

**Photochrome Polyisocyanate –  
helikale Polymere  
für die  
optische Datenspeicherung**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt

von

**Sabine Mayer**

aus Ludwigshafen

Wuppertal 2000

Die praktischen Tätigkeiten dieser Arbeit wurden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rudolf Zentel in der Zeit von August 1996 bis Juli 1998 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und in der Zeit von August 1998 bis August 2000 am Institut für Materialwissenschaften (Fachbereich Chemie) der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal durchgeführt.

- |               |                        |
|---------------|------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. R. Zentel    |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. H. Altenbach |

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1 Optische Datenspeicherung .....	1
1.2 Polyisocyanate .....	3
1.2.1 Struktur.....	3
1.2.2 Polyisocyanate mit chiralen Seitengruppen.....	5
1.2.3 Photochrome chirale Polyisocyanate.....	7
1.3 Photochemie der Azobenzole .....	9
1.4 Optische Aktivität.....	13
1.4.1 Linear, circular und elliptisch polarisiertes Licht .....	13
1.4.2 Chiroptische Untersuchungsmethoden.....	17
1.4.3 Circular dichroismus chiraler Polyalkylisocyanate.....	21
<b>2. ZIELSETZUNG .....</b>	<b>22</b>
<b>3. SYNTHESE DER ISOCYANAT-MONOMERE .....</b>	<b>24</b>
3.1 Synthese von Hexylisocyanat .....	25
3.2 Synthese von (S)-2-(2-methoxy-5-phenylazophenyl)-propylisocyanat .....	26
3.3 Synthese von 2-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-ethylisocyanat.....	30
<b>4. SYNTHESE DER POLYMERE .....</b>	<b>33</b>
4.1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten .....	33
4.2 Darstellung der Copolymere.....	36
4.3 Charakterisierung der Copolymere .....	37
<b>5. PHOTOCHEMISCHE ISOMERISIERUNG.....</b>	<b>40</b>
5.1 Bestrahlung.....	40
5.2 Circular dichroismus im Bereich der Hauptkette .....	42
5.2.1 CD Spektroskopie an den Polymeren <i>P1</i> .....	43
5.2.2 CD Spektroskopie an den Polymeren <i>P2</i> .....	46
5.3 Reversibilität.....	48
5.4 Circular dichroismus im Bereich der Seitenkette.....	49

<b>6.</b>	<b>THERMISCHE RÜCKISOMERISIERUNG .....</b>	<b>52</b>
<b>7.</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN IN DER FESTEN POLYMERMATRIX .....</b>	<b>60</b>
7.1	Einführung.....	60
7.2	Oxetane.....	62
7.3	Methylmethacrylat .....	66
7.4	Spektroskopische Untersuchung der Filme .....	67
<b>8.</b>	<b>TEMPERATURABHÄNGIGE UNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>71</b>
8.1	Temperaturabhängigkeit des Circular dichroismus .....	71
8.2	Aggregatbildung .....	72
<b>9.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>80</b>
9.1	Verwendete Geräte .....	80
9.2	Lichtquellen .....	81
9.3	Photoinitiatoren .....	82
9.4	Synthese des Monomers Hexylisocyanat <u>1</u> .....	83
9.5	Synthese des Monomers (S)-2-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)- propylisocyanat <u>2</u> .....	84
9.5.1	(S)-3-Methyl-1-Indanon <u>6</u> .....	84
9.5.2	(S)-4-Methyl-2-Chromanon <u>7</u> .....	85
9.5.3	(S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure <u>9</u> .....	86
9.5.4	(S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester <u>10</u> .....	87
9.5.5	(S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester <u>11</u> .....	88
9.5.6	(S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure <u>12</u> .....	89
9.5.7	(S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäurechlorid <u>13</u> .....	90
9.5.8	(S)-2-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-propylisocyanat <u>2</u> .....	90
9.6	Synthese des Monomers 2-(1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4- phenylazo-2-phenyl)ethylisocyanat <u>3</u> .....	92
9.6.1	(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentansäure <u>15</u> .....	92
9.6.2	(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanol <u>16</u> .....	93
9.6.3	3-(1-Hydroxy-4-phenylazo)-2-phenyl-propansäure <u>19</u> .....	94
9.6.4	3-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäure <u>24</u> ..	95
9.6.5	2-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenylethylisocyanat <u>3</u> ..	97
9.7	Synthese der Polymere .....	99

