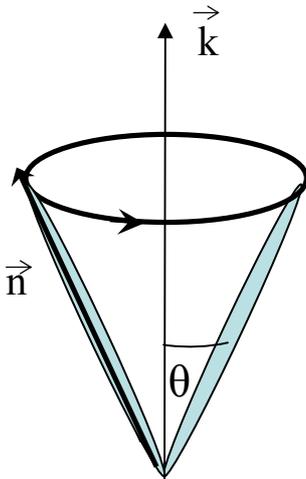


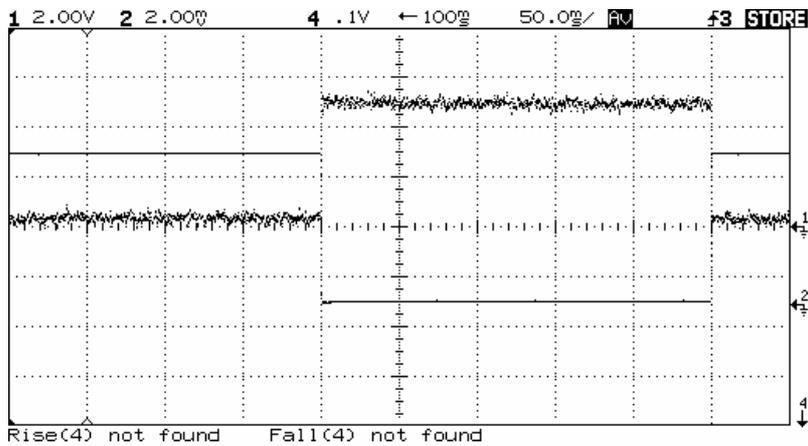
Abbildung 4.28: Bewegung der Mesogene auf einem Kegelmantel bei der Umorientierung im elektrischen Feld.

So können sie durch das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zwischen zwei bistabilen Zuständen geschaltet werden, in denen die Mesogene jeweils den gleichen Tiltwinkel θ zur Schichtnormalen k besitzen. Die Bewegung der Mesogene erfolgt dabei auf einem Kegelmantel, wie in Abbildung 4.28 gezeigt. Der Vektor n gibt dabei die Direktororientierung an. Die Zeit, die für das Schalten von einem in den anderen Zustand benötigt wird, nennt man Schaltzeit τ . Die Schaltzeiten können Werte von wenigen μs für niedermolekulare Flüssigkristalle bis zu s für Polymere und Elastomere erreichen. Prinzipiell gibt es zwei Schaltzeiten, die Risetime und die Falltime, die aber im Normalfall,

d.h. ohne Stabilisierung eines Zustands, gleich sind. Bei der Beobachtung der Schaltzeiten mit einer Photodiode liefert das Oszilloskop die in Abbildung 4.29 zu sehenden Bilder. Die optische Antwort auf das angelegte Feld wechselt ebenfalls zwischen den zwei Zuständen. Zur Veranschaulichung sind die Risetime (Anstiegszeit) und die Falltime (Abfallzeit) in Abbildung 4.29b) eingezeichnet. Abbildung 4.29a zeigt die symmetrische optische Antwort der reinen LC II-Mischung, während Abbildung 4.29b die asymmetrische Antwort einer vergelten Mischung zu sehen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Risetime dem Feld fast ohne Verzögerung folgt, während die Falltime erst nach einiger Zeit den ursprünglichen Wert wieder erreicht. Die kleine Verzögerung der Risetime ist auf das Vorhandensein eines Netzwerks an sich zurückzuführen.

4 Charakterisierung

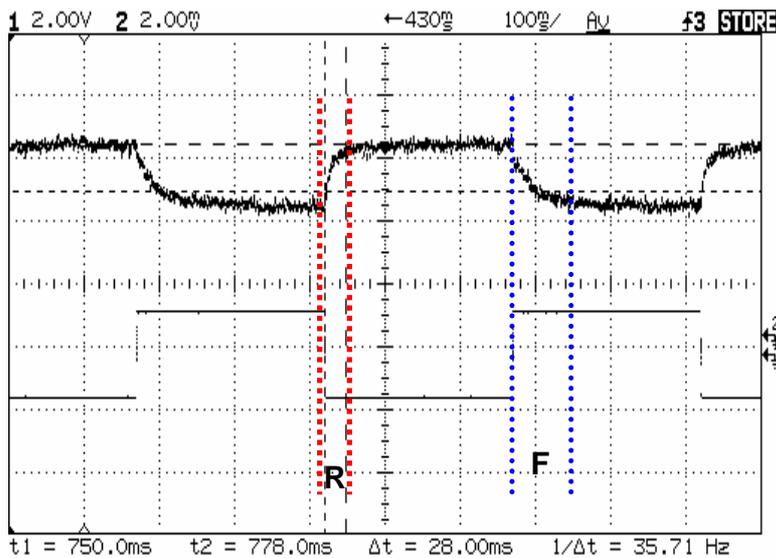
a)



→ elektrisches Signal

→ optische Antwort

b)



→ optische Antwort

→ elektrisches Signal

Abbildung 4.29: Oszilloskopaufnahme der Schaltzeiten. R = Risetime, F = Falltime.

a) Symmetrische Antwort der reinen LC II-Mischung.

b) Asymmetrische Antwort der vergelten LC II-Mischung (11 Gew.% 37).

Die Schaltzeiten werden demnach durch die Ausbildung eines Netzwerks stark verändert und vor allem unsymmetrisch und können somit zur Untersuchung von vergelten ferroelektrischen Flüssigkristallen genutzt werden. In Abbildung 4.30 ist schematisch dargestellt, was mit einer ferroelektrischen flüssigkristallinen Probe im elektrischen Feld passiert. Im Wechselfeld

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

ändert sich die Direktororientierung mit dem Feld, so lange die Frequenz nicht zu hoch ist und den Mesogenen genug Zeit bleibt sich auszurichten.

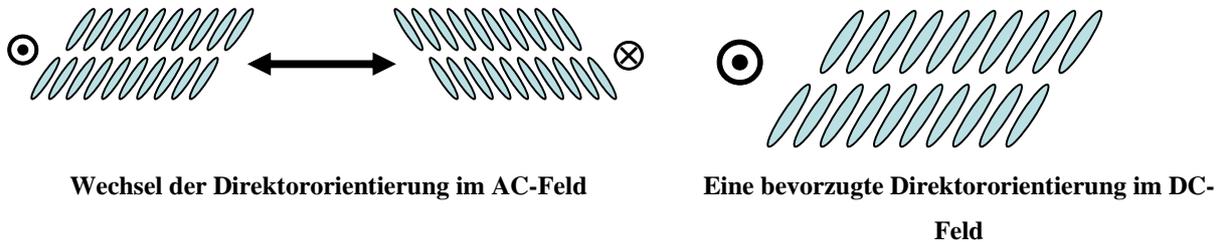


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung der Direktororientierung von ferroelektrischen Flüssigkristallen im elektrischen Feld.

Im Gleichfeld findet dieser Wechsel nicht statt. Für unvernetzte Flüssigkristalle spielt es keine Rolle, ob sie vor der Untersuchung der Schaltzeiten mit einem Wechselfeld oder einem Gleichfeld behandelt wurden. Die Schaltzeiten sind in beiden Fällen symmetrischen, da sie sich frei auf dem Kegelmantel bewegen können. Eine typische symmetrische optische Antwort für die reine LC II-Mischung ist in Abbildung 4.29 zu sehen. Wird der Flüssigkristall allerdings vernetzt, während ein Wechselfeld oder ein Gleichfeld angelegt ist, so unterscheiden sich die Schaltzeiten erheblich, wie in Abbildung 4.29b zu sehen. Im Gleichfeld werden die Mesogene in eine bevorzugte Direktororientierung gezwungen. Durch das Netzwerk werden sie in dieser Position fixiert (Abbildung 4.31a).

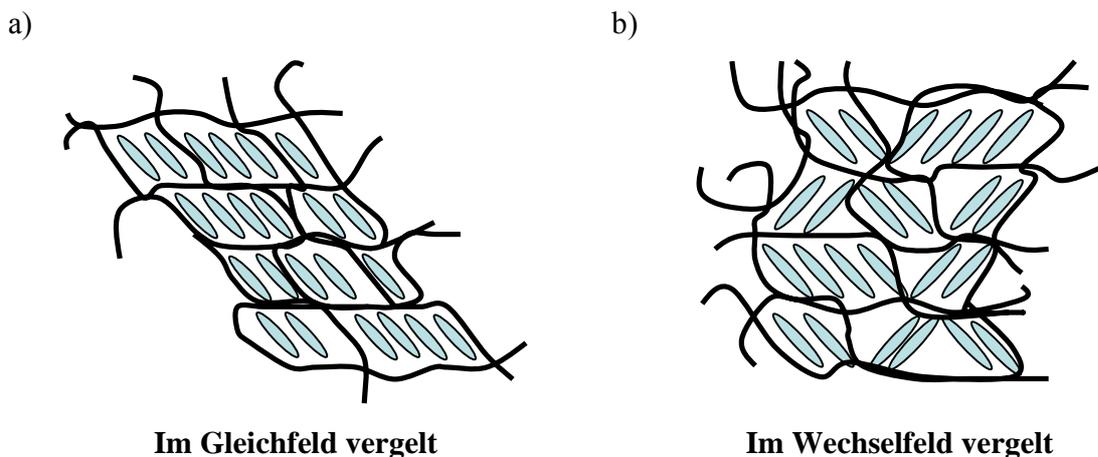


Abbildung 4.31: Schematische Darstellung von Mesogenen, die a) im Gleichfeld und b) im Wechselfeld vergelt wurden.

4 Charakterisierung

Legt man nun ein Wechselfeld an, so ist die Antwort asymmetrisch, da die Auslenkung gegen das Netzwerk gehindert und die Rückstellung begünstigt ist. In Abbildung 4.32 ist schematisch dargestellt, wie die Mesogene gegen das Netzwerk arbeiten müssen.

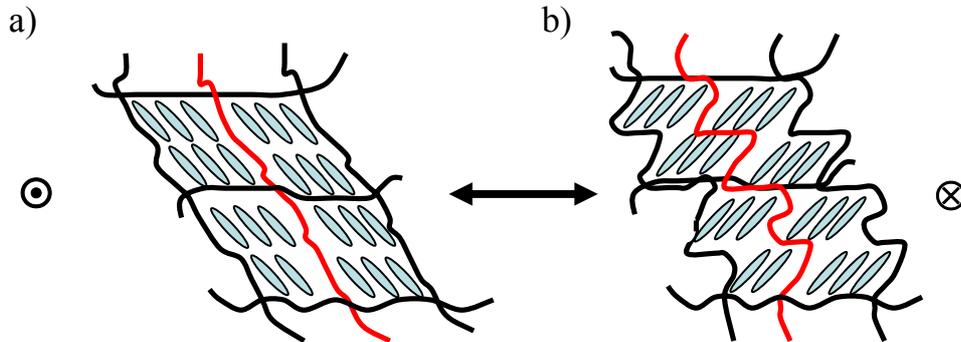


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung von Mesogenen, die vergelt wurden (a). Beim Schalten in den anderen Zustand (b) müssen die Mesogene gegen das Netzwerk arbeiten (rote Linie).

Wird während der Vergelung ein Wechselfeld angelegt, so wird keine bevorzugte Direktororientierung ausgebildet. Nach der Ausbildung des Netzwerks sind im Mittel über die gesamte Probe gleich viele Mesogene in beiden Zuständen eingefroren (Abbildung 4.31b). Die Messung der Schaltzeiten im Wechselfeld liefert wieder eine symmetrische Antwort, da es im Mittel immer gleichviel Mesogene gibt, die sich gerade gegen das Netzwerk bewegen, wie solche, die in ihre alte Position zurückkehren. Diese Stabilisierung kann sowohl durch eine chemische Vernetzung der Mesogene als auch durch die Vergelung mit niedermolekularen Gelbildnern erfolgen.

Der Aufbau zur Messung von Schaltzeiten oder Spontanpolarisationen besteht aus einem Funktionsgenerator, der Messzelle und einem in Serie geschalteten Widerstand und einem Oszilloskop zur Aufzeichnung. Über zwei Drähte wird die Probe angeschlossen. Mit einem Polarisationsmikroskop kann der Prozess des Schaltens optisch beobachtet werden. Je nachdem welche Position die Mesogene zu den Polarisatoren einnehmen, erscheinen sie hell oder dunkel. Der Hell-Dunkel-Kontrast kann mit einer Photodiode detektiert werden. Dafür ist ein ausreichender Hell-Dunkel-Kontrast beim Schalten nötig, der durch eine gute Orientierung der Probe erhalten werden kann. Je besser die Probe orientiert ist, desto stärker ist der Hell-

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

Dunkel-Kontrast. In den Standart EHC-Zellen wird die Orientierung durch eine strukturierte Polyimidschicht begünstigt. Zur Befüllung der EHC-Zellen werden Kapillarkräfte ausgenutzt. Diese Methode funktioniert sehr gut für niedrig viskose Verbindung bzw. Flüssigkristalle.

Bei höher viskosen Verbindungen ist die Befüllung langwierig und führt auch oft nicht zu guten Orientierungen. Eine bessere Orientierung kann auch durch Tempern im elektrischen Feld erreicht werden. Hierzu wählt man die höchst mögliche Temperatur, bei der sich die Flüssigkristalle in der smektischen Phase, idealer Weise in der Smektisch C* Phase befinden. Dieser Prozess ist sehr zeitaufwendig und führt ebenfalls nicht immer zu guten Ergebnissen. Dieses Problem kann durch eine mechanische Beeinflussung der Orientierung, wie zum Beispielt durch Scheren der Glasplatten gelöst werden. Manuell gestaltet sich die Umsetzung etwas schwierig, da man die Glasplatten mit den Fingern in der Regel nicht ganz parallel gegeneinander verschieben kann. Dadurch verändert sich die Schichtdicke, sie ist nicht mehr homogen und die Probe kann an den Rändern herausgedrückt werden. Liegen die Platten nicht parallel zueinander, so fließt die Probe beim Erhitzen leicht heraus. Um diesen Problemen Rechnung zu tragen und einen reproduzierbaren Prozess zu erhalten, wurden Scherzellen und eine Schermaschine gebaut.^{67, 68} Die Scherzellen bestehen aus zwei Glasplatten, die mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichten sind. Als Abstandshalter werden 10 µm dünnen Teflonstreifen verwendet. Mit diesem Aufbau ist es allerdings nicht möglich die Spontanpolarisation zu bestimmen, da die von der Probe tatsächlich bedeckte Fläche nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Die Schermaschine und die Größe der Glasplatten sind genau aufeinander abgestimmt. Der Aufbau ist in Abbildung 4.33 zu sehen. Die untere Glasplatte wird von unten mit einem dünnen Silikonstreifen fixiert, während die obere zwischen den Teflonabstandshaltern frei gleiten kann. Um den Abstand von 10 µm zu erhalten, wird das ganze mit einer Deckplatte zusammen geschraubt. Mit Hilfe einer kleinen Schraube kann nun die obere Glasplatte gegen eine Feder vor und zurück bewegt werden. Die Feder wird mit Tesafilm isoliert, damit es keinen Kurzschluss geben kann. Um die Drähte auf den Glasplatten zu befestigen wird erst eine dünne Schicht Indiumdraht aufgelötet und dann werden die Drähte mit Lötzinn befestigt. Um das Ganze zugfest zu machen, werden die Lötstellen mit Klebstoff versiegelt.

Mit diesem Aufbau werden alle folgenden Mischungen von Gelbildnern mit Flüssigkristallen untersucht, während die reinen Flüssigkristalle in den Standart EHC-Zellen mit einem Abstand von 10 µm vermessen werden.

4 Charakterisierung

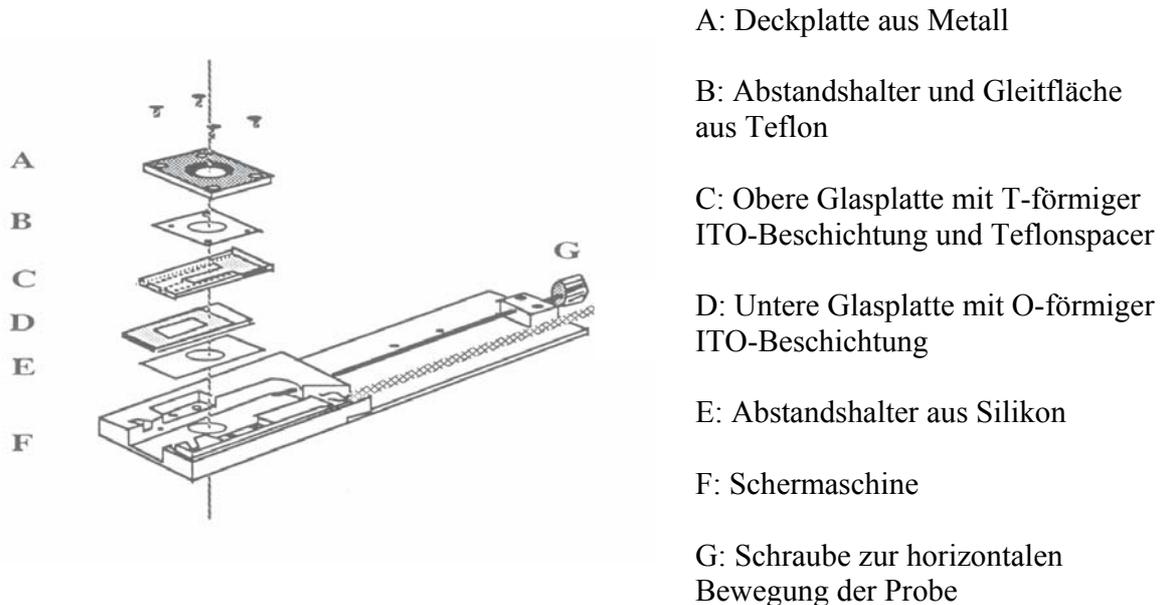


Abbildung 4.33: Schematischer Aufbau einer Scherapparatur mit Probenhalter, C und D sind zusätzlich mit Polyimid beschichtet.⁶⁸

Als Matrix für die Gelbildner wird die Mischung **LC II** verwendet. Diese Mischung besitzt, wie schon erwähnt folgende Phasenübergänge, i 72°C n 65°C SmA 62°C SmC 9°C k, die mit Hilfe der DSC ermittelt wurden.

Um eine gute Orientierung der Flüssigkristalle und eine feine Verteilung des Gelbildners zu erreichen wird die ganze Probe nach dem Einbau auf 130°C aufgeheizt, bis sie vollständig isotrop ist, und dann schnell in die smektische Phase (65°C) abgekühlt. Um eine gute Orientierung zu erhalten, werden die Proben bei 70°C , 65°C und bei Bedarf noch einmal bei 56°C geschert. Dann wird ohne Unterbrechung weiter auf 40°C abgekühlt. Dieser Zyklus wird einmal im Wechselfeld und einmal im Gleichfeld wiederholt. Bei azohaltigen Gelbildner wird eine dritte Messung durchgeführt, bei der die Probe im Gleichfeld unter UV-Bestrahlung abgekühlt wird.

Der reine Flüssigkristall zeigt nach Abkühlen im Gleichfeld und nach Abkühlen im Wechselfeld das gleiche Verhalten. Ohne eine chemisch Vernetzung oder ein Gelnetzwerk können die Moleküle sich im Feld ungehindert ausrichten und die Schaltzeiten (Risetime/Falltime) sind gleich (Abbildung 4.29). Die Schaltzeiten liegen bei 2-3 ms bei einer Frequenz von 2 Hz und einer Spannung von 10 Volt.

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

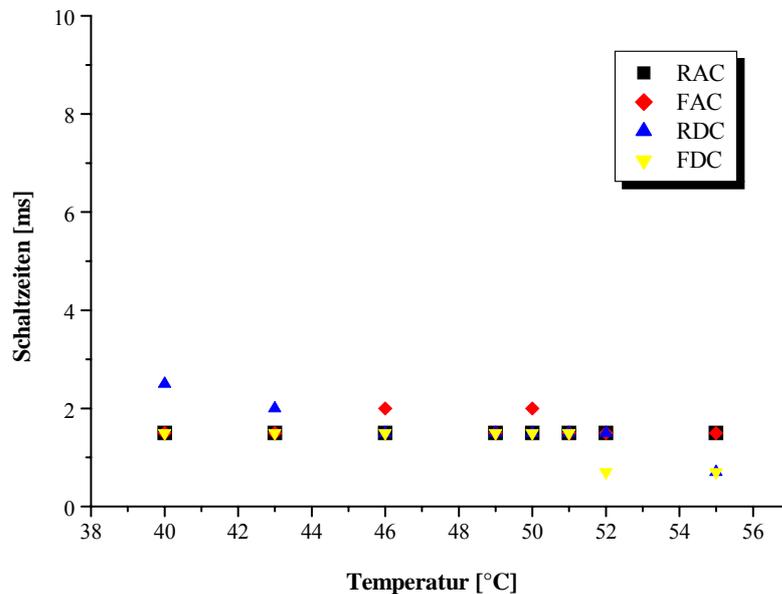


Abbildung 4.34: Schaltzeiten der reinen Flüssigkristalmischung **LC II** nach Abkühlen im AC-Feld (RAC/FAC) und nach Abkühlen im DC-Feld (RDC/FDC). R: Risetime, F: Falltime. Angelegte Spannung 10V und angelegte Frequenz 2Hz.