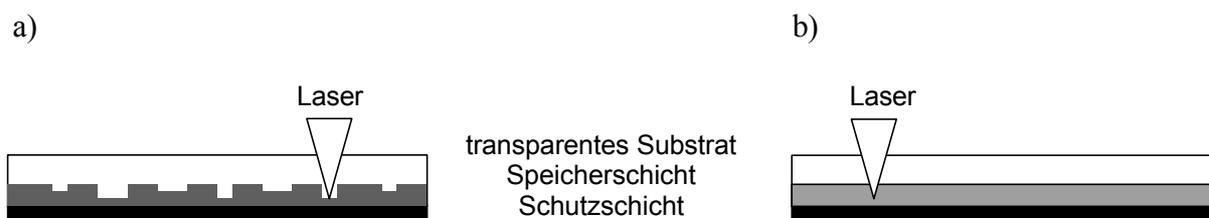
9.8	Synthese der Oxetan-Monomere .....	101
9.8.1	3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan <u>26</u> .....	101
9.8.2	3-Ethyl-3-benzyloxymethyl-oxetan <u>28</u> .....	101
9.8.3	3,3'-(1,4-Xylenyl-bis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan)) <u>29</u> .....	102
9.8.4	1,6-Hexyl-bis-((3-oxymethylen-)-(3-ethyloxetan)) <u>30</u> .....	103
9.9	Photoisomerisierung der Farbstoffseitenketten .....	104
9.10	Temperaturabhängige CD-Spektroskopie .....	105
9.11	Materialien .....	105
<b>10.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>106</b>
<b>11.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>109</b>

## 1. Einleitung

### 1.1 Optische Datenspeicherung<sup>[1]</sup>

In der Informationsgesellschaft nimmt die übertragene Datenmenge und damit auch die Bedeutung der Datenspeicherung stetig zu. Gegenüber den zunächst verwendeten magnetischen Speichersystemen (Diskette, Festplatte, etc.) haben optische die Vorteile des Schreibens mit Abstand vom Medium und damit der geringeren Störanfälligkeit und eine hohe erreichbare Datendichte.

Weite Verbreitung finden inzwischen optische Speichermedien, bei denen irreversibel Löcher in der speichernden Schicht erzeugt wurden und die so geschriebene Information mit einem Laser ausgelesen wird (Abb. 1-1a). Die Löcher wurden durch Pressen (CD-ROM) oder durch Brennen einer farbstoffhaltigen Schicht (CD-R) erzeugt. Ziel der Entwicklung optischer Speichermedien ist jedoch der reversible Datenspeicher, bei dem durch Laserlicht einer Wellenlänge die Information durch reversible Veränderung der optischen Eigenschaften der Speicherschicht geschrieben wird, und diese dann mit Laserlicht einer anderen Wellenlänge ausgelesen werden kann (Abb. 1-1b). Eine hohe Datendichte, theoretisch bis zur Speicherung auf molekularer Ebene, wird dabei angestrebt.



**Abb. 1-1** Aufbau eines optischen Datenspeichers

Die Entwicklung neuer Speichermedien ist aufgeteilt auf die Entwicklung des Datenspeichers, die von den Herstellern der zugehörigen Lesegeräte durchgeführt wird (Sony, IBM), und die Entwicklung der zugrundeliegenden Materialien. In der binären Logik des Computers ist prinzipiell jedes Material, das zwei stabile, unterscheidbare Zustände besitzt, die durch eine externe Quelle reversibel ineinander überführt werden können, als Speicherelement geeignet. Bei photochromen Molekülen wird der reversible Wechsel zwischen den zwei Zuständen photochemisch ausgelöst und durch ihre unterschiedlichen Absorptionsspektren detektiert.

---

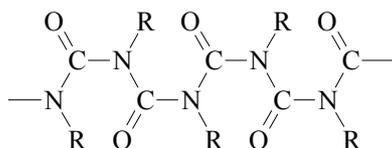
Neben dieser grundlegenden Eigenschaft muß ein photochromes Material weitere wichtige Anforderungen erfüllen, um als molekularer Schalter geeignet zu sein:

- Der Schaltprozeß sollte ermüdungsfrei durchführbar sein, d.h. auch nach vielen Schaltzyklen sollte kein thermischer oder photochemischer Abbau zu Nebenprodukten auftreten.
- Beide Zustände sollten einfach detektierbar sein.
- Eine Lese-Methode, die die geschriebenen Daten nicht beeinflusst, sollte zu Verfügung stehen.
- Eine hohe Quantenausbeute und schnelle Schaltzeiten sollten erreicht werden, um einen effizienten Schaltvorgang zu erlauben und lange Bestrahlungszeiten zu vermeiden.
- Die thermische Umwandlung der beiden Zustände sollte unterdrückt oder verzögert sein, je nach gewünschter Speicherdauer der Information.

## 1.2 Polyisocyanate

### 1.2.1 Struktur

Die ersten Polyisocyanate<sup>[2]</sup> wurden in den fünfziger Jahren in den Laboratorien von DuPont hergestellt<sup>[3],[4]</sup>. Sie stellten den einfachsten denkbaren Nylon-Typ (Nylon-1) dar, die Hauptkette besteht aus einer direkten Aneinanderreihung von Amidgruppen (Abb. 1-2) ohne trennende aliphatische Gruppen<sup>[5]</sup>.