Durch die Zusetzung eines Gelbildners erhöhen sich die Schaltzeiten erheblich. Bei einer Mischung von **LC II** mit 2,43 Gew.% Oktylsemicarbazid **1** liegen die Schaltzeiten bei 6 ms. Die höheren Schaltzeiten sind auf eine unspezifische Hinderung der Rotation des Direktorsfelds zurückzuführen.

Die Schaltzeiten zwischen den beiden polaren Zuständen wurden getrennt gemessen und in einem Graphen geplottet. In Abbildung 4.35 sind die Schaltzeiten nach Abkühlen im Wechselfeld (a) und nach Abkühlen im Gleichfeld (b) zusehen. Wie erwartet sind die Schaltzeiten nach Abkühlen im Wechselfeld innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die im Gleichfeld abgekühlte Probe besitzt zwei stark unterschiedliche Schaltzeiten. Die Falltime bei 40°C liegt, wie in Abbildung 4.35a) bei 6 ms, während die Risetime 20 ms beträgt. Dies bedeutet, dass eine Direktororientierung während der Vergelung stabilisiert wurde. Bei 49-51°C ist ein starker Abfall der Risetime zu beobachten. Dieser Abfall ist wahrscheinlich auf die Auflösung des Netzwerks zurück zu führen.

4 Charakterisierung

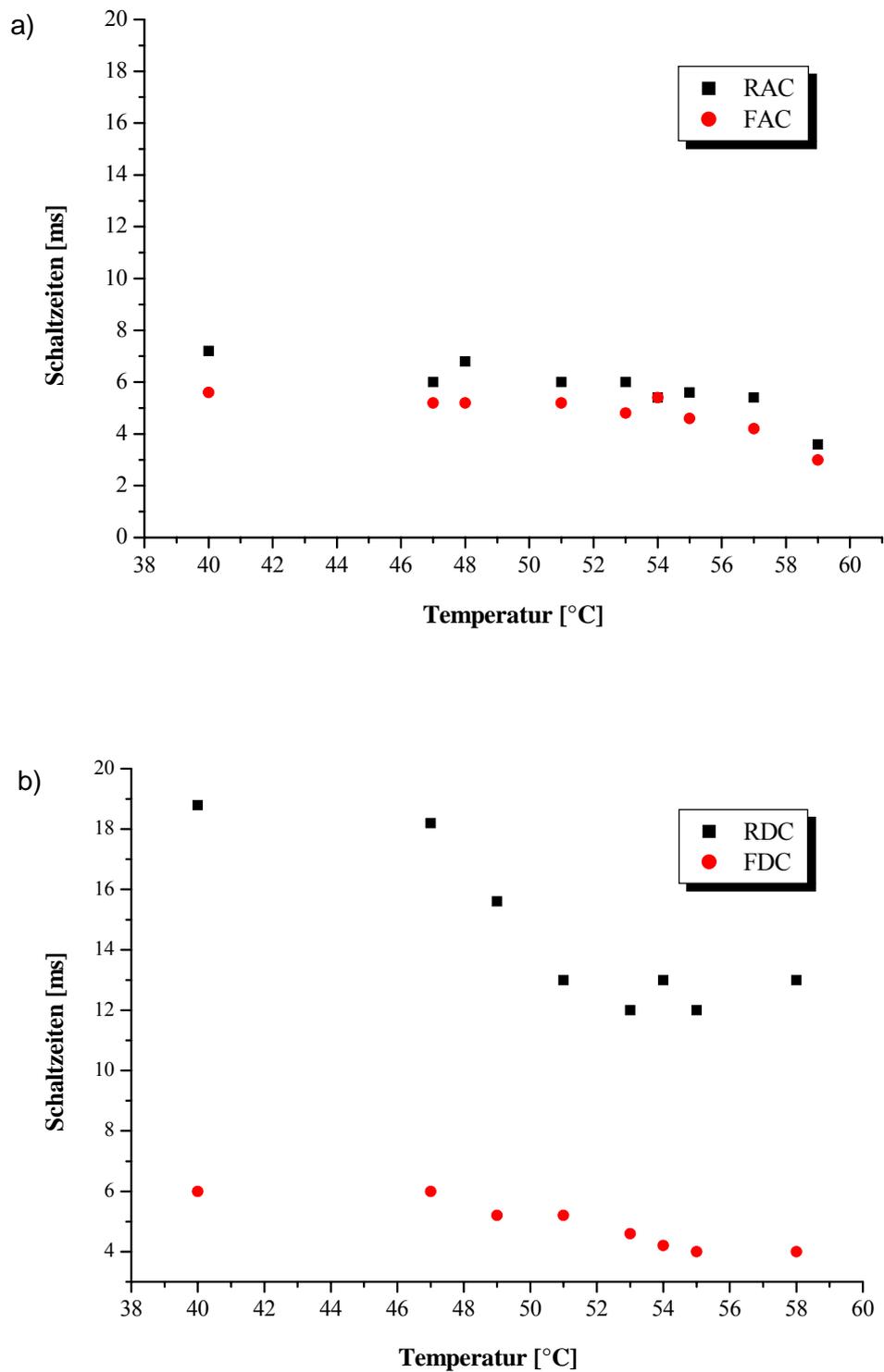


Abbildung 4.35: Schaltzeiten von **LC II** mit 2,34Gew% Oktylsemicarbazid **1** im AC-Feld, 2Hz, 10V:
a) nach Abkühlen im AC-Feld, b) nach Abkühlen im DC-Feld. R: Risetime, F: Falltime

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

Das gleiche Verhalten wird mit anderen Gelbildner beobachtet. Bei einer Mischung von **LC II** und 11 Gew.% Azosemicarbazid **37** liegen die Schaltzeiten im Wechselfeld bei 10-12 ms und im Gleichfeld liegt die bei Falltime 4 ms und die Risetime bei 16 ms (Abbildung 4.36). Die Bildung des Gels stabilisiert auch hier ein Zustand. Von 49°C bis 57°C fällt die Risetime kontinuierlich bis auf 5 ms ab. Wird die gleiche Mischung im Gleichfeld unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 360 nm abgekühlt, so sind Risetime und Falltime innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Es findet keine Stabilisierung eines Zustands statt. Wie aus Kapitel 4.4.1 bekannt, werden die Azosemicarbazide durch die Bestrahlung von der trans-Form in die cis-Form überführt. Dass keine Stabilisierung beobachtet werden kann, lässt darauf schließen, dass die cis-Form unter den gegebenen Umständen kein Gelbildner ist. Es ist keine Stabilisierung zu beobachten, die auf die Ausbildung eines Netzwerks hindeuten würde. Das gleiche Experiment wurde mit dem Azosemicarbazid **38** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.37 zu finden. Wie bei Azosemicarbazid **37** ist eine deutliche Stabilisierung eines Zustands bei der Vergelung im Gleichfeld zu erkennen. Bei 40°C beträgt die Risetime Von 49°C bis 55°C fällt die Risetime von 18 ms auf 8ms ab. Diese Stabilisierung wird auch hier bei der Abkühlung im Gleichfeld unter UV-Bestrahlung unterbunden.

Mit Hilfe von Semicarbazide kann die **LC II** Mischung vergelt werden. Dies kann zur Stabilisierung eines polaren Zustands verwendet werden. Die Vergelung der **LC II**-Mischung mit Azosemicarbazide kann außerdem durch UV-Bestrahlung beeinflusst werden.

In allen drei Fällen wurde das Schmelzen des Netzwerks bei ~ 50°C beobachtet.

4 Charakterisierung

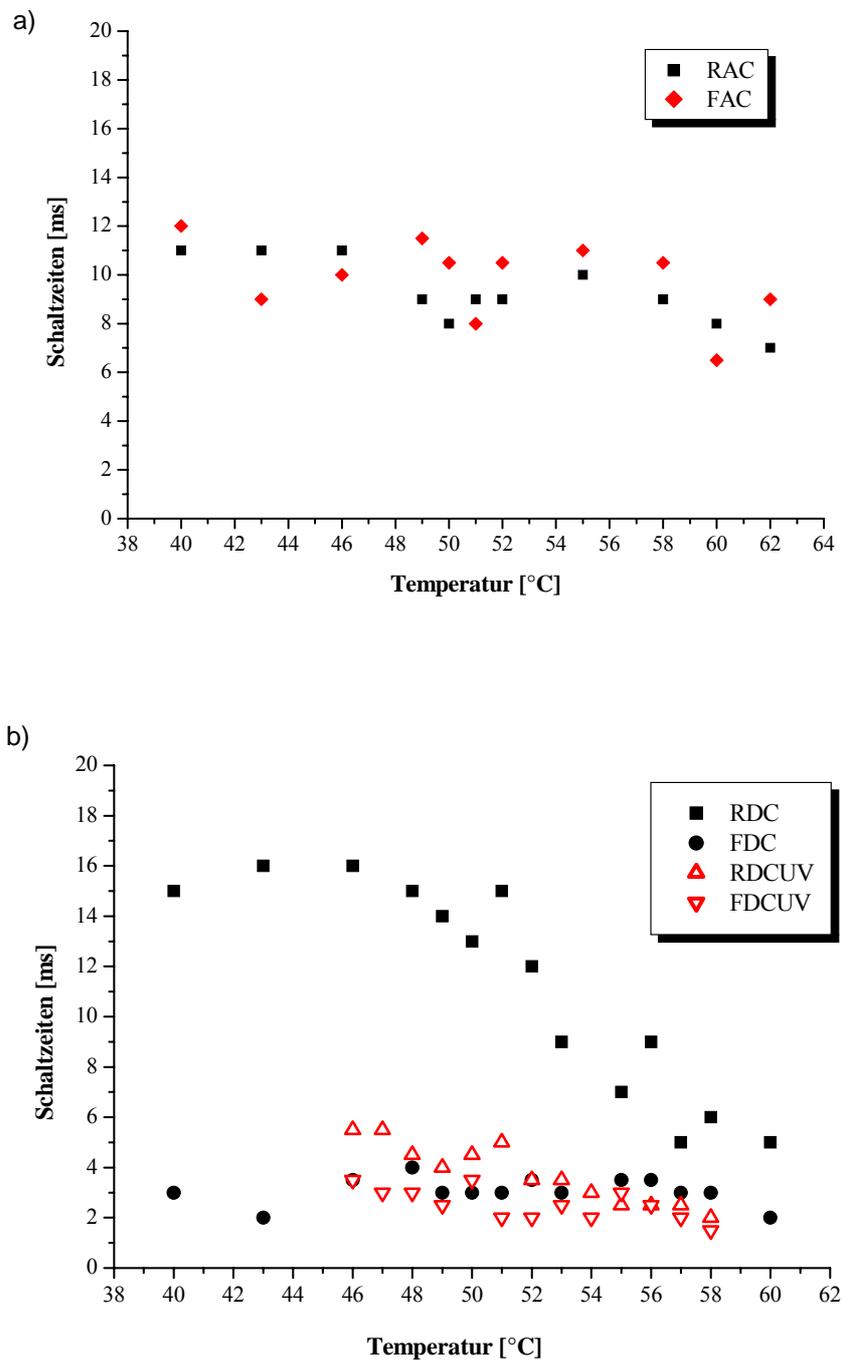


Abbildung 4.36: Schaltzeiten von LC II mit 11 Gew.% Azosemicarbazid **37** gemessen im AC-Feld, 2 Hz, 10 V: a) nach Abkühlen im AC-Feld (!RAC, ◆FAC), b) nach Abkühlen im DC-Feld (! RDC, ● FDC) und nach Abkühlen im DC-Feld unter UV-Bestrahlung mit 365 nm (△ RDCUV, × FDCUV), R: Risetime, F: Falltime.

4.5 Untersuchungen an vergelbten LC II-Mischungen

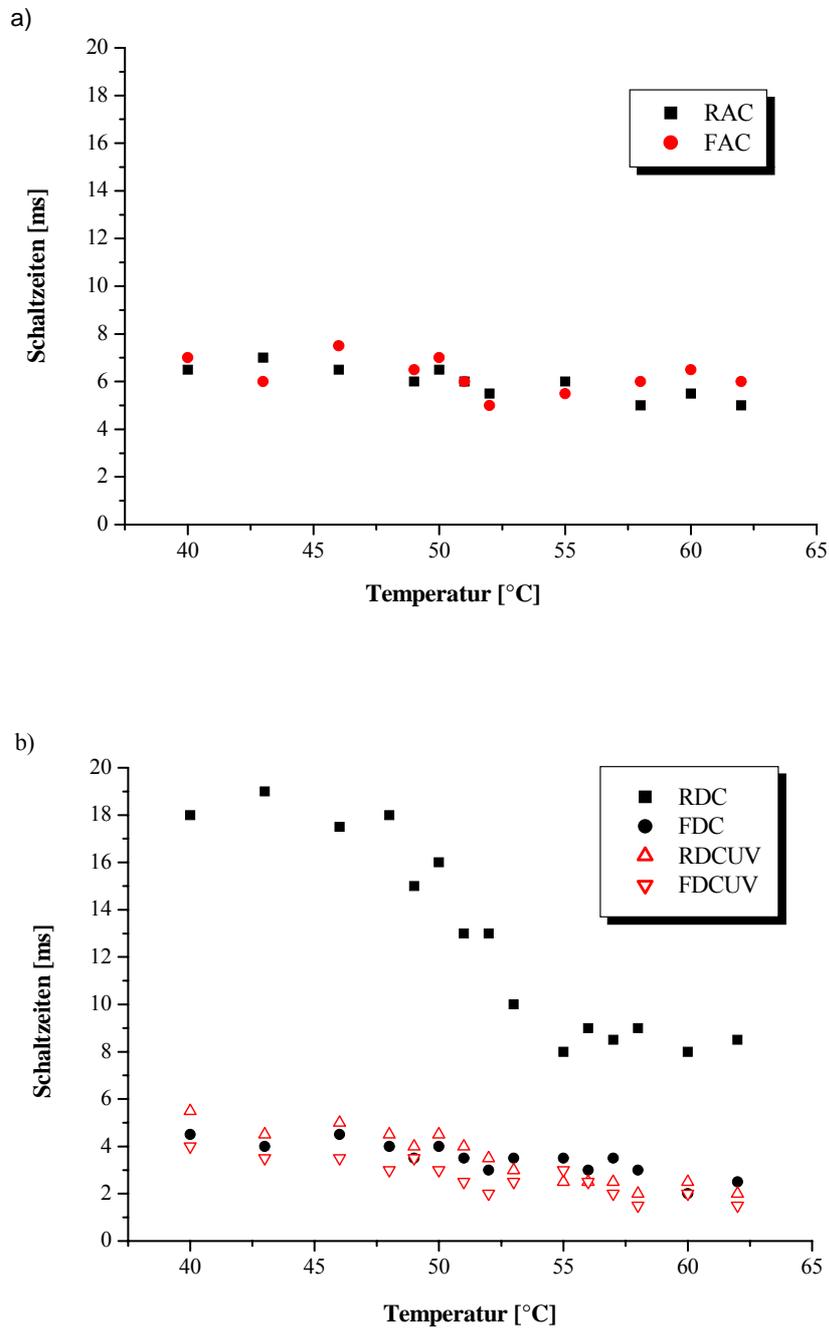


Abbildung 4.37: Schaltzeiten von LC II mit 7 Gew.% Azosemicarbazid **38** gemessen im AC-Feld, 2 Hz, 10 V: a) nach Abkühlen im AC-Feld (!RAC, ◆ FAC), b) nach Abkühlen im DC-Feld (! RDC, ● FDC) und nach Abkühlen im DC-Feld unter UV-Bestrahlung mit 365 nm (⬆ RDCUV, ✕ FDCUV), R: Risetime, F: Falltime.

4.5.2 Dünne freistehende Filme

Dünne freistehende Filme bieten eine interessante Methode zur Untersuchung von Flüssigkristallen. Aus Flüssigkristallen in der smektischen Phase kann man dünne freistehende Filme ziehen. Dazu wurde der in Abbildung 4.38 zu sehende Aufbau verwendet. Auf einer Glasplatte wurden drei schmale Glasstreifen in der Form eines Us im Abstand von 5 mm aufgeklebt. Auf den seitlichen Streifen wurde je eine Elektrode befestigt an die ein Draht gelötet wurde. An die Bewegungsschraube vom Heiztisch wurde ein Metallschieber befestigt. Der Metallschieber taucht in die Probe ein und zieht beim Zurückschrauben einen dünnen Film über den Schlitz zwischen den Glasstreifen (Abbildung 4.38b). Der ganze Aufbau ist in einem Heiztisch untergebracht, mit dem die Temperatur gesteuert werden kann. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops kann man über die Interferenzfarbe die Dicke des Films bestimmen und bei gekreuzten Polarisatoren den Schaltprozess und die elektrische Konvektion verfolgen.

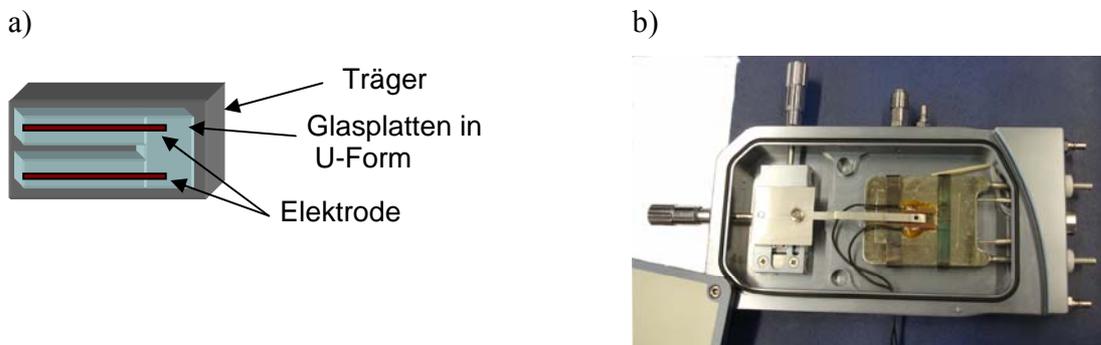


Abbildung 4.38: Schematische Darstellung des Messaufbaus. a) Glasplatten für dünne Filme, b) Aufnahme des Heiztischs von oben mit eingebautem Metallschieber.

Legt man ein elektrisches Feld an, werden die Flüssigkristalle erst geschaltet. Erhöht man die Spannung über die so genannte Schwellspannung, so bilden sich Verwirbelungen. Oft sieht man mit gekreuzten Polarisatoren so genannte π -Wände, die oberhalb der Schwellspannung ebenfalls anfangen zu wirbeln. Eine Aufnahme eines freistehenden dünnen Films im Heiztisch und durch das Mikroskop zu sehende π -Wände sind in Abbildung 4.39 gezeigt.

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

a)



b)

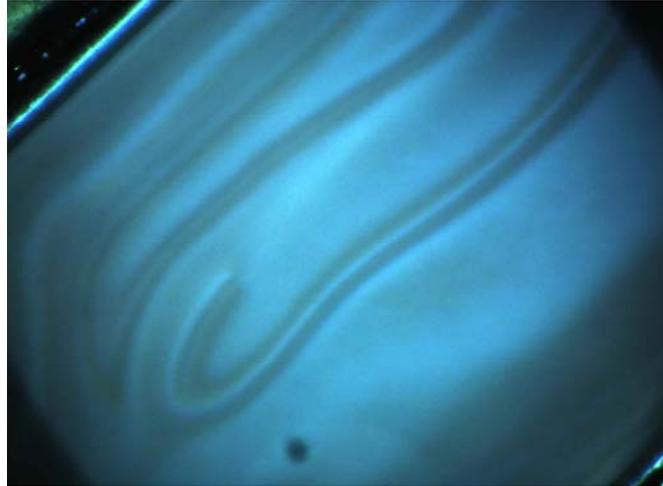


Abbildung 4.39: a) geschlossener Heiztisch mit grünem Film,
b) Bild eines dünnen freistehenden Films mit π -Wänden.