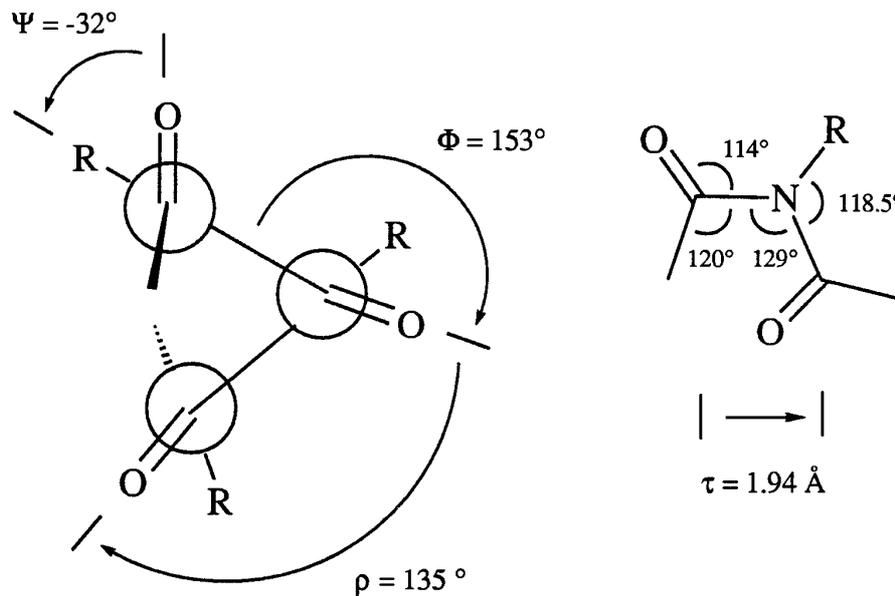


**Abb. 1-2:** Ausschnitt aus einer Polyisocyanatkette (2-dimensionale Darstellung)

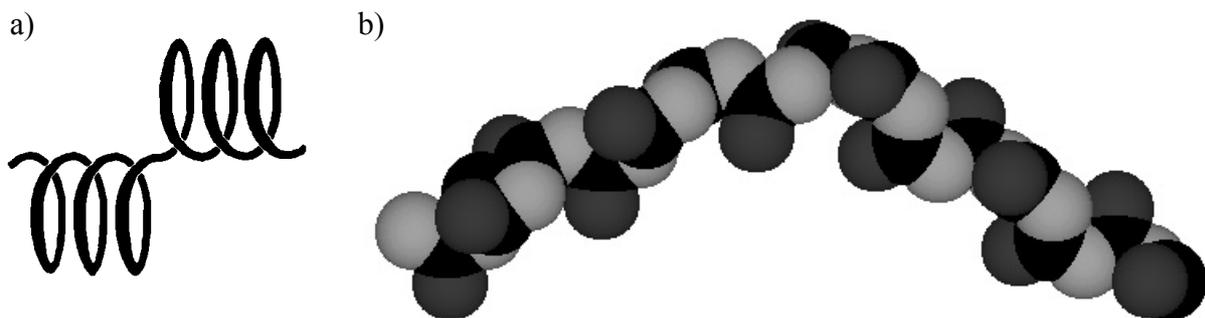
Durch Röntgenstrukturanalyse konnte eine helikale Struktur mit acht Monomereinheiten pro drei Windungen nachgewiesen werden (Abb. 1-3)<sup>[6]</sup>. Für diese bevorzugte Konformation gibt es sterische und elektronische Gründe. Sterische Wechselwirkungen zwischen dem Carbonylsauerstoff und der Alkylkette am benachbarten Stickstoff führen zu einer Verdrillung der Polymerkette gegenüber einer planaren Konformation. Die helikale Konformation minimiert außerdem die elektrostatische Abstoßung zwischen den Carbonyl-Sauerstoffatomen. Jede nichthelikale Konformation ist energetisch ungünstiger<sup>[7]</sup>, weshalb die Helix auch in Lösung stabil ist.

Die Helix kann entweder im linkshändigen (M) oder rechtshändigen Zustand (P)<sup>[8]</sup> vorliegen. Bei einem Polymer aus achiralen Polyisocyanaten sind beide Helixgängigkeiten gleich wahrscheinlich. Bei geringer Kettenlänge besitzt jedes Molekül einen einheitlichen Drehsinn, es liegt ein Gemisch aus M- und P-Helices vor. Bei höheren Molekulargewichten wurde eine weitere Konformation, das sogenannte Helix-Reversal, postuliert<sup>[7],[9]</sup>. Das Reversal unterbricht die regelmäßige helikale Anordnung und unterteilt die Polymerkette in einzelne helikale Segmente (Abb. 1-4). Durch lokale Konformationsbewegungen werden ständig Reversals erzeugt, bewegt und vernichtet, die einzelnen Helix-Segmente stehen dadurch in einem dynamischen Gleichgewicht bezüglich ihrer Länge und Gängigkeit. Helix-Reversals treten aufgrund des hohen Energieaufwands nur selten entlang der Kette auf. Empirische Kraftfeldrechnungen ergeben für Poly(n-hexylisocyanat) nur ein Reversal auf ca. 600 Einheiten bei 20°C<sup>[10]</sup>, das entspricht einem Reversal auf 225 Helixwindungen. Sie haben damit keinen wesentlichen Einfluß auf die makroskopische Dimension der Kette, wie sie bei Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen<sup>[2]</sup> beobachtet wurde. Bei niedrigem

Molekulargewicht verhalten sich Polyisocyanate wie steife Stäbchen, bei hohen Molekulargewichten wie wurmartige Polymere, deren Flexibilität durch Schwankungen der Torsions- und Bindungswinkel hervorgerufen wird<sup>[11]</sup>.



**Abb. 1-3:** <sup>[12]</sup> Vereinfachter Blick entlang der Helixachse von Poly(n-butylisocyanat) mit Helixparametern (links), Bindungswinkel und Translationsdistanz  $\tau$  der Wiederholungseinheit (rechts). Die Werte wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt<sup>[6]</sup>.



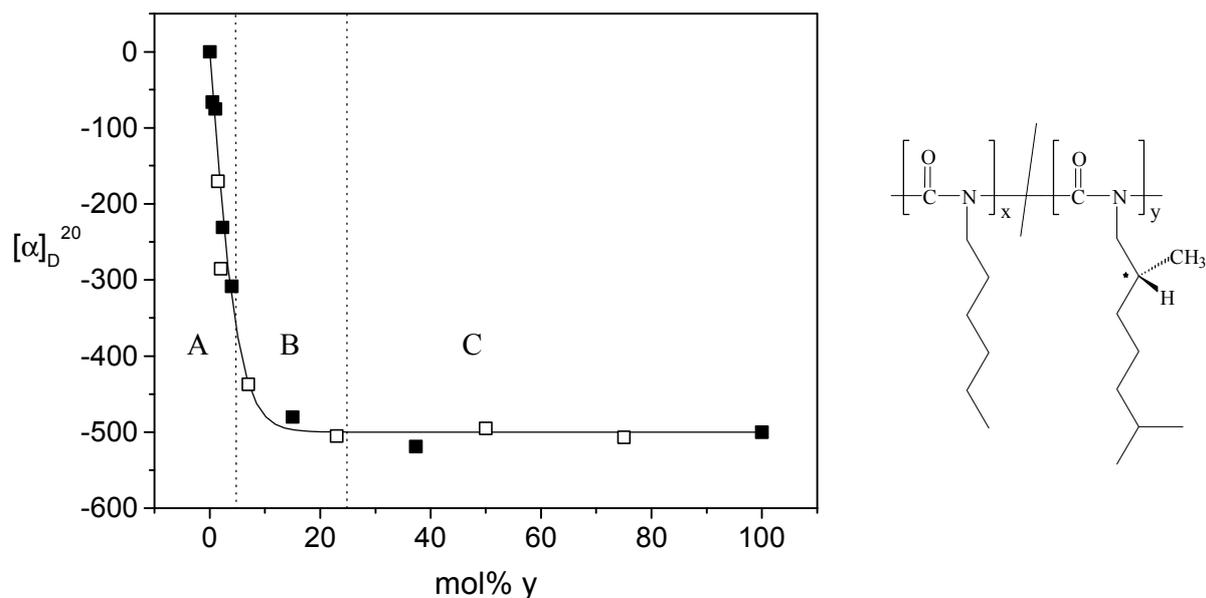
**Abb. 1-4:** Darstellung eines Reversals in einem helikalen Polyisocyanat, a) schematisch, b) anhand von Kraftfeldrechnungen<sup>[13]</sup>

### 1.2.2 Polyisocyanate mit chiralen Seitengruppen

Durch das Einführen chiraler Gruppen in der Seitenkette werden die links- und rechts-helikalen Abschnitte des Polymers zu Diastereomeren. Ein Drehsinn ist gegenüber dem anderen energetisch bevorzugt und tritt damit in hohem Überschuß auf. Dadurch ist es möglich, optisch aktive Polyisocyanate zu erzeugen<sup>[14]</sup>. Die optische Aktivität des Polymers ist um ein Vielfaches größer als die des chiralen Monomers. Dieser Verstärkungseffekt wird durch das seltene Auftreten von Reversals ermöglicht. Eine kleine Zahl von Reversals führt zu langen Abschnitten gleichen Drehsinns. Die Energiedifferenz der chiralen Störung muß mit der Anzahl der kooperierenden Einheiten multipliziert werden. So kann auch ein kleiner Effekt, wie die stereoselektive Deuterierung<sup>[15]</sup> oder chirale Solvation<sup>[16]</sup> der Seitenkette zu einer hohen Verstärkung führen. In kurzen Ketten entspricht die Anzahl der kooperierenden Einheiten der Kettenlänge, in langen Ketten ist die Zahl der Einheiten in den bevorzugten Abschnitten größer als in den ungünstigeren. Ihr Verhältnis hängt von der Energiedifferenz der beiden Gängigkeiten und der Temperatur ab<sup>[17]</sup>. Diese qualitative Betrachtungsweise kann durch ein eindimensionales Ising-Modell quantifiziert werden<sup>[11]</sup>.

Statt einheitlich chiraler Seitengruppen können auch gemischte Polyisocyanate hergestellt werden. Die Charakteristika kooperativen Verhaltens zeigen sich auch hier anhand der nicht-linearen Beziehungen zwischen dem Enantiomeregehalt der eingesetzten Monomere und den chiroptischen Eigenschaften des Polymers<sup>[10]</sup>. Kombiniert man ein chirales mit einem achiralen Monomer, so ist schon bei einem geringen Gehalt an chiralen Seitengruppen die optische Aktivität groß (Abb. 1-5). Diese Untersuchungen werden als „Sergeants-and-Soldiers“-Experimente<sup>[18]</sup> bezeichnet. Einige wenige chirale „Sergeants“ geben den Helix-Drehsinn in einem kooperierenden Abschnitt von indifferenten „Soldiers“ vor.