Die elektrische Konvektion ist unter anderem von der Ionenkonzentration und von der Viskosität abhängig. Je höher die Ionenkonzentration der Probe, desto niedriger ist die zur Induktion der Konvektion nötige Schwellspannung. Je höher die Viskosität der Probe, desto höher die nötige Schwellspannung. Durch den Zusatz eines Gelbildners wird die Ionenkonzentration erhöht, aber durch die Vergelung wird auch die Viskosität erhöht. In ersten Untersuchungen mit einem Diaminocyclohexanderivat als Gelbildner wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Viskosität einen wesentlich größeren Effekt hat als die Zunahme der Ionen im Film.⁶⁹ Die Methode eignet sich also dazu, die Stabilisierung von Flüssigkristallen durch niedermolekulare Gelbildner zu untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir einen dünnen freistehenden Film der reinen LC II- Mischung und der Mischung mit 5 Gew.% des Azosemicarbazids **37** gezogen. Die untersuchten Filme sind zwischen 300 und 400 nm dick.

In Abbildung 4.40a haben sich Inselstrukturen mit mehreren Schichten auf der Oberfläche des Films gebildet. Sie sehen aus wie kleine Blasen. Bei 40°C fangen diese „Blasen“ bei Überschreiten der Schwellspannung an zu wirbeln. Sie stoßen zusammen und prallen voneinander ab, wie kleine Bälle. Dieses elastische Verhalten der „Blasen“ ist ein erstes Indiz für die Stabilisierung des Films. Bei höheren Temperaturen (>50°C) schmilzt der Gel und die „Blasen“ verschmelzen in kurzer Zeit zu einer großen „Blasen“.

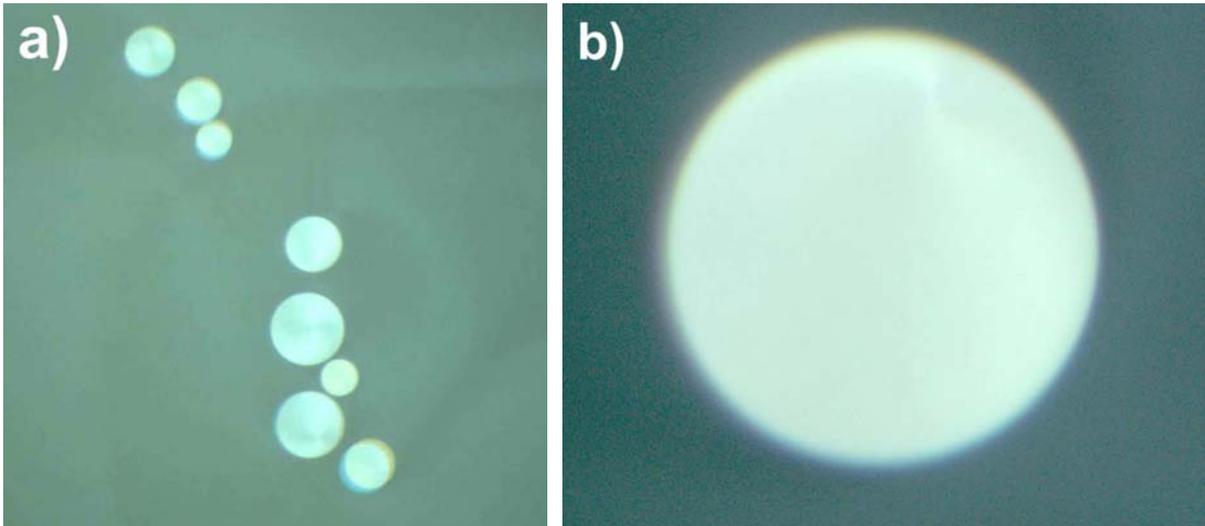


Abbildung 4.40: Aufnahmen eines dünnen freistehenden Films von **LC II** mit 5 Gew.% Azosemicarbazid **37**:
a) kleine Blasen, die beim Zusammenstoßen nicht verschmelzen.
b) oberhalb 50°C, verschmelzen die Blasen beim Kontakt zu einer großen.

Zur genaueren Untersuchung der Stabilisierung, wird der Film schnell von 62°C auf 40°C abgekühlt und etwa 30 min bei 40°C getempert. Dann wird in Schritten von 2-3°C die Schwellspannung ermittelt. Dazu wird die Spannung sukzessive erhöht und optisch das Einsetzen der Verwirbelungen bestimmt. Die Schwellspannung ist stark von der Dicke des Films abhängig, so dass man die Werte zweier Filme nur schwer vergleichen kann. In den unten gezeigten Graphen sind immer nur Messdaten eines Films in einem Graphen zusammen gefasst. Zuerst wurde als Referenz der reine Flüssigkristall untersucht. Es ist ein kontinuierlicher Abfall der Schwellspannung mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Dies war zu erwarten, da mit höheren Temperaturen die Viskosität abnimmt und somit die Bewegung im Film leichter wird.

4.5 Untersuchungen an vergeltem LC II-Mischungen

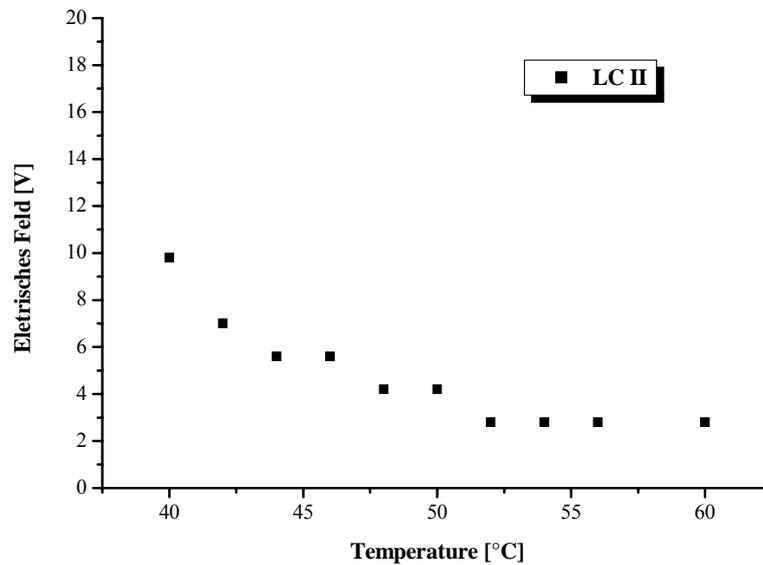


Abbildung 4.41: Schwellspannung eines dünnen Freistehenden Films von **LC II**.

Nun wird ein Film von **LC II** mit 4,73 Gew.% Azosemicarbazid **37** untersucht. Nach jeder Messung wird 2 min bei der neuen Temperatur getempert, damit sich das System wieder beruhigen kann.

Im Gegensatz zum reinen Flüssigkristall ist der Abfall der Schwellspannung nicht kontinuierlich. Nach der ersten Messung ist ein Abfall von 4 Volt zu beobachten, danach bleiben die Werte bis 50°C im Rahmen der Fehlergrenzen konstant. Oberhalb 50°C fällt die Schwellspannung um 4-5 Volt. Die Probe wird zuerst 30 min getempert und das Netzwerk kann sich ausbilden. Nach der ersten Messung wurde der Probe nur noch eine Ruhezeit von 2 min gegeben, sodass das Netzwerk vermutlich die ursprüngliche Stabilität nicht wieder erreichen kann. Bei 50°C bricht das Netzwerk langsam zusammen. Bei der Untersuchung der Schaltprozesse in Kapitel 4.5.1 wurde das Schmelzen des Netzwerks fast bei der gleichen Temperatur beobachtet.

Um die Photoschaltbarkeit zu untersuchen wurde der Film unter UV-Bestrahlung (365 nm) erneut von 62°C auf 40°C abgekühlt und 30 min getempert. Die Werte der Schwellspannung sind wesentlich niedriger und die Stufe bei 50°C ist nahe zu verschwunden. Sie beträgt lediglich 2 Volt. Außerdem ist kein Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten

4 Charakterisierung

Messpunkt zu sehen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich unter UV-Bestrahlung kein Gelnetzwerk ausbildet. Um die Reversibilität des Prozesses zu testen wurde die Probe 24 Stunden bei 50°C im Dunkeln getempert. Es wurde zum Tempern keine höhere Temperatur gewählt, damit die Dicke des Films unverändert bleibt. Wie in Abbildung 4.41 zu sehen, wurde nach 24 Stunden die alte Kurve wieder erhalten. Der Prozess ist also vollständig reversibel.

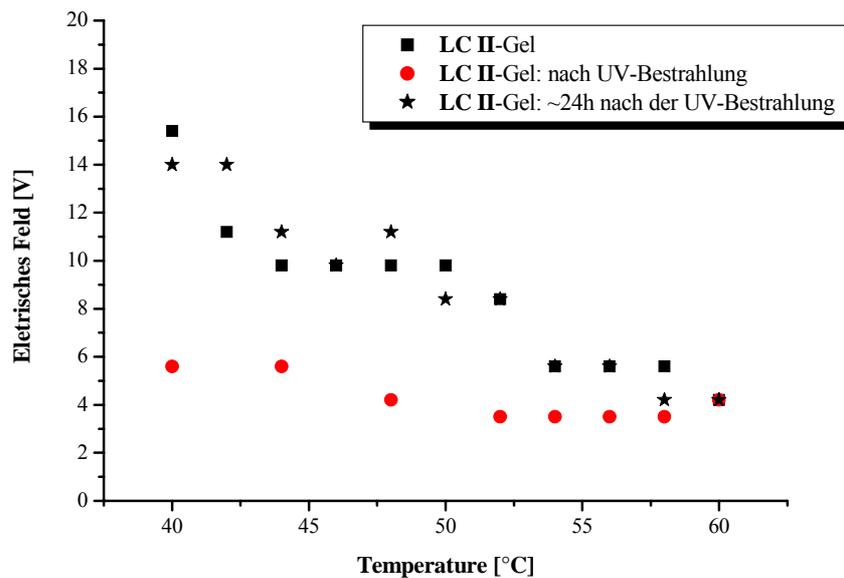


Abbildung 4.42: Dünner Film eines LC II-Gel mit 4,73% 37: !) un behandelter Film,
●) Film nach Bestrahlung mit 365 nm,
ξ) Film ca. 24h nach der Bestrahlung in Dunkelheit.

In diesem und im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die trans-Form der Azosemicarbazide in der Lage ist Flüssigkristalle zu stabilisieren, während die cis-Form keine stabilisierende Wirkung auf die Flüssigkristalle besitzt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Prozess der Isomerisierung auch im Flüssigkristall reversibel ist.

Mit zwei Methoden, der Messung der Schaltzeiten und den Untersuchungen an dünnen Filmen, konnte die Vergelung der smektischen Phase eindeutig nachgewiesen werden:

- Es wurde die gleiche Temperatur für das Schmelzen des Gels gefunden.
- Die trans-cis Isomerisierung unterdrückt die Gelbildung

4.5.3 Dielektrisches Verhalten

Wie in den vorangegangenen Kapiteln, wird auch bei der dielektrischen Spektroskopie das Verhalten einer Probe im elektrischen Feld betrachtet.

Bei der Dielektrik wird das Material in ein elektrisches Feld gebracht und polarisiert. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands und Abschalten des Feldes, benötigt das System eine gewisse Zeit, bis die Polarisation wieder auf den Ausgangswert abgesunken ist. Dieses Abklingen wird als dielektrische Relaxation bezeichnet und die dazu benötigte Zeit als Relaxationszeit τ .

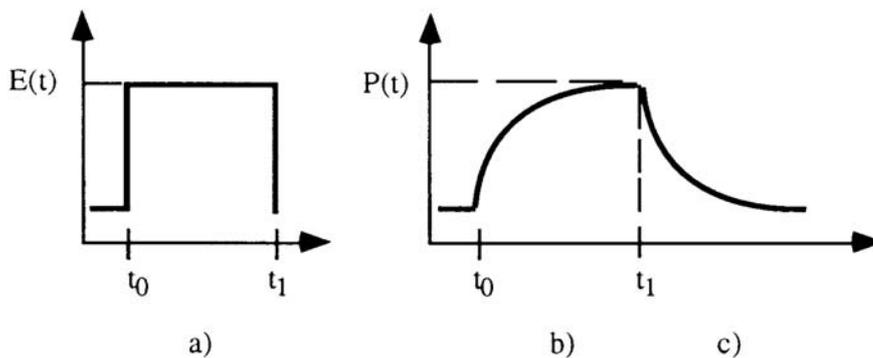


Abbildung 4.43: a) das angelegte elektrische Feld $E(t)$,
b) Polarisation einer im Feld $E(t)$ befindlichen Substanz.

Die durch das Einbringen in einen Kondensator verursachte gesamte Polarisation ist durch die durch Gleichung 4-4 gegebene Verschiebungsdichte \vec{D} gegeben.

$$\vec{D} = \epsilon_o \epsilon \vec{E} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

ϵ_o → dielektrische Permittivität des Vakuums

ϵ → relative Permittivität bzw. Dielektrizitätskonstante der Substanz

\vec{E} → elektrisches Feld

Oft liegen mehrer Relaxationsprozesse nebeneinander vor. Um einzelne Relaxationsprozesse separieren zu können, wird ein Wechselfeld mit variabler Frequenz angelegt. Bei ausreichend kleinen Frequenzen sind äußeres Feld und induzierte Polarisation im Gleichgewicht und es

4 Charakterisierung

kommt zu keiner Phasenverschiebung. Übersteigt die Frequenz des E-Feldes die Relaxationsfrequenz eines langsamen Prozesses des Materials, so sind die Dipole nicht mehr in der Lage, dem Feld zu folgen und damit nimmt der Beitrag zu ϵ ab. Wird im Übergangsbereich der Frequenzbereich des Relaxationsprozesses erreicht, so nimmt das Material einen Teil der Energie auf und wandelt ihn in Wärme um und es kommt zu einer Phasenverschiebung von $\epsilon(\omega)$ gegenüber dem angelegten Wechselfeld.

Die Frequenzabhängigkeit des Systems wird mit Hilfe der Debye-Gleichung beschrieben.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega\tau} \omega\tau \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Dabei ist $\epsilon^*(\omega)$ die komplexe Funktion von $\epsilon(\omega)$, mit einem Realteil $\epsilon'(\omega)$ und einem Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Vereinfacht kann man sagen, der Realteil stellt die vom System gespeicherte und der Imaginärteil, auch dielektrischer Verlust genannt, die in Wärme umgewandelte Energie dar.

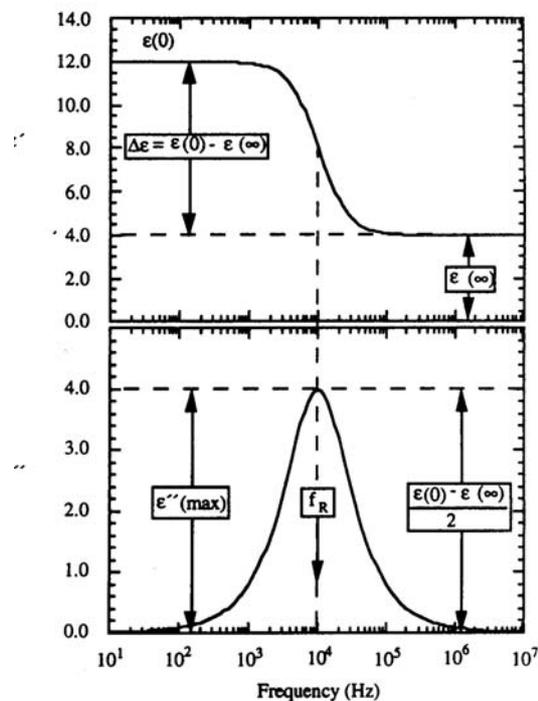


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung von $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ gemäß einer Debye-Relaxation in

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

Abhängigkeit von der Frequenz.⁷⁰

Für polymere Systeme und vernetzte Flüssigkristalle findet man experimentell verbreiterte oder asymmetrische Verlustkurven. Zur Beschreibung dieser Systeme ist eine modifizierte Form der Deby-Gleichung nötig.

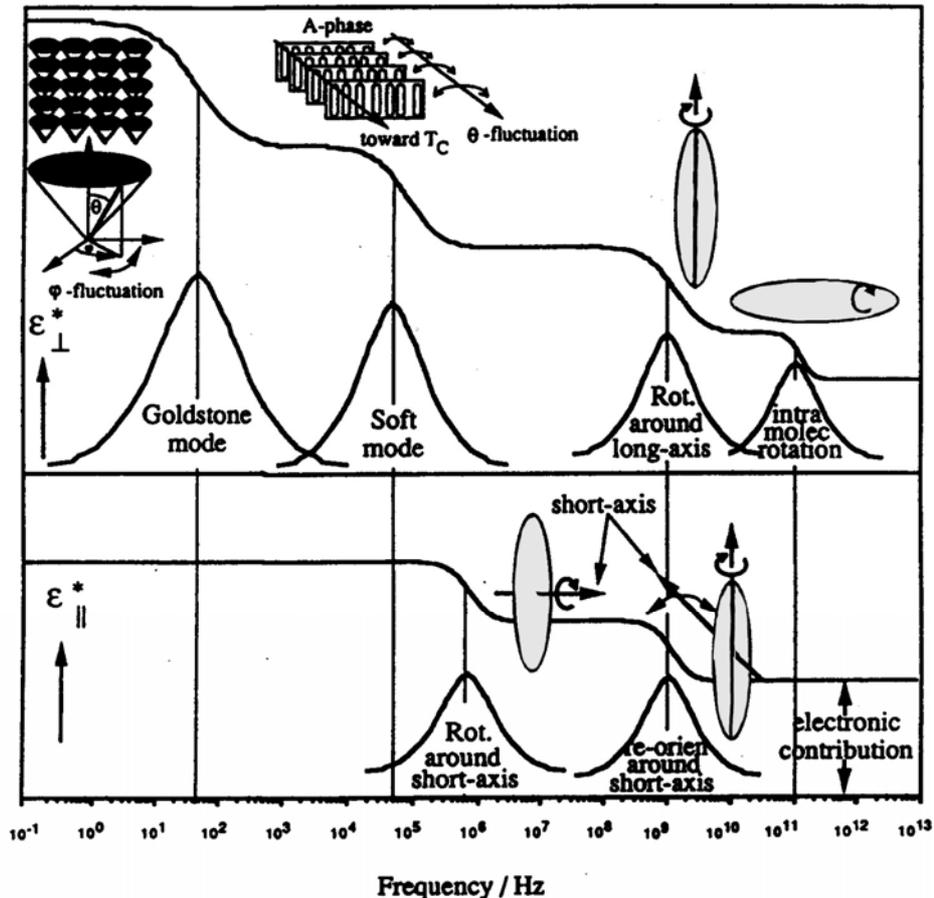


Abbildung 4.45: Dielektrische Relaxationsprozesse von ferroelektrischen flüssigkristallinen Phasen im Überblick.

Damit ist diese Methode besonders interessant für ferroelektrische Materialien, wie zum Beispiel Flüssigkristalle mit einer SmC^* -Phase.

Bei der Dielektrischen Spektroskopie von ferroelektrischen Flüssigkristalle findet man nicht nur die durch die lokale Dynamik der Mesogene verursachten Relaxationsprozesse, sondern auch weitere kollektive Moden, die auf die in jeder smektischen Schicht vorhandenen

4 Charakterisierung

Dipolmomente zurückzuführen sind (Abbildung 4.45). Als lokale Dynamik bezeichnet man unter anderem die gehinderte Rotationsbewegung der Mesogene um die Mesogenlängsachse, auch Libration genannt. Unter der kollektiven Dynamik versteht man die Fluktuation der helicalen Überstruktur, wobei zwei Prozesse unterschieden werden, die Goldstone-Mode und die Soft-Mode.

Als Goldstone-Mode bezeichnet man die Fluktuation der Helix in ihrer Phase, auch Phason benannt. Bei gleich bleibendem Tiltwinkel variiert der Phasenwinkel. Dieser Prozess wird als kollektive Bewegung der Mesogene auf dem Kegelmantel interpretiert.

Die Soft-Mode ist auf eine Variation der Tiltwinkel bei gleich bleibendem Phasenwinkel zurückzuführen.

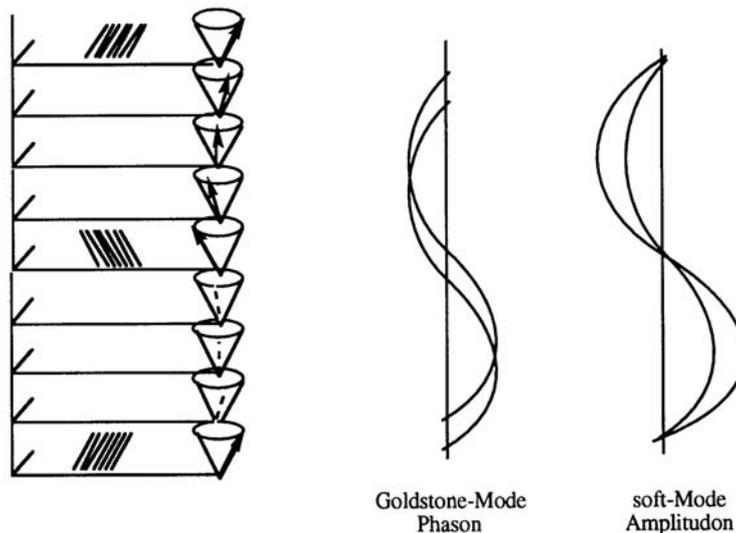


Abbildung 4.46: Schematische Darstellung der Dynamik in der ferroelektrischen flüssigkristallinen SmC*-Phase.

Diese Bewegungen werden, ähnlich wie das Schalten im elektrischen Feld (Kapitel 4.5.1), von vorhandenen Netzwerken behindert, oder sogar vollständig unterdrückt, wobei zu erwarten ist, dass großräumige Relaxationen (Goldstone- und Soft-Mode) stärker durch die Netzwerkbildung gehindert werden als lokale Bewegungen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Vergelung eines ferroelektrischen Flüssigkristalls mit niedermolekularen Gelbildnern hat, wurde die **LC II**-Mischung einmal mit 4,3 Gew.% **37** und einmal mit 9,13 Gew.% **37** vergelt. Die Proben wurden nach längerer Lagerzeit einmal

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

direkt vermessen und dann noch einmal nach Aufheizen auf 140°C zur Homogenisierung der Probe. Zum Vergleich wurde auch die reine LC II-Mischung unter den gleichen Bedingungen vermessen. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, aber die ersten Ergebnisse sollen hier vorgestellt werden.

In Abbildung 4.47 sind die frequenzabhängigen dielektrischen Verlustkurven von LC II, LC II mit 4,3 Gew.% 37 zusammengetragen.

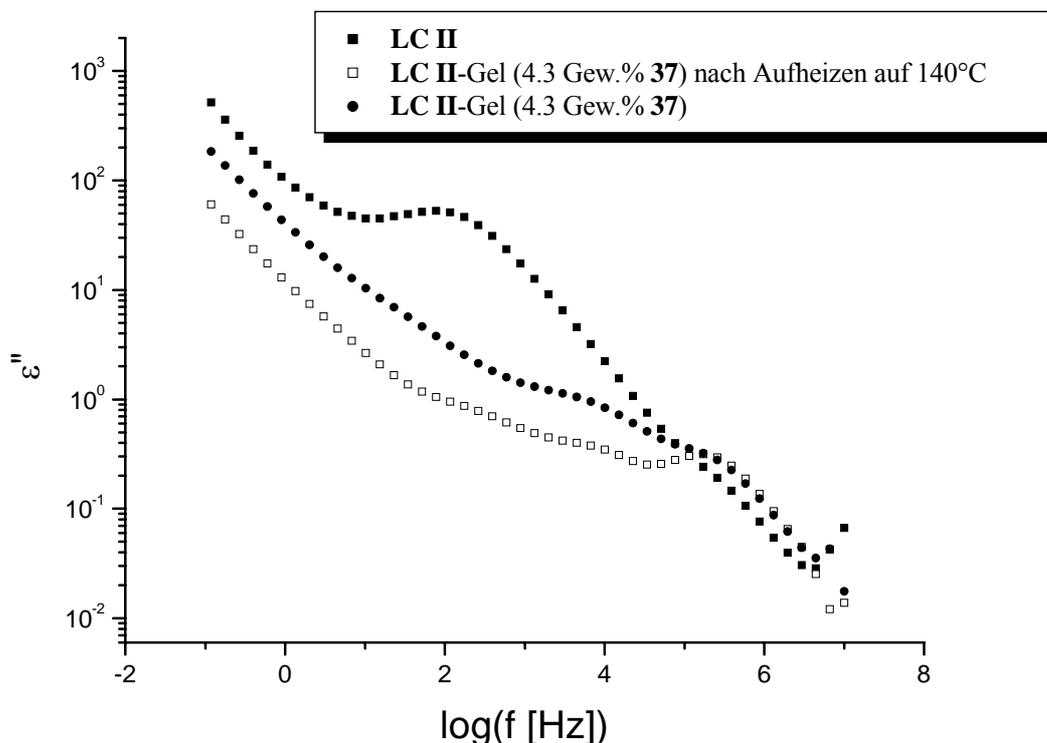


Abbildung 4.47: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Verlustkurve bei 49°C für die reine LC II-Mischung (!) und ein LC II-Gel mit 4,3 Gew.% 37 vor (●) und nach (□) dem Aufheizen auf 140°C.

Der vergelte Flüssigkristall wurde einmal direkt vermessen und einmal nachdem er auf 140°C aufgeheizt wurde. Es ist deutlich erkennen, dass bei beiden Messungen die Goldstone-Mode im Gel unterdrückt wird. Bei 45°C sieht die Messung ähnlich aus (Abbildung 4.48). Auch hier wird die Goldstone-Mode unterdrückt. Die Feststoffkonzentration scheint keinen entscheidenden Einfluss zu haben. Die Effekte sind klein, aber das lässt sich darauf

4 Charakterisierung

zurückführen, dass die Messungen beim Abkühlen der Probe gemacht wurden. Dadurch wurde der Vergelungsprozess immer wieder gestört. Bessere Ergebnisse sind zu erwarten, wenn die Proben schnell abgekühlt werden und dann langsam aufgeheizt werden, sowie es bei den dünnen freistehenden Filmen gemacht wurde (Kapitel 4.5.2). Diese Experimente werden zurzeit durchgeführt. Es liegen aber noch keine weiteren Ergebnisse vor.

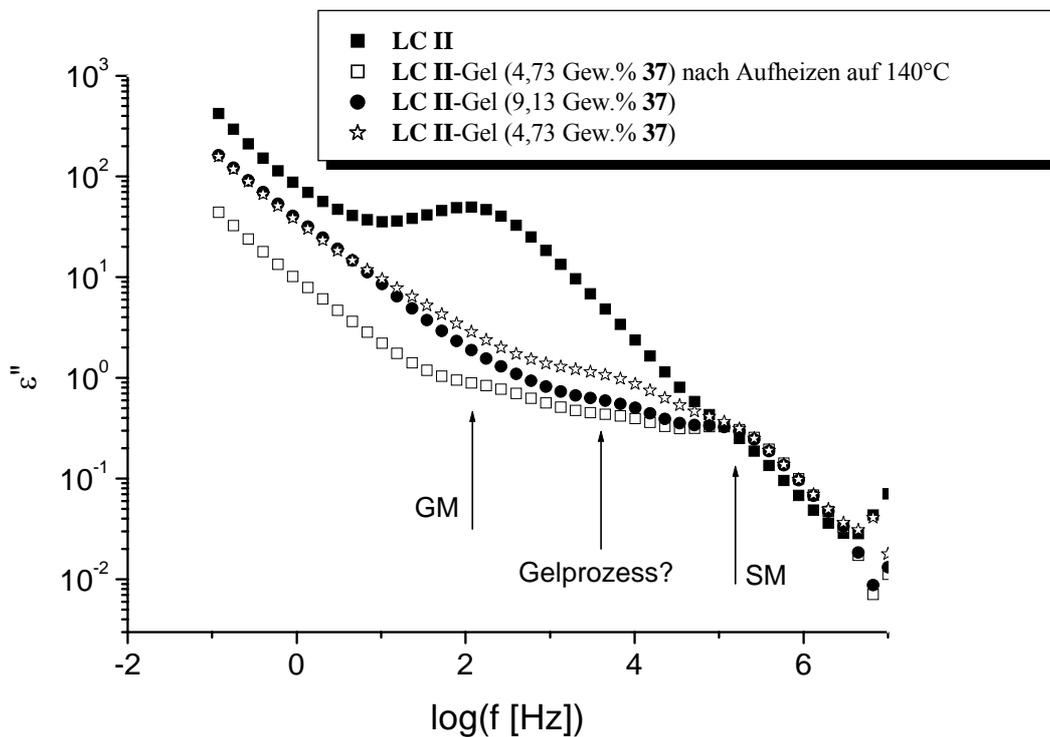


Abbildung 4.48: Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Verlustkurve bei 45,01°C für die reine LC II-Mischung (!), ein LC II-Gel mit 4,3 Gew.% 37 vor (□) und nach (ψ) dem Aufheizen auf 140°C und ein LC II-Gel mit 9,13 Gew.% 37 (●).

In Abbildung 4.48 ist neben der Goldstone-Mode und der Soft-Mode ein weiterer Prozess sichtbar, der als der „gel prozess“ bezeichnet wird. Die erste Messung der Probe mit 4,3 Gew.% 37 zeigt diesen Relaxationsprozess am deutlichsten. Dieser zusätzliche Relaxationsprozess ist nur bei den vergelten Proben zu erkennen und könnte auf das ausgebildete Netzwerk zurück zu führen sein. Bei 49°C ist es noch nicht zu erkennen. Da die Messungen beim Abkühlen gemacht wurden, ist es nicht verwunderlich, wenn die Vergelung

4.5 Untersuchungen an vergelten LC II-Mischungen

erst bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Es bleibt aber noch zu klären, ob bei der entsprechenden Vorbehandlung ein stärker ausgeprägter Relaxationsprozess an dieser Stelle gefunden werden kann, und ob er dann beim Aufheizen langsam verschwindet, während die Goldstone-Mode stärker wird. Damit wäre der Einfluss der Vergelung eindeutig nachgewiesen.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Synthese von photoschaltbaren niedermolekularen organischen Gelbildnern, die zur Stabilisierung von flüssigkristallinen Phasen verwendet werden können.

Zu diesem Zweck wurde auf bereits bekannte Gelbildner zurückgegriffen und eine Azobenzolgruppe, als photoschaltbare Einheit eingebaut. Die Modifizierung der Alkylsemicarbazide führte zu 7 Azosemicarbaziden (**36-42**), die alle gelbildende Eigenschaften haben. Die Gele des Alkylsemicarbazids **1** und der Azosemicarbazide **37** und **38** erwiesen sich als die stabilsten, weshalb an ihnen die meisten Untersuchungen durchgeführt wurden. Ihre Struktur ist in Abbildung 5.1 noch einmal aufgeführt. Die Alkylsemicarbazide vergelen Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, Decalin, Tetralin und Cyclohexan. Die minimale Gelbildnerkonzentration geht dabei von ~0,5 Gew.% für Toluol bis ~10 Gew.% für Tetralin und Cyclohexan (Tabelle 4.1).

Die Azosemicarbazide **36-40** vergelen Toluol und Tetralin mit ~10 Gew.%, 1,2-Dichlorbenzol und Decalin mit ~4-7 Gew.% (Tabelle 4.2). Die Azosemicarbazide **41** und **42** benötigen wesentlich höher Feststoffkonzentrationen, was wahrscheinlich auf den geringen Abstand von nur 2 CH₂-Gruppen zwischen der Azobenzolgruppe und der Semicarbazidgruppe zurückzuführen ist.

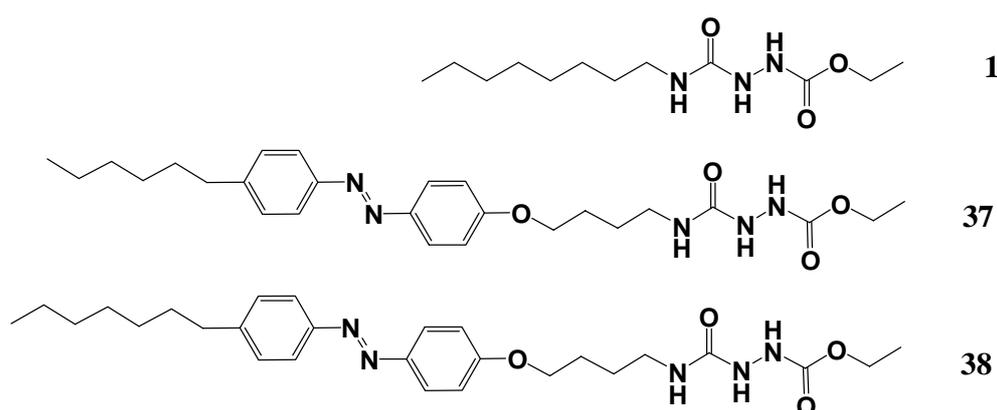


Abbildung 5.1: Struktur der Semicarbazide **1**, **37** und **38**.

5. Zusammenfassung

Von Alkylsemicarbazid **1** ist die Kristallstruktur bekannt. Aufgrund der Kristallstruktur von einigen Zwischenstufen und einer Röntgenkleinwinkelmessung eines Gels wurden zwei mögliche Kristallstrukturen für **37** vorgestellt (Abbildung 5.2 zeigt eine davon). Die Tatsache, dass die IR-Spektren aller Semicarbazide sehr ähnliche Absorptionsbanden im Bereich der N-H-Schwingungen zeigen und dass die Absorptionsbanden eines Semicarbazids, gemessen als Feststoff und als Gel mit verschiedenen Lösemitteln, deckungsgleich sind, zeigt, dass das vorgestellte Wasserstoffbrückenmotiv (Schema 4.1) für alle Semicarbazide nahezu gleich ist.

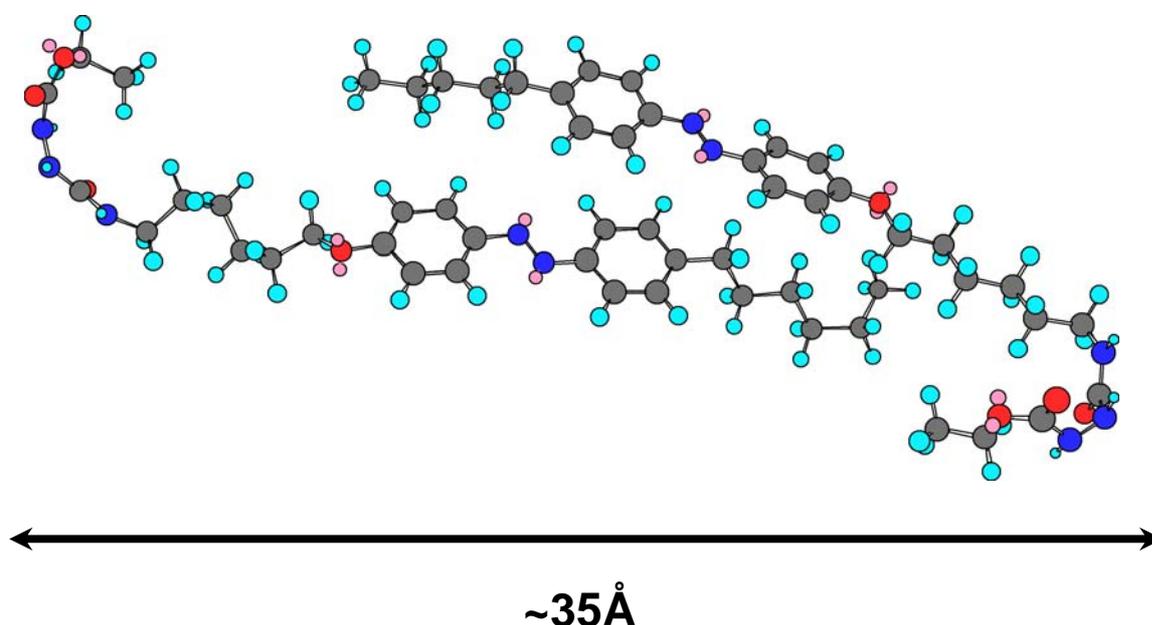


Abbildung 5.2: Eine mögliche Kristallstrukturen von Azosemicarbazid **37**.

DSC-Messungen und SEM-Aufnahmen zeigen, dass das Zusammenspiel von Gelbildner und Lösemittel sich auf die Morphologie des Gels und auf das Schmelzverhalten auswirkt (Tabelle 4.6). So fallen die Gele mit Decalin bei den DSC-Messungen mit wesentlich höheren Schmelzpunkten und bei den SEM-Aufnahmen mit überraschenden Strukturen auf (Abbildung 5.3).

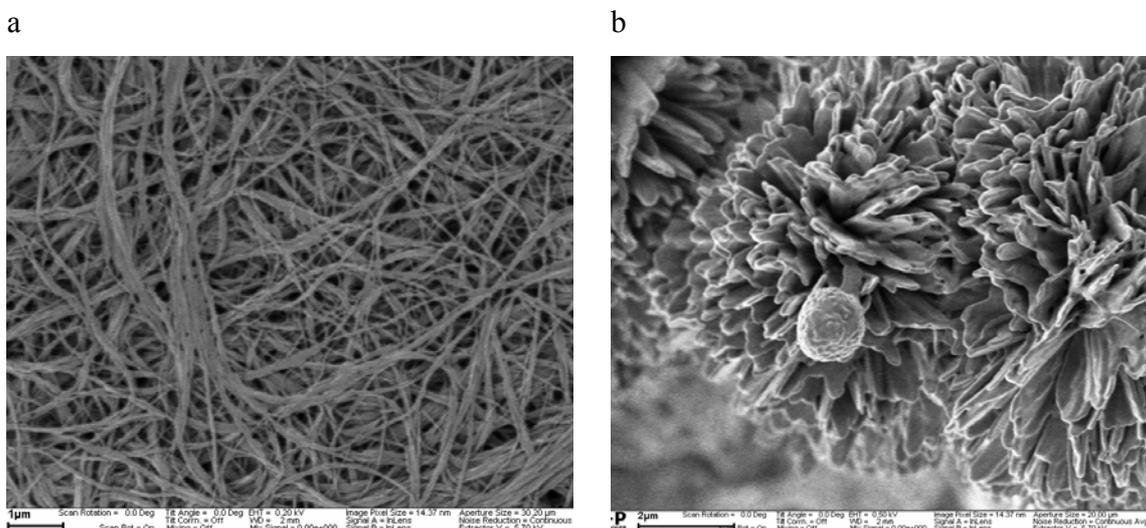


Abbildung 5.3: SEM-Aufnahmen eines Alkylsemicarbazidgels:
a) mit 4,5 Gew.% **1** in 1,2-Dichlorbenzol, Messbalken: 1 µm,
b) mit 7,4 Gew.% **1** in Decalin, Messbalken: 2 µm.

Für das Semicarbazid **1** lässt sich sagen, dass eine ähnliche Struktur (hier Fäden) auch einen ähnlichen Schmelzpunkt hat (Abbildung 5.3a). Je näher die ausgebildeten Strukturen an ein fein verzweigtes Netzwerk (Abbildung 1.2) herankommen, desto niedriger scheint die minimale Gelbildnerkonzentration für stabile Gele zu sein und desto niedriger die Schmelztemperatur (Oberfläche). Die Unterschiede in der min. Gelbildnerkonzentration und den ausgebildeten Strukturen sind bei **38** zu gering um diese Aussage zu generalisieren. Für die Sonderrolle des Decalins könnten auch die unterschiedlichen Dampfdrücke verantwortlich sein, die besonders bei der Probenpräparation für die SEM-Aufnahmen eine Rolle spielen.

Neben den Gelbildungseigenschaften und der Frage nach der Struktur des Gelnetzwerks ist vor allem die Photoschaltbarkeit der Azosemicarbazide ein zentraler Punkt dieser Arbeit.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Azosemicarbazide in verdünnter Lösung, im Gel mit organischen Lösemitteln und mit den Flüssigkristallmischungen trans-cis und cis-trans isomerisiert werden können. Für ein Gel mit 1,2-Dichlorbenzol (9 Gew.% **38**) konnte außerdem gezeigt werden, dass die trans-cis-Isomerisierung zur vollständigen Auflösung des Gelbildners im 1,2-Dichlorbenzol und nicht zu einer Phasenseparation führt.

Für die smektische **LC II**-Mischung haben die herkömmlichen Methoden zur Untersuchung der Photoschaltbarkeit, wie UV/Vis-Messungen, Polarisationsmikroskopie und Testtube-Tilt-

5. Zusammenfassung

Methode versagt. Deshalb wurde das Verhalten im elektrischen Feld von vergeltem und unvergeltem **LC II**-Mischungen mit verschiedenen Methoden untersucht. So wurden die Schaltzeiten in einer EHC-Zelle und die Schwellspannung in dünnen freistehenden Filmen untersucht. Mit beiden Methoden wurden die gleichen Schmelzbereiche für das Gelnetzwerk gefunden. Die Vergelung konnte durch die Bestrahlung mit UV-Licht verhindert werden und nach thermischer Rückisomerisierung konnte die ursprüngliche Stabilisierung des Systems wieder hergestellt werden. Es ist außerdem gelungen durch die Vergelung eine bevorzugte Direktororientierung reversibel zu stabilisieren.

Erste dielektrische Messungen weisen darauf hin, dass die Vergelung der ferroelektrischen **LC II**-Mischung zu einer Unterdrückung der Goldstone-Mode führt. Diese Ergebnisse sollen mit weiteren Untersuchungen untermauert werden.