Die optische Aktivität nimmt dabei einen typischen Verlauf in Abhängigkeit vom Anteil an chiralen Seitengruppen (Abb. 1-5). Bei niedrigen Anteilen an chiralen Gruppen (Bereich A) wächst die optische Aktivität linear, läuft dann bei höheren Anteilen auf eine Sättigung zu (Bereich B) und erreicht schließlich einen konstanten Wert (Bereich C). Die Stärke der chiralen Induktion der Seitengruppe kann hierbei variieren. Bei sterisch anspruchsvollen chiralen Seitengruppen wurde bei hohen Anteilen (über 50 mol%) auch eine Abnahme der optischen Aktivität beobachtet,<sup>[19]</sup> was wohl auf eine Störung der helikalen Konformation der Hauptkette zurückzuführen sein dürfte.



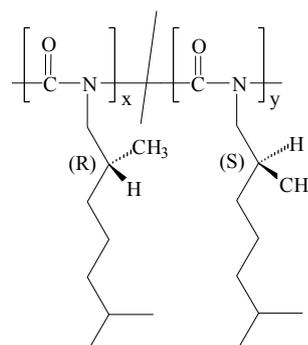
**Abb. 1-5:** Spezifische optische Rotation von Polyisocyanaten mit verschiedenen Anteilen an Hexyl- und (R)-2,6-Dimethylheptyl-Seitengruppen, aufgetragen gegen den Anteil der chiralen Seitengruppen im Copolymer (Werte aus Lit.<sup>[18]</sup> (■)  $c' = 0,5$  g/l in  $\text{CHCl}_3$ , Lit.<sup>[20]</sup> (□)  $c' = 1$  g/l in THF). Schon ein Anteil von 20 mol% führt zur gleichen optischen Aktivität wie ein vollständig aus chiralen Einheiten aufgebautes Polymer.

Kombiniert man zwei Enantiomere als Monomere, so reicht schon ein Enantiomerenüberschuß von 12%, um praktisch die optische Aktivität eines Polymers aus einem enantiomerenreinen Monomer zu erreichen. Bei einem Enantiomerenüberschuß von 2% wird noch ein Drittel der Intensität erreicht (Tabelle 1-1). Dieses Phänomen wird als „Majority Rule“ bezeichnet<sup>[21]</sup>. Die in Unterzahl vorhandenen Monomere übernehmen dabei den Drehsinn der Mehrheit, wodurch die Zahl der Reversals reduziert wird. Bei sterisch anspruchsvollen Monomeren wird die „Majority Rule“ jedoch nicht immer befolgt<sup>[22]</sup>.

**Tabelle 1-1:** Spezifische optische Drehung von statistischen Copolymeren aus den enantiomeren Monomeren (R)- und (S)-2,6-Dimethylheptylisocyanat (Werte aus Lit.<sup>[21]</sup>)

x	y	Enantiomeren- überschuß	$[\alpha]_{\text{D}}^{20 \text{ (a)}}$
49	51	2	170
44	56	12	450
0	100	100	500