6 Experimenteller Teil

In den Synthesen wurden, soweit nicht anders erwähnt, die kommerziell bei Arcos oder Fluka erhältlichen Chemikalien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet:

- Infrarot-Spektrometer: IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Vektor 22 von Bruker mit einer ATR-Einheit (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection) aufgenommen.
- Kalorimeter: DSC-Kurven wurden mit einem DSC 7 von Perkin Elmer gemessen.
- UV/Vis-Spektrometer: UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV-Vis Scanning Spektrometer UV2101PC von Shimadzu mit einem temperierbaren Probenhalter TCC260 aufgenommen
- NMR-Spektrometer: NMR-Spektren wurden mit einem 300MHz-NMR von Bruker gemessen.
- Polarisationsmikroskopie: die elektrooptischen Messungen wurden mit einem Polarisationsmikroskop von Olympus auf das eine Photodiode montiert wurde durchgeführt.
- Rheometer: rheologische Messungen wurden mit einem TA 1000 von TA-Instruments durchgeführt.
- Elektrisches Feld: das elektrische Feld wurde mit Hilfe eines Funktionsgenerator HP 33120A, eines Oszilloskopes HP 54601A erzeugt.
- EHC-Zellen wurden von der Firma EHC in Tokyo bezogen. Es wurden schichtdicken von 4 μ m und 10 μ m verwendet. Die Glassubstrate waren mit einer 4x4 mm großen Elektroden aus Indium-Zinnoxid beschichtet, sowie mit einer Polyimid-Orientierungsschicht, die in die gleiche Richtung gerieben waren.
- LC II-Mischung: die Komponenten der LC II-Mischung wurden von Clariant zur Verfügung gestellt.

6.1 *Synthese von Alkylsemicarbaziden*⁶⁴

6.1.1 n-Alkylisocyanat

470 mmol n-Alkylamin werden in 500 ml abs. Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 160 mmol Triphosgen in 100 ml abs. Toluol langsam unter Inertgasatmosphäre zugetropft. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus. Zum vollständigen Umsatz wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird unter leichten Inertgasstrom 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag löst sich wieder auf und eine starke HCl-Entwicklung setzt ein. Zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und den Phosgenresten lässt man unter Inertgasstrom abkühlen. Das entstandene Isocyanat wird nicht weiter aufgearbeitet und direkt unter Annahme quantitativen Umsatzes zum n-Alkylsemicarbazid umgesetzt.

6.1.2 n-Alkylsemicarbazidsynthese mit Ethylcarbazat

Zu einer frischen Lösung von 640 mmol Ethylcarbazat in 400 ml abs. Toluol wird eine Lösung von 640 mmol n-Alkylisocyanat in 50 ml abs. Toluol unter starkem Rühren bei Raumtemperatur unter Inertgas zugetropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus und die Lösung dickt langsam ein. Nach der Zugabe wird noch 2 Stunden Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen vergelt die Lösung. Sie wird abgenutscht, gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet. Die Alkylsemicarbazide können so in Ausbeuten von 90-95% erhalten werden.

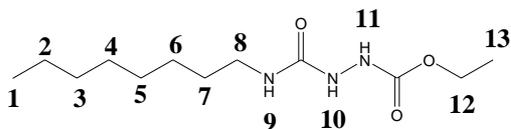
Oktylsemicarbazid 1

Ausbeute: 92% der Theorie

Elementaranalyse. 54,88% C; 9,12% H; 15,61% N

Theorie: 55,56% C; 9,72% H; 16,21% N

6 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **1**); 1,25 (m, 13H, $-\text{CH}_2$, **2-6, 13**);
1,44 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **7**); 3,18 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **8**);
4,18 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **12**); 5,50 (s, 1H, $-\text{NH}$, **9**); 6,81 (s, 1H, $-\text{NH}$, **10**),
6,91 (s, 1H, $-\text{NH}$, **11**)

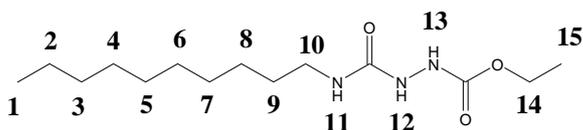
$^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 14,02 ($-\text{CH}_3$, **13**); 14,37 ($-\text{CH}_3$, **13**);
22,61 ($-\text{CH}_2$, **2**); 26,82 ($-\text{CH}_2$, **6**); 29,21 ($-\text{CH}_2$, **4**);
29,29 ($-\text{CH}_2$, **5**); 30,02 ($-\text{CH}_2$, **7**); 31,79 ($-\text{CH}_2$, **3**); 40,15 ($-\text{CH}_2$, **8**); 62,22 ($-\text{CH}_2$, **12**); 157,59
($\text{C}=\text{O}$, **11b**); 158,89 ($\text{C}=\text{O}$, **9b**);

Decylsemicarbazid 2

Ausbeute: 95% der Theorie

Elementaranalyse. 57,55% C; 11,20% H; 13,79% N

Theorie: 58,49% C; 10,18% H; 14,63% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **1**); 1,25 (m, 15H, $-\text{CH}_2$, **2-7, 15**);
1,46 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **9**); 3,18 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**);
4,17 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **14**); 5,40 (s, 1H, $-\text{NH}$, **11**); 6,61 (s, 1H, $-\text{NH}$, **12**),
6,70 (s, 1H, $-\text{NH}$, **13**)

$^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 14,05 ($-\text{CH}_3$, **15**); 14,37 ($-\text{CH}_3$, **1**); 22,64 ($-\text{CH}_2$, **2**);
26,86 ($-\text{CH}_2$, **8**); 29,35 ($-\text{CH}_2$, **4**); 29,59 ($-\text{CH}_2$, **5,6**); 30,02 ($-\text{CH}_2$, **7**); 31,86 ($-\text{CH}_2$, **3,9**); 40,16
($-\text{CH}_2$, **10**); 62,25 ($-\text{CH}_2$, **14**);
157,68 ($\text{C}=\text{O}$, **13b**); 158,90 ($\text{C}=\text{O}$, **11b**);

6.1 Synthese von n-Alkylsemicarbaziden

6.1.3 n-Alkylsemicarbazidsynthese mit Methylcarbazat

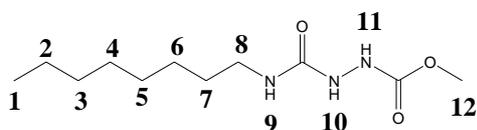
Zu einer warmen Lösung von 25 mmol Methylcarbazat in 50 ml abs. Toluol wird eine Lösung von 25 mmol n-Alkylisocyanat in 100 ml abs. Toluol unter starkem Rühren bei Raumtemperatur unter Inertgas zugetropft. Nach der Zugabe wird noch 2 Stunden Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen vergelt die Lösung. Sie wird abgesaugt, gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet. Die Alkylsemicarbazide können so in Ausbeuten von 90-95% erhalten werden.

Oktylsemicarbazid 3

Ausbeute: 85% der Theorie, weißes Pulver

Elementaranalyse: 52,99% C; 9,0% H; 16,09% N

Theorie: 53,86% C; 9,45% H; 17,14% N



¹H-NMR in CDCl₃: δ (ppm) = 0,77 (t, 3H, -CH₃, **1**); 1,16 (m, 10H, -CH₂, **2-6**);

1,34 (m, 2H, -CH₂, **9**); 3,05 (q, 2H, -CH₂, **10**);

3,63 (q, 3H, -CH₂, **12**); 5,71 (s, 1H, -NH, **11**); 6,93 (s, 1H, -NH, **12**),

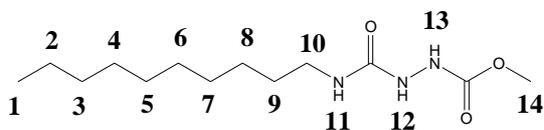
7,66 (s, 1H, -NH, **13**)

Decylsemicarbazid 4

Ausbeute: 90% der Theorie, weißes Pulver

Elementaranalyse: 56,80% C; 9,60% H; 14,56% N

Theorie: 57,12% C; 9,96% H; 15,37% N



6 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,76 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **1**); 1,14 (m, 14H, $-\text{CH}_2$, **2-8**); 1,36 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **9**); 3,05 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**); 3,63 (q, 3H, $-\text{CH}_2$, **14**); 5,70 (s, 1H, $-\text{NH}$, **11**); 6,92 (s, 1H, $-\text{NH}$, **12**), 7,65 (s, 1H, $-\text{NH}$, **13**)

6.2 Carbamidsäureestersynthese

4mmol Alkyl-methylsemicarbazid (**3, 4**) und 6mmol 1-Dodecanol werden in 150ml 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Dann werden zwei Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 100°C erhitzt, alle Komponenten lösen sich. Mittels Destillationsaufsatz wird das entstehende Methanol direkt entfernt. Nach 2 Tag wird die Reaktion abgebrochen, eventuell entstehender Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff.

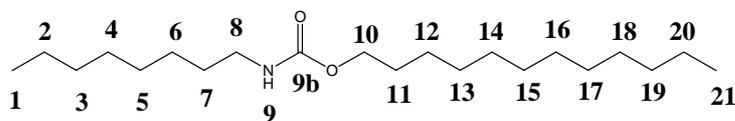
Carbamidsäureester 5

Ausbeute: 40% der Theorie, weiße Kristalle

Schmelzpunkt: $50,3^\circ\text{C}$

Elementaranalyse. 73,41% C; 12,42% H; 3,5% N

Theorie: 73,84% C; 12,69% H; 4,1% N



6. Synthese von Carbamidsäureester

$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,83 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, **1, 21**); 1,22 (s, 32H, $-\text{CH}_2$, **2-7,11-20**); 3,88 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **8, 10**); 7,00 (s, 1H, $-\text{NH}$, **9**);

$^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 14,07 ($-\text{CH}_3$, **1, 21**); 22,65 ($-\text{CH}_2$, **2, 20**); 25,65 ($-\text{CH}_2$, **12**); 25,68 ($-\text{CH}_2$, **6**); 26,73 ($-\text{CH}_2$, **11**); 28,64 ($-\text{CH}_2$, **18**); 29,05 ($-\text{CH}_2$, **13**); 29,27 ($-\text{CH}_2$, **4,5**); 29,53 ($-\text{CH}_2$, **16, 17**); 30,02 ($-\text{CH}_2$, **7**); 31,88 ($-\text{CH}_2$, **3,19**); 40,98 ($-\text{CH}_2$, **8**); 64,87 ($-\text{CH}_2$, **12**); 156,88 ($\text{C}=\text{O}$, **9b**);

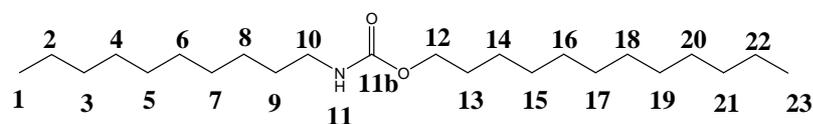
Carbamidsäureester 6

Ausbeute: 35% der Theorie, weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 50,5°C

Elementaranalyse. 73,5% C; 12,77% H; 3% N

Theorie: 74,74% C; 12,82% H; 3,79% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,83 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, **1, 23**); 1,22 (s, 32H, $-\text{CH}_2$, **2-9, 13-22**); 3,88 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **10, 12**); 7,00 (s, 1H, $-\text{NH}$, **11**);

$^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 14,07 ($-\text{CH}_3$, **1, 23**); 22,65 ($-\text{CH}_2$, **2, 22**); 25,65 ($-\text{CH}_2$, **14**); 25,68 ($-\text{CH}_2$, **8**); 26,73 ($-\text{CH}_2$, **13**); 28,64 ($-\text{CH}_2$, **20**); 29,05 ($-\text{CH}_2$, **15**); 29,27 ($-\text{CH}_2$, **4,7**); 29,53 ($-\text{CH}_2$, **18, 19**); 29,60 ($-\text{CH}_2$, **5,6**); 30,02 ($-\text{CH}_2$, **9**); 31,88 ($-\text{CH}_2$, **3,21**); 40,98 ($-\text{CH}_2$, **10**); 64,87 ($-\text{CH}_2$, **12**); 155,88 ($\text{C}=\text{O}$, **11b**);

6.3 Synthese von Azosemicarbaziden

6.3.1 Synthese von 4-Hydroxy-4'-alkylazobenzol 10-12

Zu 0,12 mol des entsprechenden 4-n-Alkylanilin (**7-9**) in 48 ml Wasser wird unter Rühren verdünnte HCl (36g konz. HCl und 120ml H₂O) getropft.

Die Mischung wird unter 10°C gekühlt und man tropft eine Lösung von 0,12 mol NaNO₂ in 20 ml H₂O zu. Nach zweistündigem Rühren bei ca. 10°C, wird es in eine gepufferte Phenolat-Lösung [0,12 mol Phenol, 0,12 mol NaOH und 0,17 mol Na₂CO₃ in 160 ml H₂O] getropft.

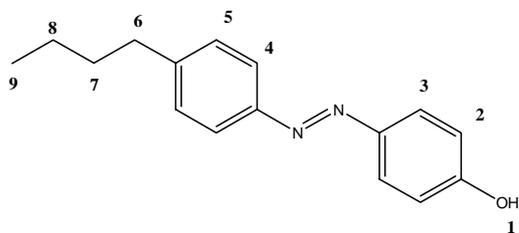
Die Mischung wird neutralisiert (pH8) und filtriert. Der orangefarbene Niederschlag wird in Ether aufgenommen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wird einrotiert und der Feststoff aus Hexan umkristallisiert.

4-Hydroxy-4'-butylazobenzol 10

Ausbeute: 92,4% der Theorie; orange Plättchen

Elementaranalyse: 75,43% C; 7,0% H; 10,90% N

Theorie: 75,56% C; 7,13% H; 11,01% N



¹H-NMR in CDCl₃: (ppm) = 0,91 (t, 3H, -CH₃, **9**); 1,3 (m, 2H, -CH₂, **8**);

1,62 (m, 2H, -CH₂, **7**); 2,66 (t, 2H, -CH₂, **6**); 5,26 (s, 1H, -OH, **1**); 6,9 (d, 2H, CH, Ring **2**);

7,25 (t, 2H, CH, Ring **5**); 7,8 (q, 4H, CH, Ring **4, 3**).

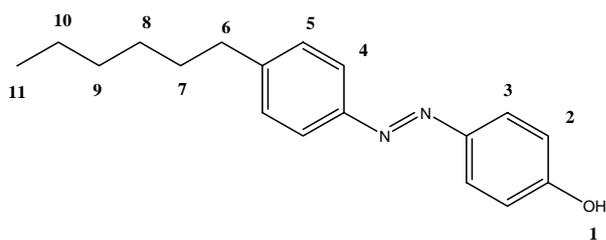
4-Hydroxy-4'-n-hexylazobenzol 11

Ausbeute: 40% d. Theorie; orange Plättchen

Elementaranalyse: 76,37% C; 7,75% H; 9,13% N

Theorie: 76,56% C; 7,85% H; 9,92% N

6. Synthese von Azosemicarbaziden



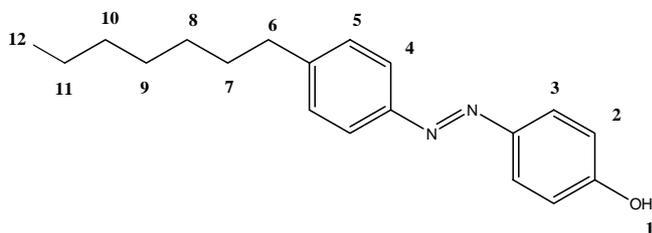
$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **11**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **8,9,10**);
1,62 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **7**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 5,26 (s, 1H, $-\text{OH}$, **1**);
6,9 (d, 2H, CH, Ring **2**); 7,8 (q, 4H, CH, Ring **3, 4**);
7,25 (t, 2H, CH, Ring **5**);

4-Hydroxy-4'-n-heptylazobenzol **12**

Ausbeute: 70% der Theorie; orange Plättchen

Elementaranalyse: 76,46% C; 8,02% H; 9,01% N

Theorie: 76,99% C; 8,16% H; 9,45% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **12**); 1,3 (m, 8H, $-\text{CH}_2$, **8,9,10,11**);
1,63 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **7**); 2,65 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 5,68 (s, 1H, $-\text{OH}$, **1**);
6,88 (d, 2H, CH, Ring **2**); 7,27 (d, 2H, CH, Ring **5**);
7,8 (q, 4H, CH, Ring **3, 4**);

6.3.2 Bromalkylphthalimidsynthese

0,3 mol 1,n-Dibromalkan ($n = 4,6$) werden in 600 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und 0,15 mol Phthalimidkaliumsalz werden in 4 Portionen innerhalb von 6 Stunden zugegeben. Anschließend wird noch 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man lässt die Reaktionsmischung abkühlen und filtriert den ausgefallenen Niederschlag (KBr) ab. Das

6 Experimenteller Teil

Aceton wird abrotiert und bis $n = 5$ kann das überschüssig Dibromalkan mittels Vakuumdestillation abgezogen werden. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert.

Neben dem monosubstituierten Produkt kann auch wenig disubstituiertes entstehen. Das Nebenprodukt kristallisiert aus Toluol zuerst aus und kann so leicht abgetrennt werden.

Bei höheren Alkanen ($n > 5$) trennt man die Komponenten mittels Säulenchromatographie.

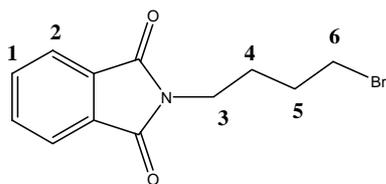
Als Laufmittel verwendet man PE:EE im Verhältnis 8:1.

Brombutylphthalimid 13

Ausbeute: 69% der Theorie, weiße Kristalle

Elementaranalyse: 51,88% C; 4,25% H; 28,21% Br, 4,87% N

Theorie: 51,90% C; 4,29% H; 28,32% Br, 4,96% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 1,84 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **4,5**); 3,4 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**);

3,7 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 7,67 (q, 2H, CH, Ring **2**);

7,77 (q, 2H, CH, Ring **1**);

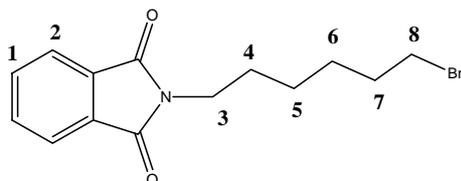
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Bromhexylphthalimid 14

Ausbeute: 65% der Theorie, weiße Kristalle

Elementaranalyse: 53,75% C; 5,01% H; 25,17% Br, 5,44% N

Theorie: 54,21% C; 5,20% H; 25,76% Br, 4,52% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 1,5 (m, 2H, -CH₃,5); 1,7 (m, 2H, -CH₃,6);
1,9 (m, 2H, -CH₃,4); 3,37 (t, 2H, 7); 3,64 (t, 2H, -CH₂, 3); 7,7 (q, 2H, CH, Ring 2);
7,8 (q, 2H, CH, Ring 1);

6.3.3 Ethersynthese mit 4-Brombutylphthalimid 13

1 mol 4-Hydroxy-4'-alkylazobenzol (**10-12**) und 1 mol **13** und 1,2 mol KOH werden in heißem Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss und N₂-Atmosphäre 3d gekocht.

Das Produkt fällt aus kaltem Methanol aus. Einrotieren bringt kein zusätzliches Produkt mehr.