(a) gemessen in Hexan

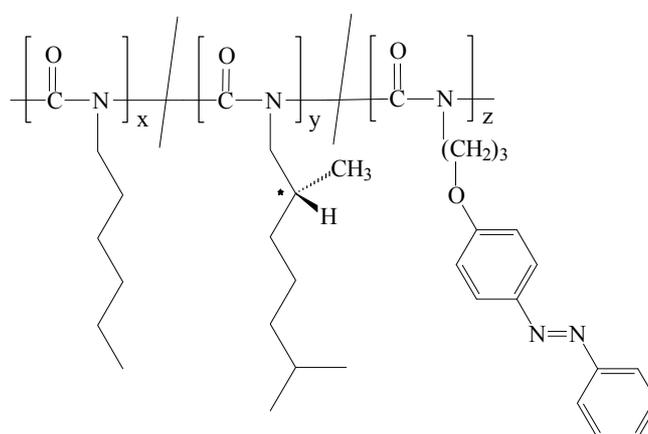


### 1.2.3 Photochrome chirale Polyisocyanate

Ist die Polymerkonformation nur mäßig stabil und enthalten die Seitenketten photochemisch isomerisierbare Gruppen, besteht die Möglichkeit, so auf die Hauptkette einzuwirken, daß sie in eine andere Konformation übergeht, oder ein bestehendes Konformationsgleichgewicht verschoben wird<sup>[23]</sup>. Es sind eine Reihe von synthetischen Polypeptiden bekannt, deren Seitenketten Azobenzolreste<sup>[24],[25],[26],[27]</sup> oder Stilbenreste<sup>[28]</sup> als isomerisierbare Einheiten enthalten. Bei diesen helikalen Polymeren führt die photochemische Isomerisierung zu einer Änderung der Sekundärstruktur. In einem Fall wurde auch eine Umkehrung der Helixgängigkeit beobachtet<sup>[25]</sup>. Neben den Polypeptiden sind auch Polyacrylate bekannt, die aus einem chiralen und einem isomerisierbaren Monomer, z.B. einem Stilben- oder Azoderivat, hergestellt wurden<sup>[29],[30],[31]</sup>. Nach Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge wird eine Änderung der chiroptischen Eigenschaften beobachtet. Diese Copolymere haben jedoch entweder keine geordnete Sekundärstruktur<sup>[29],[30]</sup> oder die Photoisomerisierung führt zu einem irreversiblen Aufwinden der Helix<sup>[31]</sup>.

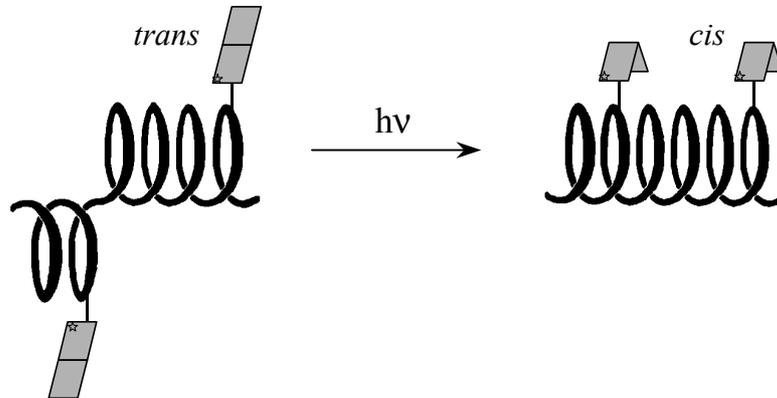
Bei Polyisocyanaten liegen die Verhältnisse insofern anders, als daß die helikale Konformation sehr stabil ist, P- und M-Helices aber in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen. Damit kann durch eine photochemische Variation der Seitenketten die Wechselwirkung von chiralen Resten mit der Polymerkette verändert und damit eine Umwandlung von P- in M-Helices (oder umgekehrt) ausgelöst werden.

In einem ersten Versuch hat die Kombination von chiralem und achiralem Monomer mit einem Azofarbstoff-Monomer zu einem Terpolymer (Abb. 1-6) mit relativ hoher optischer Aktivität geführt, aber eine Isomerisierung des Azofarbstoffs führt nicht zu einer Änderung der Hauptkettenkonformation<sup>[20]</sup>. Die CD- und ORD-Spektren der dargestellten Terpolymere weisen lediglich eine Änderung der Cotton-Effekte der Azochromophore (vgl. Kapitel 1.4) durch die Isomerisierung auf.