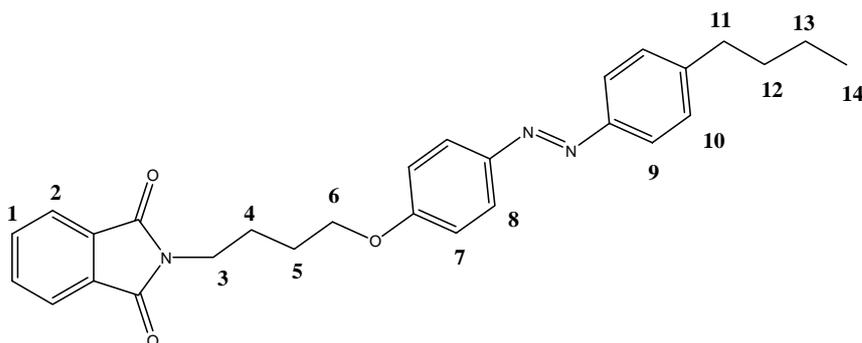
Phthalimid 15

Ausbeute: 40% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 73,65% C; 5,5% H; 8,39% N

Theorie: 73,82% C; 6,42% H, 9,22% N

6 Experimenteller Teil



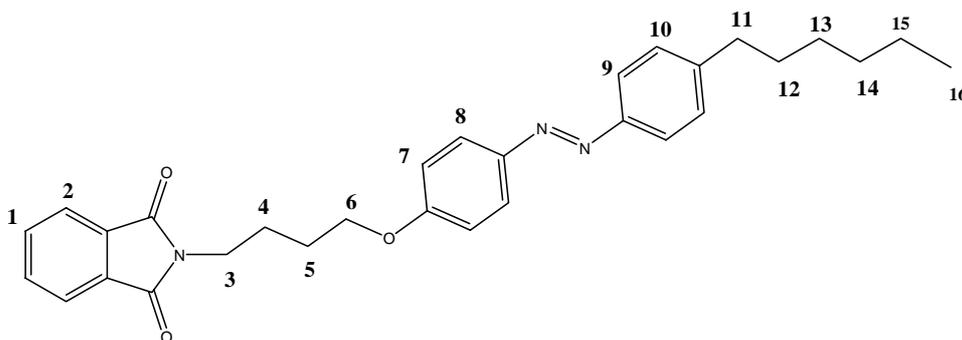
$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,91 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **14**); 1,3 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **13**);
1,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **12**); 1,87 (t, 4H, $-\text{CH}_2$, **5, 4**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **11**);
3,7 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 6,9 (d, 2H, CH, Ring **7**);
7,23 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **10**); 7,7 (m, 8H, $-\text{CH}$, Ring **1, 2, 8, 9**);

Phthalimid 16

Ausbeute: 38% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 74,49% C; 6,5% H; 8,52% N

Theorie: 74,51% C; 6,88% H; 8,69% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **16**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **15, 14, 13**);
1,62 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **12**); 1,87 (t, 4H, $-\text{CH}_2$, **5, 4**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **11**); 3,7 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**);
4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 6,9 (d, 2H, CH, Ring **7**); 7,25 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **10**);
7,7 (m, 4H, $-\text{CH}$, Ring **1, 8**); 7,85 (q, 4H, $-\text{CH}$, Ring **2, 9**);

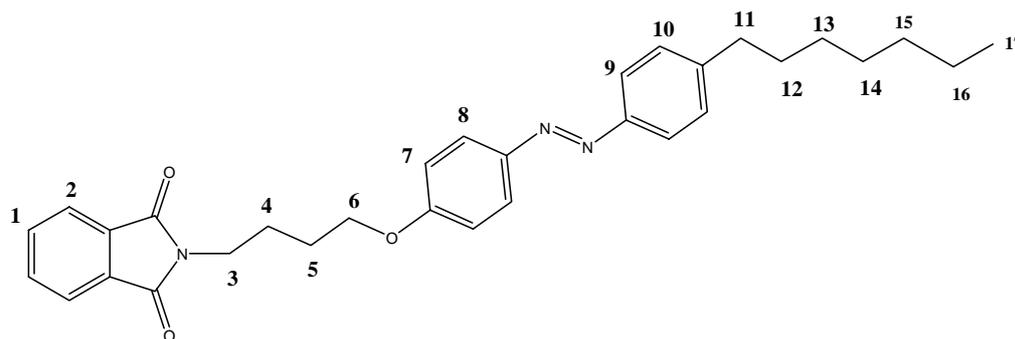
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Phthalimid 17

Ausbeute: 44% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 74,4% C; 6,99% H; 8,2% N

Theorie: 74,82% C; 7,09% H, 8,44% N



¹H-NMR in CDCl₃ : δ (ppm) = 0,87 (t, 3H, -CH₃, **17**); 1,31 (m, 8H, -CH₂, **16, 15, 14, 13**);
1,63 (m, 2H, -CH₂, **12**); 1,87 (t, 4H, -CH₂, **5, 4**); 2,65 (t, 2H, -CH₂, **11**);
3,7 (m, 2H, -CH₂, **3**); 4,1 (t, 2H, -CH₂, **6**); 6,9 (d, 2H, CH, Ring **7**);
7,25 (t, 2H, -CH, Ring **10**); 7,75 (m, 4H, -CH, Ring **1, 2**);
7,81 (q, 4H, -CH, Ring **8, 9**);

6.3.4 Ethersynthese mit 6-Bromhexylphthalimid **14**

Siehe Ethersynthese mit 4-Brombutylphthalimid (**13**). Wird Ethanol als Lösemittel verwendet, können höhere Ausbeuten erzielt werden. Kaliumbromid ist nicht in Ethanol löslich, deshalb muss die Reaktionsmischung heiß filtriert werden. Danach stellt man die Lösung im Eisschrank kalt. Als Produkt fallen hellgelbe Kristalle aus.

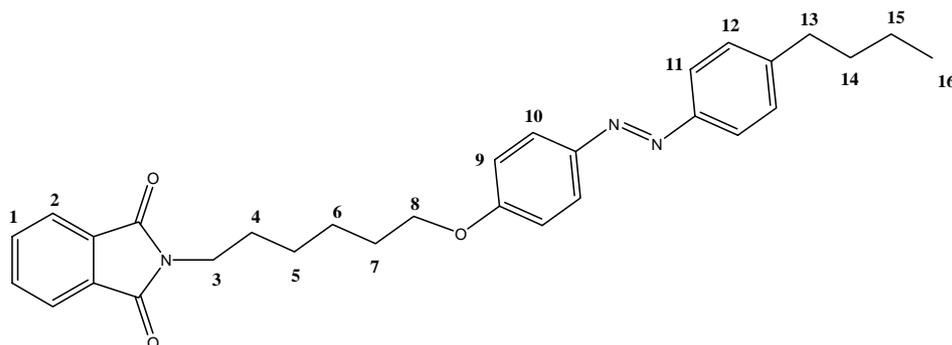
6 Experimenteller Teil

Phthalimid 18

Ausbeute: 55% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 74,01% C; 5,76% H; 8,03% N

Theorie: 74,51% C; 6,88% H; 8,69% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **16**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **15**, **5**, **6**);

1,6 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **4**, **14**, **7**); 2,65 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **13**);

3,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **8**); 7,0 (d, 2H, CH, Ring **9**);

7,3 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **12**); 7,7 (m, 2H, $-\text{CH}$, Ring **1**);

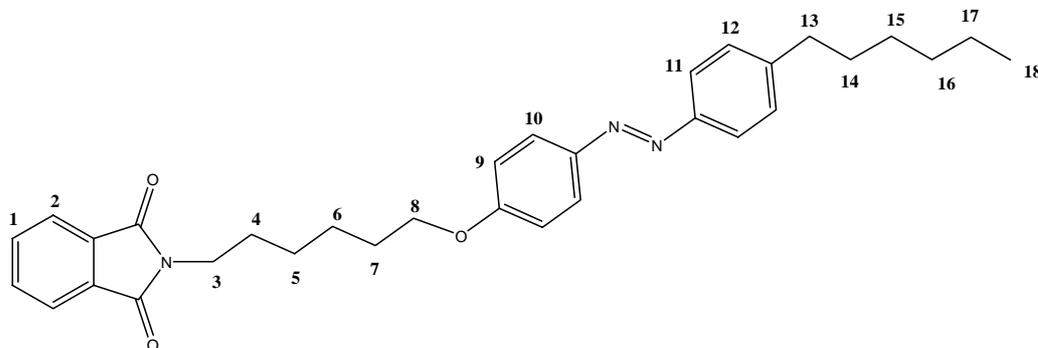
7,8 (q, 6H, $-\text{CH}$, Ring **2**, **10**, **11**);

Phthalimid 19

Ausbeute: 48% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 74,08% C; 6,25% H; 7,16% N

Theorie: 75,12% C; 7,29% H; 8,21% N



6. Synthese von Azosemicarbaziden

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, 16); 1,3 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, 15, 14);
1,6 (m, 8H, $-\text{CH}_2$, 4, 5, 6, 7); 2,65 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, 13);
3,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, 3); 4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, 8); 7,0 (d, 2H, CH, Ring 9);
7,3 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring 12); 7,7 (m, 4H, $-\text{CH}$, Ring 1, 2);
7,8 (q, 4H, $-\text{CH}$, Ring 10, 11);

6.3.5 Claisen-Veretherung mit 2-Bromethylphthalimid

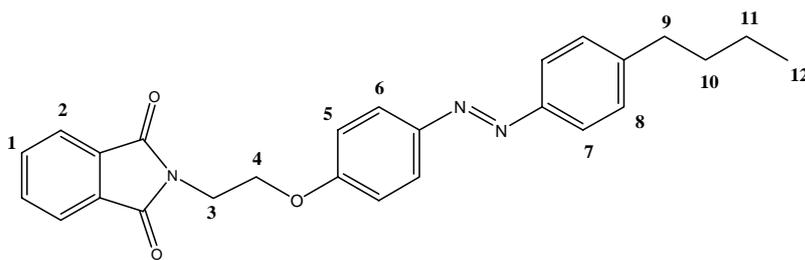
1mol 4-Hydroxy-4'-alkylazobenzen (**10**, **11**), 1mol 2-Bromethylphthalimid, 1,2mol gemahlene und getrocknete K_2CO_3 und ein Spatelspitze KI werden in DMF gelöst und 4d unter N_2 bei 85°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird 1:1 mit Wasser gemischt. Es fällt ein orangebrauner Feststoff aus. Er wird abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert. Es bilden sich orange lange Nadeln.

Phthalimid 20

Ausbeute: 30% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 72,99% C; 5,78% H; 9,79% N

Theorie: 73,05% C; 5,89% H; 9,83% N



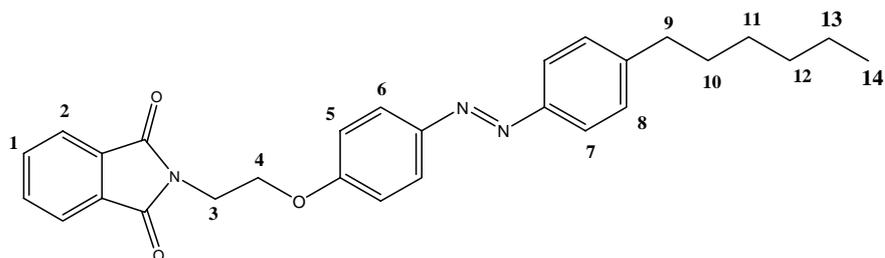
$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **12**); 1,3 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **11**);
1,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **9**); 4,1 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 4,3 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **4**);
6,9 (d, 2H, CH, Ring **5**); 7,29 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **8**); 7,7 (m, 8H, $-\text{CH}$, Ring **1**, **2**, **6**, **7**);

Phthalimid 21

Ausbeute: 25% der Theorie, orange Nadeln

Elementaranalyse: 73,09% C; 5,4% H; 7,99% N

Theorie: 73,82% C; 6,42% H; 9,22% N



$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : δ (ppm) = 0,86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **14**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **13**, **12**, **11**); 1,6 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**); 2,64 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **9**); 4,1 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 4,3 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **4**); 6,9 (d, 2H, CH, Ring **5**); 7,28 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **8**); 7,7 (m, 8H, $-\text{CH}$, Ring **1**, **2**, **6**, **7**);

6.3.6 Synthese der Ammoniumchloride 22-28

1 mol des entsprechenden Phthalimids (**15-21**) und 10 mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in siedendem Ethanol unter N_2 -Atmosphäre gelöst und 16h unter Rückfluss gekocht. Dann werden 15 mol konz. HCl in die Reaktionsmischung gegeben. Man lässt noch eine Stunde kochen und stellt anschließend die Reaktionsmischung kalt. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der abgenutscht und mit CHCl_3 gewaschen wird. Die gelbe Lösung wird einrotiert und man erhält einen gelb-orangen Feststoff. Der Feststoff wird aus DME und wenig Ethanol (5%-10%vol) umkristallisiert

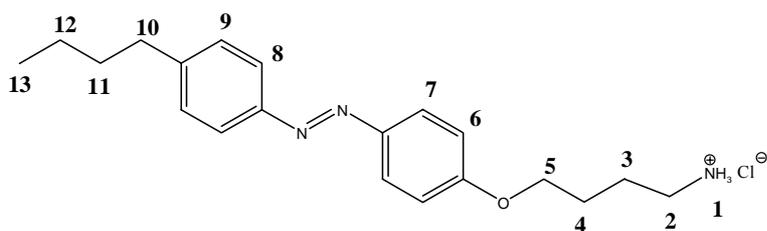
Ammoniumchlorid 22

Ausbeute: 72% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 66,33% C; 7,76% H; 9,75% Cl; 11,55% N

Theorie: 66,37% C; 7,80% H; 9,80% Cl; 11,61% N

6. Synthese von Azosemicarbaziden



¹H-NMR in CDCl₃ : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H,-CH₃, 13); 1,3 (m, 2H,-CH₂, 12);

1,6 (m, 2H,-CH₂, 11); 1,7 (s,4H,-CH₂, 3, 4); 2,65 (t, 2H,-CH₂, 10); 2,8 (t, 2H,-CH₂, 2);

4,1 (t, 2H,-CH₂, 5); 7,0 (d, 2H,-CH, Ring 6); 7,34 (t, 2H,-CH, Ring 9);

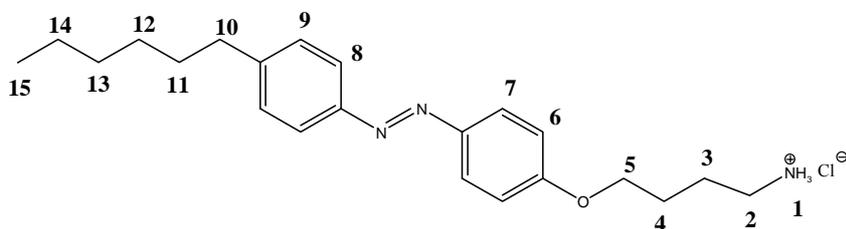
7,8 (m, 4H,-CH, Ring 7, 8); 8,13 (s, 3H, -NH₃⁺, 1)

Ammoniumchlorid 23

Ausbeute: 70% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 66,29% C; 8,0% H, 8,97% Cl, 10,02% N

Theorie: 67,76% C; 8,27% H, 9,09% Cl, 10,78% N



¹H-NMR in DMSO-d₆ : δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, -CH₃, 15); 1,28 (s, 6H, -CH₂, 12, 13, 14);

1,59 (t, 2H, -CH₂, 11); 1,78 (m, 4H,-CH₂, 3, 4) 2,65 (t, 2H, -CH₂, 10); 2,84 (d, 2H,-CH₂, 2);

4,1 (t, 2H,-CH₂, 5); 7,1 (d, 2H, CH, Ring 6); 7,39 (t, 2H,-CH, Ring 9);

7,8 (m, 4H,-CH, Ring 8, 7); 7,97 (s, 3H,-NH₃, 1)

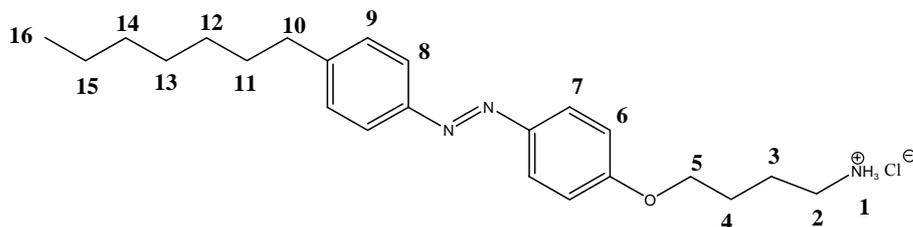
Ammoniumchlorid 24

Ausbeute: 75% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 68,22% C; 8,19% H, 8,58% Cl, 10,29% N

Theorie: 68,38% C; 8,48% H, 8,78% Cl, 10,40% N

6 Experimenteller Teil



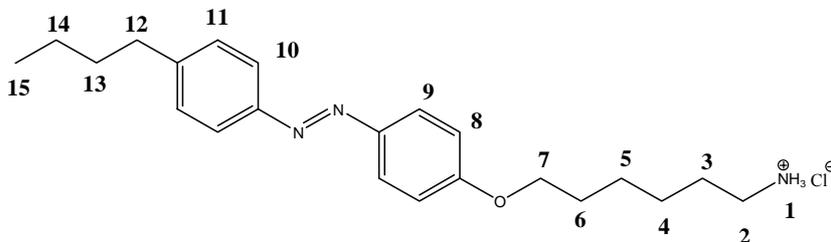
¹H-NMR in DMSO-d₆ : δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, -CH₃, 15); 1,28 (s, 6H, -CH₂, 12, 13, 14); 1,59 (t, 2H, -CH₂, 11); 1,78 (m, 4H, -CH₂, 3, 4) 2,65 (t, 2H, -CH₂, 10); 2,84 (d, 2H, -CH₂, 2); 4,1 (t, 2H, -CH₂, 5); 7,1 (d, 2H, CH, Ring 6); 7,39 (t, 2H, -CH, Ring 9); 7,8 (m, 4H, -CH, Ring 8, 7); 7,97 (s, 3H, -NH₃, 1)

Ammoniumchlorid 25

Ausbeute: 80% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 67,3% C; 8,22% H, 9,0% Cl, 10,62% N

Theorie: 67,76% C; 8,27% H, 9,09% Cl, 10,78% N



¹H-NMR in DMSO-d₆: δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, -CH₃, 15); 1,3 (m, 6H, -CH₂, 4, 5, 14); 1,59 (m, 4H, -CH₂, 6, 13); 1,75 (t, 2H, -CH₂, 3); 2,65 (t, 2H, -CH₂, 12); 2,74 (q, 2H, -CH₂, 2); 4,07 (t, 2H, -CH₂, 7); 7,1 (d, 2H, CH, Ring 8); 7,39 (t, 2H, -CH, Ring 11); 7,8 (m, 4H, -CH, Ring 9, 10); 7,99 (s, 3H, -NH₃, 1)

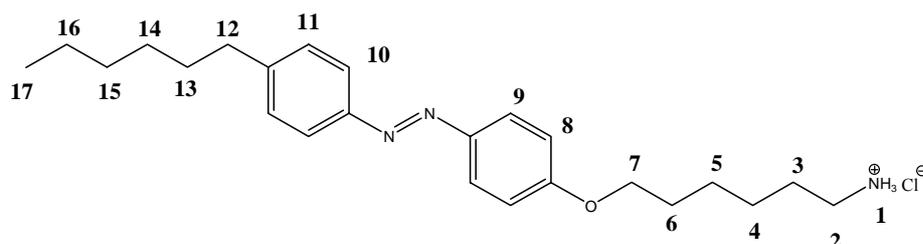
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Ammoniumchlorid 26

Ausbeute: 70% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 68,90% C; 8,65% H, 8,43% Cl, 9,98% N

Theorie: 68,96% C; 8,68% H, 8,48% Cl, 10,05% N



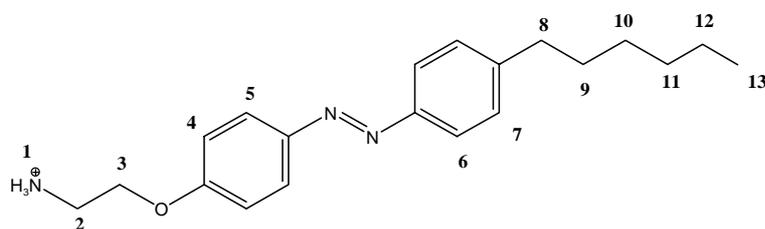
$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **15**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **4, 5, 14**);
1,59 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **6, 15**); 1,75 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**); 2,65 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **12**); 2,74 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **2**);
4,07 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **7**); 7,1 (d, 2H, CH, Ring **8**); 7,39 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **11**);
7,8 (m, 4H, $-\text{CH}$, Ring **9, 10**); 7,99 (s, 3H, $-\text{NH}_3$, **1**)

Ammoniumchlorid 27

Ausbeute: 64% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 64,0% C; 7,01% H, 9,76% Cl, 11,86% N

Theorie: 64,76% C; 7,25% H, 10,62% Cl, 12,59% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **13**); 1,3 (m, 6H, $-\text{CH}_2$, **10, 11, 12**);
1,59 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **9**); 2,65 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **8**); 3,25 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **2**); 4,3 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **3**);
7,2 (d, 2H, CH, Ring **4**); 7,39 (t, 2H, $-\text{CH}$, Ring **7**); 7,8 (m, 2H, $-\text{CH}$, Ring **5**);
7,9 (m, 2H, $-\text{CH}$, Ring **6**); 8,37 (s, 3H, $-\text{NH}_3$, **1**)

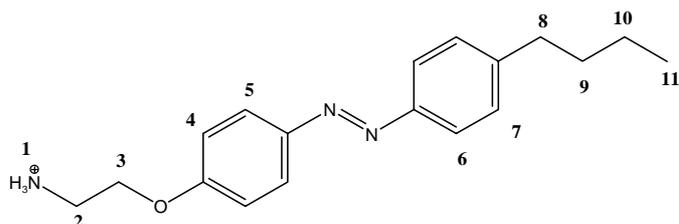
6 Experimenteller Teil

Ammoniumchlorid 28

Ausbeute: 65% der Theorie, orange Plättchen

Elementaranalyse: 66,25% C; 7,77% H, 9,79% Cl, 11,59% N

Theorie: 66,37% C; 7,80% H, 9,80% Cl, 11,61% N



¹H-NMR in DMSO-d₆: δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, -CH₃, **11**); 1,29 (m, 2H, -CH₂, **10**);
1,58 (m, 2H, -CH₂, **9**); 2,64 (t, 2H, -CH₂, **8**); 3,23 (q, 2H, -CH₂, **2**); 4,3 (t, 2H, -CH₂, **3**);
7,15 (d, 2H, CH, Ring **4**); 7,38(d, 2H, -CH, Ring **7**); 7,74(d, 2H, -CH, Ring **5**);
7,87(d, 2H, -CH, Ring **6**); 8,34 (s, 3H, -NH₃, **1**)

6.3.7 Umsetzung der Ammoniumchloride (22-28) zu Isocyanaten

2 mmol des Ammoniumchlorids werden in 50 ml abs. Dioxan unter Stickstoff suspendiert und auf 70°C erwärmt. Dann werden 6 mmol Diphosgen zugespritzt. Man lässt ca. 16h bei 70°C Rühren. Es entsteht eine orange Lösung. Dann destilliert man das Dioxan ab. Vorsicht! Während der Reaktion entsteht Phosgen!!

Das entstehende Isocyanat ist hydrolyseempfindlich und wird deshalb, ohne weitere Reinigung, direkt umgesetzt. Die Isocyanatbanden sind im IR-Spektrum bei 2260,44 cm^{-1} deutlich zu sehen. Auf diese Art wird aus alle Ammoniumchloriden in die entsprechenden Isocyanate (**29-35**) hergestellt und ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt.

6.3.8 Synthese der Semicarbazide 36-40

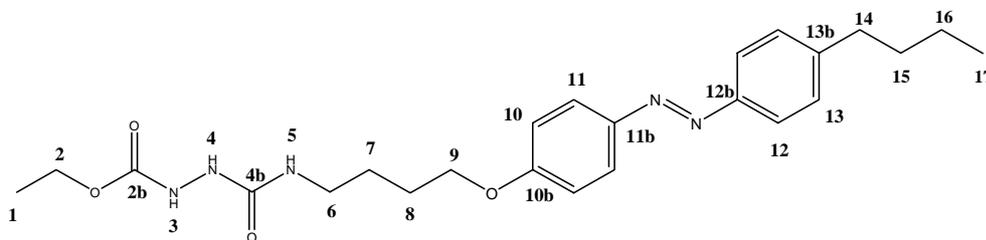
6.3.8.1 Synthese von 36

2 mmol des Isocyanats **29** werden in abs. Toluol gelöst und, unter Rühren, in eine Ethylcarbazat-Lösung (2,1 mmol Ethylcarbazat, 50 ml abs. Toluol) getropft. Anschließend kocht man 2h bei 120°C. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt als oranger Niederschlag aus. Gegebenenfalls muss die Reaktionslösung kalt gestellt werden.

Ausbeute: 77% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 63,01% C; 6,97% H, 14,21% N

Theorie: 63,28% C; 7,30% H, 15,37% N



6 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$: δ (ppm) = 0,90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **17**); 1,16 (t, 5H, $-\text{CH}_3$, **1, 8**);
1,30 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **7**); 1,6 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **16, 15**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **14**);
3,06 (q, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 4,8 (s, 4H, $-\text{CH}_2$, **2, 9**); 6,43 (s, 1H, $-\text{NH}$, **5**); 7,13 (d, 2H, CH, Ring **10**);
7,39 (t, 2H, CH, Ring **13**); 7,68 (s, 1H, NH, **4**); 7,8 (q, 4H, CH, Ring **11** und **12**);
8,75 (s, 1H, NH, **3**);

$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$: δ (ppm) = 13,87 ($-\text{CH}_3$, **1**); 14,65 ($-\text{CH}_3$, **17**);
21,85 ($-\text{CH}_2$, **16**); 26,02 ($-\text{CH}_2$, **8**); 26,53 ($-\text{CH}_2$, **7**); 33,03 ($-\text{CH}_2$, **15**); 34,75 ($-\text{CH}_2$, **14**);
40,48 ($-\text{CH}_2$, **16**); 60,45 ($-\text{CH}_2$, **2**); 67,89 ($-\text{CH}_2$, **9**); 114,39 (2C, Ring, **10**);
122,36 (2C, Ring, **12**); 124,50 (2C, Ring, **11**); 129,31 (2C, Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);
146,19 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 (C=O, **2b**); 158,41 (C=O, **4b**);
161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm^{-1}): 3322,69 (m), 3254,39 (m), 3155,49 (w), 3109,25 (w), 2956,82 (w),
2943,41(w), 2930,48 (m), 2872,82 (w), 2857,57(w), 1699,76 (s), 1640,58 (s), 1560,32 (s),
1497,62 (m), 1473,87 (m), 1465,81 (w), 1457,66(w), 1422, 23 (m), 1376,42 (m), 1340,80 (m),
1322,77 (m), 1297,21 (m), 1248,36 (m), 1224,21 (s), 1143,24 (m), 1073,03 (s), 1030,99(m),
845,25 (s)

6.3.8.2 Synthese der Semicarbazide (37-42)

5,67 mmol des entsprechenden Isocyanats (**30-35**) und 6 mmol Ethylcarbazat werden unter N_2 in abs. Toluol gelöst und bei 120°C über Nacht gekocht. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt als oranger Niederschlag aus. Gegebenenfalls muss die Reaktionslösung kalt gestellt werden. Das gelbe Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeuten zwischen 60-70% der Theorie

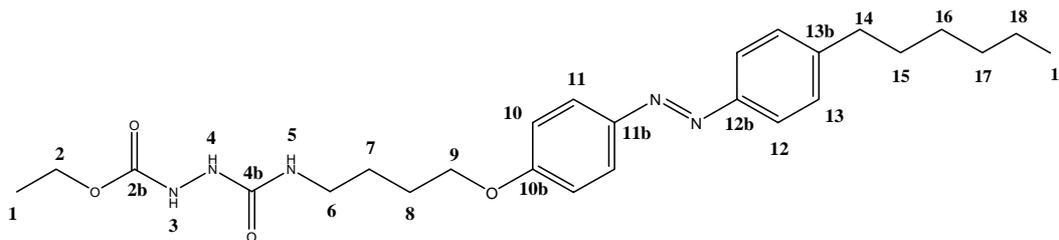
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Azosemicarbazid (37)

Ausbeute: 65% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 64,36% C; 7,69% H, 14,2% N

Theorie: 64,57% C; 7,71% H, 14,48% N



¹H-NMR in DMSO-d₆: δ (ppm) = 0,85 (t, 3H, -CH₃, **19**); 1,16 (m, 3H, -CH₂, **1**);
1,27 (m, 6H, -CH₂, **18, 17, 16**); 1,6 (m, 4H, -CH₂, **7, 15**); 1,73 (m, 2H, -CH₂, **8**);
2,65 (t, 2H, -CH₂, **14**); 3,1 (m, 2H, -CH₂, **6**); 4,0 (m, 4H, -CH₂, **9, 2**); 6,4(s,1H,-NH, **5**);
7,1 (d, 2H, CH, Ring **10**); 7,4 (d, 2H,-CH, Ring **13**); 7,68(s,1H,-NH, **4**);
7,74 (d, 2H,-CH, Ring **11**); 7,84 (d, 2H,-CH, Ring **12**); 8,7 (s,1H,-NH, **3**)

¹³C-NMR in DMSO-d₆: δ (ppm) = 14,02 (-CH₃, **1**); 14,63(-CH₃, **19**); 22,14 (-CH₂, **18**);
26,52 (-CH₂, **8,7**); 28,41 (-CH₂, **16**); 30,81 (-CH₂, **15**); 31,18 (-CH₂, **17**); 35,07 (-CH₂, **14**);
40,48 (-CH₂, **6**); 60,44 (-CH₂, **2**); 67,89 (-CH₂, **9**); 115,09 (2C, Ring, **10**);
122,35 (2C, Ring, **12**); 124,49 (2C, Ring, **11**); 129,28 (2C, Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);
146,20 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 (C=O, **2b**); 158,42 (C=O, **4b**);
161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm⁻¹): 3323,89 (m), 3296,44 (w), 3259,08 (m), 3154,59 (w), 3110,63 (w),
2955,10 (w), 2922,82 (m), 2853,44 (w), 1699,85 (s), 1640,92 (s), 1562,13 (s), 1498,10 (m),
1474,65 (m),1467,70 (m), 1422, 30 (m), 1377,87(m),1341,11(m), 1323,22 (m), 1297,22 (m),
1248,75 (m), 1224,01 (s), 1104,74 (m), 1073,38 (s), 1031,27 (m), 848,04 (s)

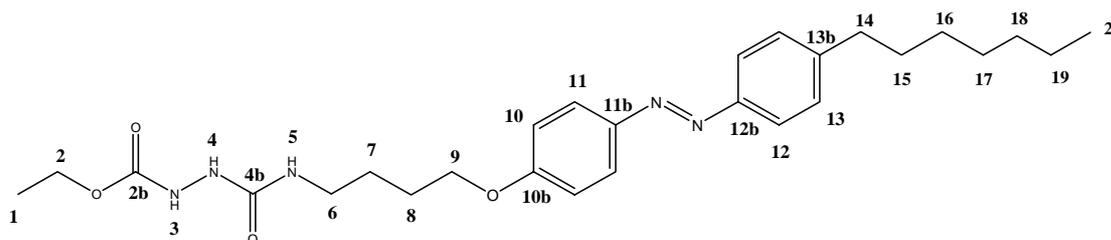
6 Experimenteller Teil

Azosemicarbazid (38)

Ausbeute: 63% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse. 64,84% C; 8,11% H; 13,82% N

Theorie: 65,15% C; 7,904% H; 14,079% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 : δ (ppm) = 0,83 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **20**); 1,16 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **1**);
1,22 (m, 8H, $-\text{CH}_2$, **19**, **18**, **17**, **16**,); 1,56 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **7**, **15**); 1,6 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **8**);
2,62 (s, 2H, $-\text{CH}_2$, **14**); 3,06 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 4,02 (m, 4H, $-\text{CH}_2$, **9**, **2**); 6,4(s,1H,-NH, **5**);
7,11 (d, 2H, CH, Ring **10**); 7,36 (d, 2H,-CH, Ring **13**); 7,66 (s,1H,-NH, **4**);
7,75 (d, 2H,-CH, Ring **11**); 7,82 (d, 2H,-CH, Ring **12**); 8,73 (s,1H,-NH, **3**)

$^{13}\text{C-NMR}$ in DMSO- d_6 : δ (ppm) = 14,04 ($-\text{CH}_3$, **1**); 14,64($-\text{CH}_3$, **20**);
22,18 ($-\text{CH}_2$, **19**); 26,02 ($-\text{CH}_2$, **8**); 26,53 ($-\text{CH}_2$, **7**); 28,63 ($-\text{CH}_2$, **16,17**); 30,88 ($-\text{CH}_2$, **15**);
31,34 ($-\text{CH}_2$, **18**); 35,07 ($-\text{CH}_2$, **14**); 40,48 ($-\text{CH}_2$, **6**); 60,44 ($-\text{CH}_2$, **2**); 67,9 ($-\text{CH}_2$, **9**);
115,13 (2C, Ring, **10**); 122,38 (2C, Ring, **12**); 124,50 (2C, Ring, **11**); 129,31 (2C; Ring, **13**);
145,8 (Ring, **13b**); 146,21 (Ring, **11b**); 150,40 (Ring, **12b**); 157,0 ($\text{C}=\text{O}$, **2b**);
158,43 ($\text{C}=\text{O}$, **4b**); 161,38 (Ring, **10b**);

IR-Daten (cm^{-1}): 3323,89 (m), 3296,44 (w), 3259,08 (m), 3154,59 (w), 3110,63 (w),
2955,10 (w), 2922,82 (m), 2853,44 (w), 1699,85 (s), 1640,92 (s), 1562,13 (s), 1498,10 (m),
1474,65 (m),1467,70 (m), 1422, 30 (m), 1377,87(m),1341,11(m), 1323,22 (m), 1297,22 (m),
1248,75 (m), 1224,01 (s), 1104,74 (m), 1073,38 (s), 1031,27 (m), 848,04 (s)

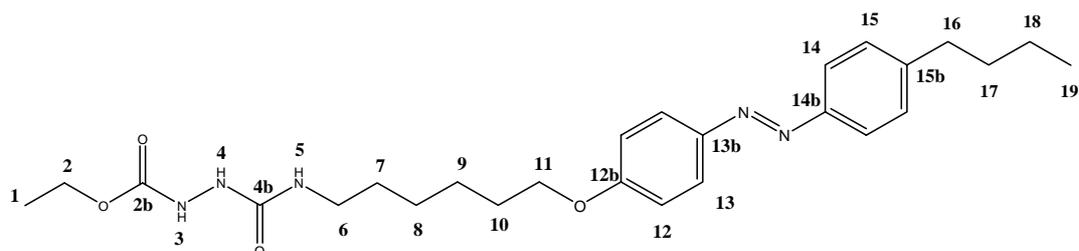
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Azosemicarbazid (39)

Ausbeute: 69% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 64,13% C; 7,47% H, 14,0% N

Theorie: 64,57% C; 7,71% H, 14,48% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **19**); 1,26 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **1**);
1,4 (m, 10H, $-\text{CH}_2$, **18, 17, 9, 8, 7**); 1,8 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **16**);
3,2 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **11**); 4,2 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **2**); 6,5 (s, 1H, $-\text{NH}$, **5**);
6,9 (d, 4H, CH, Ring **12**); 7,2 (d, 2H, $-\text{CH}$, Ring **15**); 7,8 (q, 2H, $-\text{CH}$, Ring **13, 14**);

$^{13}\text{C-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 14,02 ($-\text{CH}_3$, **1**); 14,63 ($-\text{CH}_3$, **19**);
22,14 ($-\text{CH}_2$, **18**); 26,52 ($-\text{CH}_2$, **8,7**); 28,41 ($-\text{CH}_2$, **16**); 30,81 ($-\text{CH}_2$, **15**); 31,18 ($-\text{CH}_2$, **17**);
35,07 ($-\text{CH}_2$, **14**); 40,48 ($-\text{CH}_2$, **6**); 60,44 ($-\text{CH}_2$, **2**); 67,89 ($-\text{CH}_2$, **9**); 115,09 (2C, Ring, **10**);
122,35 (2C, Ring, **12**); 124,49 (2C, Ring, **11**); 129,28 (2C, Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);
146,20 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 ($\text{C}=\text{O}$, **2b**); 158,42 ($\text{C}=\text{O}$, **4b**);
161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm^{-1}): 3322,69 (m), 3238,06 (m), 3107,67 (w), 2934,44 (m), 2855,30 (m),
1698,21 (s), 1640,35 (s), 1562,75 (s), 1500,17 (m), 1478,25 (m), 1467,18 (w), 1421,68 (m),
1376,96 (m), 1340,80 (m), 1336,26 (m), 1297,77 (m), 1271,73 (m), 1248,97 (s), 1143,56 (m),
1071,33 (s), 845,25 (s)

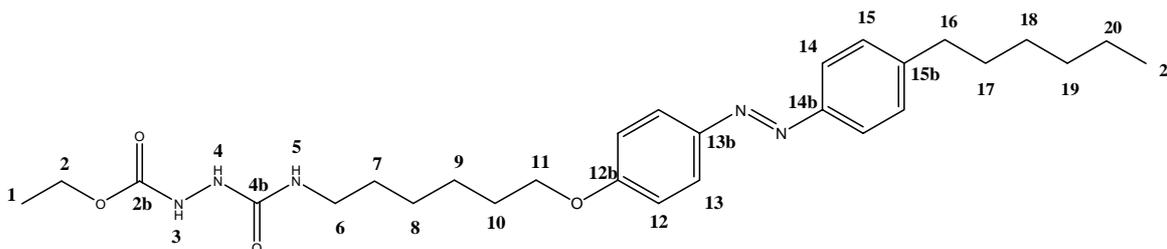
6 Experimenteller Teil

Azosemicarbazid (40)

Ausbeute: 70% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 64,71% C; 7,8% H, 13,2% N

Theorie: 65,73% C; 8,08% H, 13,69% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **19**); 1,26 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **1**);
1,4 (m, 10H, $-\text{CH}_2$, **18, 17, 9, 8, 7**); 1,8 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **10**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **16**);
3,2 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **6**); 4,0 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **11**); 4,2 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **2**); 6,5 (s, 1H, $-\text{NH}$, **5**);
6,9 (d, 4H, CH, Ring **12**); 7,2 (d, 2H, $-\text{CH}$, Ring **15**); 7,8 (q, 2H, $-\text{CH}$, Ring **13, 14**);

$^{13}\text{C-NMR}$ in DMSO-d_6 : δ (ppm) = 14,02 ($-\text{CH}_3$, **1**); 14,63 ($-\text{CH}_3$, **19**); 22,14 ($-\text{CH}_2$, **18**);
26,52 ($-\text{CH}_2$, **8,7**); 28,41 ($-\text{CH}_2$, **16**); 30,81 ($-\text{CH}_2$, **15**); 31,18 ($-\text{CH}_2$, **17**); 35,07 ($-\text{CH}_2$, **14**);
40,48 ($-\text{CH}_2$, **6**); 60,44 ($-\text{CH}_2$, **2**); 67,89 ($-\text{CH}_2$, **9**); 115,09 (2C, Ring, **10**);
122,35 (2C, Ring, **12**); 124,49 (2C, Ring, **11**); 129,28 (2C; Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);
146,20 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 ($\text{C}=\text{O}$, **2b**); 158,42 ($\text{C}=\text{O}$, **4b**);
161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm^{-1}): 3322,69 (m), 3238,06 (m), 3107,67 (w), 2934,44 (m), 2855,30 (m),
1698,21 (s), 1640,35 (s), 1562,75 (s), 1500,17 (m), 1478,25 (m), 1467,18 (w), 1421,68 (m),
1376,96 (m), 1340,80 (m), 1336,26 (m), 1297,77 (m), 1271,73 (m), 1248,97 (s), 1143,56 (m),
1071,33 (s), 845,25 (s)

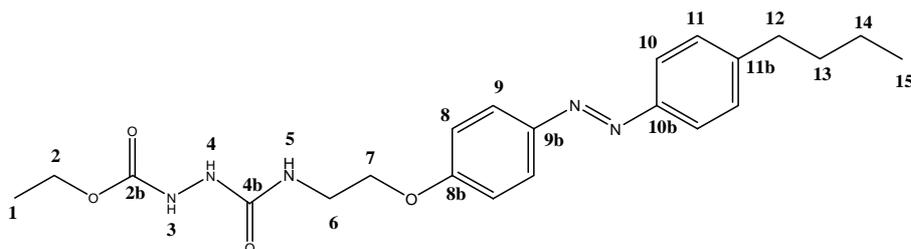
6. Synthese von Azosemicarbaziden

Azosemicarbazid (41)

Ausbeute: 60% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 60,77% C; 7,80% H, 15,36% N

Theorie: 61,81% C; 6,84% H, 16,38% N



$^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 : δ (ppm) = 0,84 (t, 3H, -CH₃, **17**);

1,2 (m, 9H, -CH₂ und -CH₃, **1,14,15,16**); 1,59 (m, 2H, -CH₂, **13**); 2,66 (t, 2H, -CH₂, **12**);

3,9-4,16 (t, 6H, -CH₂, **6,7,2**); 7,2 (d, 2H, -CH, Ring **8**); 7,4 (d, 2H, -CH, Ring **11**);

7,9 (q, 2H, -CH, Ring **9,10**); 8,7 (s, 1H, -NH, **3**)

$^{13}\text{C-NMR}$ in DMSO- d_6 : δ (ppm) = 14,02 (-CH₃, **1**); 14,63 (-CH₃, **19**);

22,14 (-CH₂, **18**); 26,52 (-CH₂, **8,7**); 28,41 (-CH₂, **16**); 30,81 (-CH₂, **15**); 31,18 (-CH₂, **17**);

35,07 (-CH₂, **14**); 40,48 (-CH₂, **6**); 60,44 (-CH₂, **2**); 67,89 (-CH₂, **9**); 115,09 (2C, Ring, **10**);

122,35 (2C, Ring, **12**); 124,49 (2C, Ring, **11**); 129,28 (2C, Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);

146,20 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 (C=O, **2b**); 158,42 (C=O, **4b**);

161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm⁻¹): 3322,7 (m), 3238,06 (m), 3108,67 (w), 2934,44 (m), 2855,6 (m), 1698,21

(s), 1640,65 (s), 1562,75 (s), 1500,17 (m), 1478,25 (m), 1467,28 (w), 1421,68 (m), 1376,96

(m), 1340,83 (m), 1336,26 (m), 1297,77 (m), 1271,74 (m), 1248,97 (s), 1143,56 (m), 1071,53

(s), 845,27 (s)

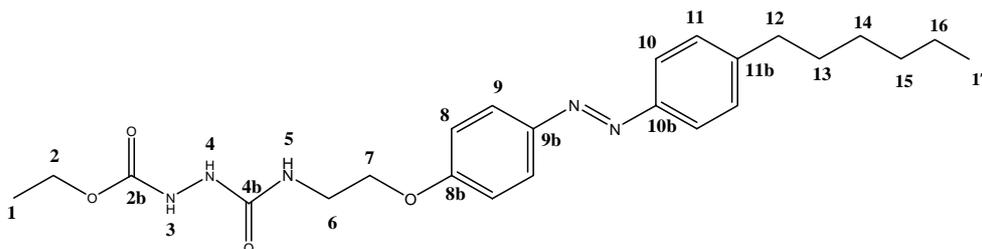
6 Experimenteller Teil

Azosemicarbazid (42)

Ausbeute: 55% der Theorie, gelbes Pulver

Elementaranalyse: 63,0% C; 6,84% H, 14,77% N

Theorie: 63,28% C; 7,30% H, 15,37% N



$^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$: δ (ppm) = 0,84 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, **17**);

1,2 (m, 9H, $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$, **1,14,15,16**); 1,59 (m, 2H, $-\text{CH}_2$, **13**); 2,66 (t, 2H, $-\text{CH}_2$, **12**);

3,9-4,16 (t, 6H, $-\text{CH}_2$, **6,7,2**); 7,2 (d, 2H, $-\text{CH}$, Ring **8**); 7,4 (d, 2H, $-\text{CH}$, Ring **11**);

7,9 (q, 2H, $-\text{CH}$, Ring **9,10**); 8,7 (s, 1H, $-\text{NH}$, **3**)

$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$: δ (ppm) = 14,02 ($-\text{CH}_3$, **1**); 14,63 ($-\text{CH}_3$, **19**); 22,14 ($-\text{CH}_2$, **18**);

26,52 ($-\text{CH}_2$, **8,7**); 28,41 ($-\text{CH}_2$, **16**); 30,81 ($-\text{CH}_2$, **15**); 31,18 ($-\text{CH}_2$, **17**); 35,07 ($-\text{CH}_2$, **14**);

40,48 ($-\text{CH}_2$, **6**); 60,44 ($-\text{CH}_2$, **2**); 67,89 ($-\text{CH}_2$, **9**); 115,09 (2C, Ring, **10**);

122,35 (2C, Ring, **12**); 124,49 (2C, Ring, **11**); 129,28 (2C; Ring, **13**); 145,77 (Ring, **13b**);

146,20 (Ring, **11b**); 150,38 (Ring, **12b**); 157,0 ($\text{C}=\text{O}$, **2b**); 158,42 ($\text{C}=\text{O}$, **4b**);

161,36 (Ring, **10b**);

IR-Daten ν (cm^{-1}): 3322,65 (m), 3238,06 (m), 3108,87 (w), 2934,44 (m), 2855,67 (m),

1698,21 (s), 1640,65 (s), 1562,76 (s), 1500,17 (m), 1478,25 (m), 1467,28 (w), 1421,68 (m),

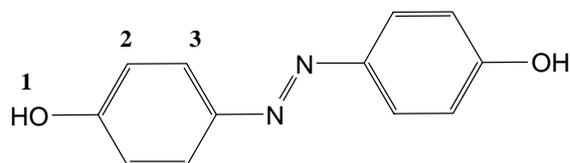
1376,96 (m), 1341,2 (m), 1336,26 (m), 1297,77 (m), 1271,74 (m), 1249,0 (s), 1143,56 (m),

1072,1 (s), 845,27 (s)

6.4 Synthese von Dihydroxyazobenzol

In einem 2 L Becherglas werden 400 g (7,2 mol) KOH in 210 ml H₂O gelöst. Man gibt 80 g (0,6 mol) p-Nitrophenol portionsweise unter heftigen Rühren (KPG-Rührer mit Metallschraube) zu. Es wird langsam auf 150°C erhitzt. Diese Temperatur wird gehalten, bis das Wasser verdampft. Es entsteht eine gelb-rote homogene Masse. Nun wird langsam weiter auf 180-195°C hochgeheizt. Dabei ist die Temperatur ständig zu kontrollieren. Eine spontane Erwärmung um mehrere Grad deutet auf ein Durchgehen der Reaktion hin, worauf das Reaktionsgefäß von der Heizplatte zu nehmen ist. Es muss 3 Stunden bei 180-195°C gerührt werden, wobei die Mischung die Farbe von Gelb über Rot zu tief Lila wechselt. anschließend wird die heiße Masse in 3 L H₂O gegossen und mit ca. 600ml konz. HCL sauer gestellt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Über eine Soxhletapparatur wird der Feststoff mit 700 ml 5 Tage lang extrahiert und anschließend der Ether einrotiert. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück der mittels Säulenchromatographie mit PE:EE = 1:2 als Laufmittel gereinigt. Die erste gelbe Fraktion ist das Produkt.

Ausbeute: 50% der Theorie, gelbbraune Kristalle



¹H-NMR in DMSO-d₆: δ (ppm) = 6,9 (d, 4 H, -CH₃, **2**); 7,7 (d, 9H, -CH₂ und -CH₃, **3**);

10 (s, 2H, -CH₂,**1**);

6.5 Daten der Kristallstrukturanalyse

Tabelle 6.1: Daten der Kristallstrukturanalyse von Oktylsemicarbazid 1.

Kristalldaten

Summenformel	$C_{12}H_{25}N_3O_3$	
Molgewicht	$259,35 \text{ g mol}^{-1}$	
Absorption	$\mu = 0,66 \text{ mm}^{-1}$	
Transmission	$T_{\min} = 0,79; T_{\max} = 0,99$	
Kristallgröße	$0,032 \times 0,384 \times 0,512 \text{ mm}^3$	farblose Plättchen
Raumgruppe	P na ₂ ₁ (monoklin)	
Gitterkonstanten (berechnet aus 25 Reflexen mit $40^\circ < \theta < 50^\circ$)	$a = 36,062(2) \text{ \AA}$ $b = 9,1053(3) \text{ \AA}$ $c = 4,6794(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 102,16(2)^\circ$ $\beta = 102,68(3)^\circ$ $\gamma = 91,02(2)^\circ$
Volumen	$V = 1536,5(1) \text{ \AA}^3$ $z = 4$	$F(000) = 568$
Temperatur	-80°C	
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1,121 \text{ g cm}^{-3}$	

Datensammlung

Diffraktometer	Trubo Cad4
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Scan-Typ	$\omega/2\theta$
Scan-Breite	$0,8^\circ + 0,14 \cdot \tan(\theta)$
Meßbereich	$1,5^\circ \leq \theta \leq 74^\circ$ $0 \leq h \leq 45, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 5$
Reflexzahl: gemessen	3454
unabhängige	3126 ($R_{\text{int}} = 0,0446$)
beobachtete	$2620 (F / \sigma(F) > 4,0)$

Daten, Strukturlösung und Verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsabfall um ca. 3% mit
-------------	--

6.4 Daten der Kristallstrukturanalyse

kubischen Spline angeglichen.

Lösung Programm: SIR-92(Direkte Methoden)

Verfeinert Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 182 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0754*P)^2]$
wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$
Wasserstoffatome an Stickstoffatomen aus Differenzfouriersystem gefunden und reitend isotrop verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.

Diskrepanzfaktor $wR2 = 0,1378$ ($R=0,0487$ für beobachtete Reflexe, $0,0628$ für alle Reflexe)

Fitgüte $S = 1,026$

Maximale Änderung der Parameter $0.000 * \text{e.s.d}$

Maximale Peakhöhe in diff. $0,25, -0,13 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Fouriersynthese

Wasserstoffbrücken

Gruppe D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	Winkel (DHA)
N9H9...O18	0,858	2,141	2,2954	158,2°
N11H11...O14	0,821	2,628	3,362	149,5°
N12H12...O17	0,904	1,910	2,801	168,8°

Tabelle 6.2: Daten der Kristallstrukturanalyse von **19**

Kristalldaten

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3$	
Molgewicht	$511,64 \text{ g mol}^{-1}$	
Absorption	$\mu = 0,62 \text{ mm}^{-1}$	Korrektur mit Psi-scans
Transmission	$T_{\text{min}} = 0,79; T_{\text{max}} = 0,99$	
Kristallgröße	$0,032 \times 0,064 \times 0,512 \text{ mm}^3$	gelbe Nadeln
Raumgruppe	P-1 (triklin)	
Gitterkonstanten (berechnet aus 25 Reflexen mit $15 < \theta < 29^\circ$)	$a = 8,170(3) \text{ \AA}$ $b = 10,159(3) \text{ \AA}$ $c = 17,569(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 102,16(2)^\circ$ $\beta = 102,68(3)^\circ$ $\gamma = 91,02(2)^\circ$
Volumen	$V = 1387,4(8) \text{ \AA}^3$	

6 Experimenteller Teil

	$z = 2$	$F(000) = 548$
Temperatur	-80°C	
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1,225\text{gcm}^{-3}$	

Datensammlung

Diffraktometer	Trubo Cad4
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	$\omega/2\theta$
Scan-Breite	$0,9^{\circ} + 0,15 \cdot \tan(\theta)$
Meßbereich	$1,5^{\circ} \leq \theta \leq 74^{\circ}$
Reflexzahl: gemessen	6037
unabhängige	5621 ($R_{\text{int}} = 0,1216$)
beobachtete	2919 ($ F /\sigma(F) > 4,0$)

Daten, Strukturlösung und Verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsabfall um ca. 3% mit kubischen Spline angeglichen.
Lösung	Programm: SIR-92(Direkte Methoden)
Verfeinert	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 343 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1366 \cdot P)^2]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0,2744$ ($R = 0,0893$ für beobachtete Reflexe, $0,1681$ für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1,010$
Maximale Änderung der Parameter	0.000 * e.s.d
Maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	$-0,47, 0,37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

6.4 Daten der Kristallstrukturanalyse

Tabelle 6.3: Daten der Kristallstrukturanalyse von Carbamidsäureester **5**.

Kristalldaten

Summenformel	$C_{21}H_{43}NO_2$	
Molgewicht	341,6	
Absorption	$\mu = 0,62\text{mm}^{-1}$	Korrektur mit Psi-scans
Transmission		
Kristallgröße	0.1 x 0.2 x 0.3 mm	farblose platte
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten (berechnet aus 25 Reflexen mit $5^\circ < \theta < 26^\circ$)	$a = 5,012(2) \text{ \AA}$ $b = 5,427(14) \text{ \AA}$ $c = 42,08(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 88,6(2)^\circ$ $\beta = 68,5(1)^\circ$ $\gamma = 88,3(1)^\circ$
Volumen	$V = 1082(4) \text{ \AA}^3$	
	$z = 2$	$F(000) = 384$
Temperatur	-80°C	
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1,048 \text{ gcm}^{-3}$	

Datensammlung

Diffraktometer	Trubo Cad4
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	$\omega/2\theta$
Scan-Breite	$0,9^\circ + 0,15 \cdot \tan(\theta)$
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 74^\circ$
Reflexzahl: gemessen	4853
unabhängige	4350 ($R_{\text{int}} = 0,0454$)
beobachtete	1641 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)

Daten Strukturlösung und Verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur. Intensitätsschwankungen um ca. 5% mit kubischen Spline korrigiert.
Lösung	Programm: SIR-92(Direkte Methoden)

6 Experimenteller Teil

Verfeinert	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 217 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,2239*P)^2 + 4,88*P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2*F_c^2)/3$ Wasserstoffatome geometrisch eingefügt (NH gefunden) und reitend verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0,555$ ($R=0,1558$ für beobachtete Reflexe, $0,3124$ für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1,010$
Maximale Änderung der Parameter	$0,001 * \text{e.s.d}$
Maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	$0,36, -0,37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Gruppe D-H□A	D-H [Å]	H□A [Å]	D□A [Å]	Winkel (DHA)
N16H16□O15	1,14	1,96	2,98	158,2°

Tabelle 6.4: Daten der Kristallstrukturanalyse von Dihydroxyazobenzol **43**.

Kristalldaten

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	
Molgewicht	$232,24 \text{ g mol}^{-1}$	
Absorption	$\mu = 0,85 \text{ mm}^{-1}$	Korrektur mit Psi-scans
Transmission	$T_{\text{min}} = 0,85; T_{\text{max}} = 0,99$	
Kristallgröße	$0,128 \times 0,192 \times 0,608 \text{ mm}^3$	gelber Block
Raumgruppe	P-1 (triklin)	
Gitterkonstanten (berechnet aus 25 Reflexen mit $15 < \theta < 29^\circ$)	$a = 6,260(4) \text{ \AA}$ $b = 7,841(3) \text{ \AA}$ $c = 12,191(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 81,70(3)^\circ$ $\beta = 92,26(2)^\circ$ $\gamma = 71,62(5)^\circ$
Volumen	$V = 552,4(5) \text{ \AA}^3$	
	$z = 2$	$F(000) = 244$
Temperatur	-80°C	
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1,396 \text{ g cm}^{-3}$	

Datensammlung

Diffraktometer	Turbo Cad4
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	$\omega/2\theta$
Scan-Breite	$0,9^\circ + 0,15 * \tan(\theta)$

6.4 Daten der Kristallstrukturanalyse

Meßbereich	$1,5^\circ \leq \theta \leq 74^\circ$
Reflexzahl: gemessen	4064
unabhängige	3567 ($R_{\text{int}} = 0,0578$)
beobachtete	2866 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)

Wasserstoffbrücken

Gruppe D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	Winkel (DHA)
O15-H15...O1W	1,04	1,58	2,589	163,4
O15-H15B...O1W	0,87	1,83	2,589	
O16-H16...O15	0,81	1,88	2,682	
O1W-H1W...N7	0,95	1,98	2,869	
O1W-H2W...N16	0,83	1,99	2,808	

7 Referenzen

- ¹ L. Pauling, *Cornell University Press, Ithaca, NY*, 1960, **449**.
- ² G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *W.H. Freeman and Co. , San Fransico*, 1960.
- ³ K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1236.
- ⁴ J. P. Forster and F. J. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211.
- ⁵ A. E. Reed and R. B. Weinstock, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735.
- ⁶ P. Nuhn, *S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart*, 1990, **2.Aufl.**
- ⁷ H. Beyer and W. Walter, *S. Hirzel Verlag, Stuttgart*, 1988, **21. Aufl.**
- ⁸ K. Peter and C. Vollhardt, *VCH Weinheim*, 1990, **1. Korr. Nachdr. d.1.Aufl.**
- ⁹ J. D. Watson, *Norton Critical Edition*, 1980.
- ¹⁰ M. C. Etter, *Israel J.Chem.*, 1985, **25**, 312.
- ¹¹ M. C. Etter and G. M. Frankenbach, *Chem. Mat.*, 1989, **10**.
- ¹² G. M. Frankenbach, D. B. Britton, and M. C. Etter, *Acta Cryst.*, 1991, **47**, 553.
- ¹³ G. M. Frankenbach and M. C. Etter, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 272.
- ¹⁴ D. J. Abdallah and R. G. Weiss, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, **11**, 209.
- ¹⁵ D. J. Abdallah and R. G. Weiss, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 1237.
- ¹⁶ J. v. Esch and B. L. Feringa, *Angewandte Chemie*, 2000, **112**, 2351.
- ¹⁷ R. E. Melendez, A. J. Carr, B. R. Linton, and A. D. Hamilton, in 'Structure and Bonding', ed. M. Fujita, Berlin Heidelberg, 2000.
- ¹⁸ P. Terech and R. G. Weiss, *Chemical Reviews*, 1997, **97**, 3133.
- ¹⁹ in 'Römp Chemie Lexikon, A-Z', Stuttgart/New York, 1989.
- ²⁰ K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, and S. Shinkai, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 6664.
- ²¹ K. t. Nijenhuis, *Advances in Polymer Science*, 1997, **130**.
- ²² T. Tachibana, T. Mori, and K. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 1714.
- ²³ T. Brotin, R. Ultermöhlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent, and J. P. Desvergne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 416.
- ²⁴ K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, and H. Shirai, *Chemistry Letters*, 1996, 885.
- ²⁵ L. D. Lu and R. G. Weiss, *Chemical Communications*, 1996, 2029.
- ²⁶ L. D. Lu and R. G. Weiss, *Langmuir*, 1995, **11**, 3630.
- ²⁷ K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, and H. Shirai, *Angewante Chemie*, 1996, **108**, 2086.
- ²⁸ F. Reinitzer, *Monatsh. Chemie*, 1888, **9**, 421.
- ²⁹ O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.
- ³⁰ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 211.
- ³¹ G. Friedel, *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273.
- ³² D. Demus and L. Richter, 'Textures of Liquid Crystals', Verlag Chemie, Weinheim and New York 1978.
- ³³ D. Demus, 'Phase Types, Structures and Chemistry of Liquid Crystals', Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1994.
- ³⁴ K. Skarp and M. A. Handschy, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1988, **165**, 439.
- ³⁵ D.-K. Yang, L.-C. Chien, and J. W. Doane, *Applied Physical Letters*, 1992, **60**, 3102.

7 Referenzen

- 36 R. A. M. Hikmet, *Journal of Applied Physics*, 1990, **68**, 4406.
- 37 E. Gebhard and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 902 and 911.
- 38 R. Zentel, *Angewandte Chemie Advanced Materials*, 1989, **101**, 1437.
- 39 R. H. C. Janssen, V. Stumpflen, M. C. W. van Boxtel, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer,
T. A. Tervoort, and P. Smith, *Macromolecular Symposia*, 2000, **154**, 117.
- 40 N. Mizoshita, K. Hanabusa, and T. Kato, *Advanced Functional Materials*, 2003, **13**, 313.
- 41 T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kanie, *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, **22**,
797.
- 42 N. Mizoshita, K. Hanabusa, and T. Kato, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 392.
- 43 M. Oya, S. Machida, K. Horie, T. Kato, and K. Hanabusa, *Polymers for Advanced
Technologies*, 2000, **11**, 456.
- 44 C. Tolksdorf and R. Zentel, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1307.
- 45 Y. Zhao and L. Guan, *Liquid Crystals*, 2003, **30**, 81.
- 46 Y. Zhao and N. Paiement, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1891.
- 47 B. L. Feringa, 'Molecular Switches', Wiley-VCH, Darmstadt 2001.
- 48 G. S. Hartley, *Nature*, 1937, **140**, 281.
- 49 J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1**, 481.
- 50 M. B. Robin and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 580.
- 51 D. Schulte-Frohlinde, *Justus Ann. Chem.*, 1958, **612**, 138.
- 52 A. Albin, E. Fasani, and S. Pietra, *J. Chem. Soc.*, 1983, **2**, 1021.
- 53 C. Tolksdorf, 'Ferroelektrische Netzwerksynthese und ihre Charakterisierung'
Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2001.
- 54 R. Stannarius, H. Schüring, C. Tolksdorf, and R. Zentel, *Macromolecules*, 2001, **34**, 3962.
- 55 M. Brehmer and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, **16**, 659.
- 56 M. Brehmer, R. Zentel, F. Gießelmann, R. Germer, and P. Zugenmaier, *Liq. Cryst.*, 1996,
21, 589.
- 57 R. Zentel and M. Brehner, *Chemtech.*, 1995, **25**, 41.
- 58 T. Kato, G. Kondo, and K. Hanabusa, *Chemistry Letters*, 1998, 193.
- 59 J. van Esch, F. Schoonbeek, M. de Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, and B.
L. Feringa, *Chemistry-A European Journal*, 1999, **5**, 937.
- 60 M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto, and T. Kato, *Advanced Materials*,
2003, **15**, 1335.
- 61 K. Murata, M. Aoki, and S. Shinkai, *Chemistry Letters*, 1992, 739.
- 62 Y. Zhao and X. Tong, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 1431.
- 63 B. L. Feringa, W. F. Jager, and B. d. Lange, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 8267.
- 64 T. Geiger, 'Supramolekulare thermoreversible Wasserstoffbrückensysteme in
funktionalisierten unpolaren Polyolefinen und niedermolekularen Gelen', *Dissertation,
Johannes Gutenberg-Universität, Mainz*, 1998.
- 65 P. Deindörfer, 'Synthese und Charakterisierung photoschaltbarer Gelbildner',
Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2002.
- 66 H. Mauser, *Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf*, 1974, S.305.
- 67 H. Poths and R. Zentel, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 749.
- 68 K. Skrap and G. Andersson, *Ferroelectrics Letters*, 1986, **6**, 67.
- 69 J. J. Li, R. Stannarius, C. Tolksdorf, and R. Zentel, *Physical Chemistry Chemical Physics*,
2003, **5**, 916.
- 70 F. M. Gouda, in 'Dielectric relaxation spectroscopy of chiral smectic liquid crystals',
Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden, 1992.

8 Publikationen und Vorträge

1. P. Deindörfer, T. Geiger, D. Schollmeyer, J. H. Ye, and R. Zentel, „Semicarbazides as gel forming agents for common solvents and liquid crystals“ *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 351.
2. Pia Deindörfer, Alexey Eremin, Ralf Stannarius, Riju Davis, Rudolf Zentel, „Gelation of smectic liquid crystal phases with photosensitive gel forming agents“, *Soft Matter*, (im Druck)
3. P. Deindörfer, T. Geiger, R. Zentel, A. Jeremin, R. Stannarius, „Organic gel-forming agents and liquid crystalline phases“ LC-Arbeitstagung, 16-18.03.05 Paderborn