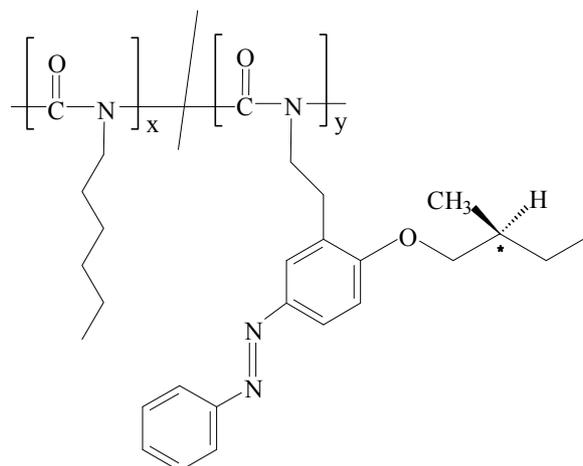
**Abb. 1-6:** Chemische Struktur eines azochromophorhaltigen Terpolymers

M. Müller gelang es erstmals<sup>[32]</sup>, eine helikale Polyisocyanatkette als molekulares Verstärkungselement mit einer photoisomerisierbaren chiralen Seitenkette so zu kombinieren, daß eine photochemisch induzierte Verschiebung des Gleichgewichts zwischen P- und M-Helix möglich ist.



**Abb. 1-7:** Schematische Darstellung der Konformationsänderung eines Polyisocyanats, ausgelöst durch eine photochemische trans-cis Isomerisierung der Azo-Seitengruppen

Bei den dargestellten Copolymeren ist die Position der chiralen Seitenkette am Azobenzolgrundkörper von erheblicher Bedeutung<sup>[19],[33]</sup>. Den größten Einfluß hat die chirale Seitenkette bei der photochemischen Isomerisierung des Azofarbstoffs, wenn sie möglichst dicht an der Hauptkette ist, d.h. wenn sie in der ortho-Position zur Verknüpfungsstelle Hauptkette-Farbstoff (Abb. 1-8) steht.



**Abb. 1-8:** Chemische Struktur eines azochromophorhaltigen Copolymers

Eine Isomerisierung eines Copolymers mit 10 mol% chiralen Seitenketten führt dann zu einer Änderung des Betrags der chiroptischen Meßgrößen um mehr als 30%.

### 1.3 Photochemie der Azobenzole

Die Azofarbstoffe sind eine der wichtigsten Farbstoffklassen. Sie umfaßt mehr Verbindungen als alle anderen Farbstoffklassen zusammen. Ihr ältester Vertreter, das Anilingelb (p-Aminoazo-benzol), wurde schon 1861 entdeckt<sup>[34]</sup>. Alle Azofarbstoffe haben die allgemeine Formel  $R^1-N=N-R^2$ . Dabei kann ein Farbstoffmolekül auch mehrere Azogruppen enthalten.

Die einfachsten Azofarbstoffe sind die Derivate des Azobenzols Ph-N=N-Ph. Azobenzole können in zwei stereoisomeren Formen vorliegen (Abb. 1-9). Normalerweise liegt die stabile trans-Form vor. Das labile cis-Isomer entsteht durch photochemische Umlagerung und wurde erstmals 1937 isoliert<sup>[35]</sup>.

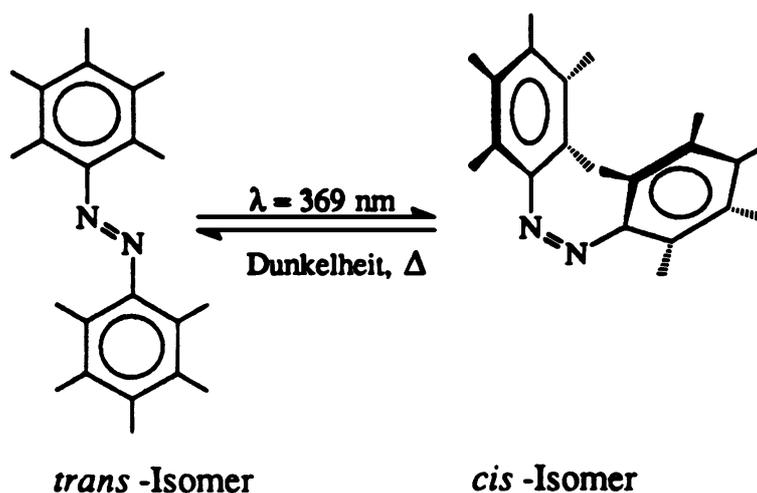
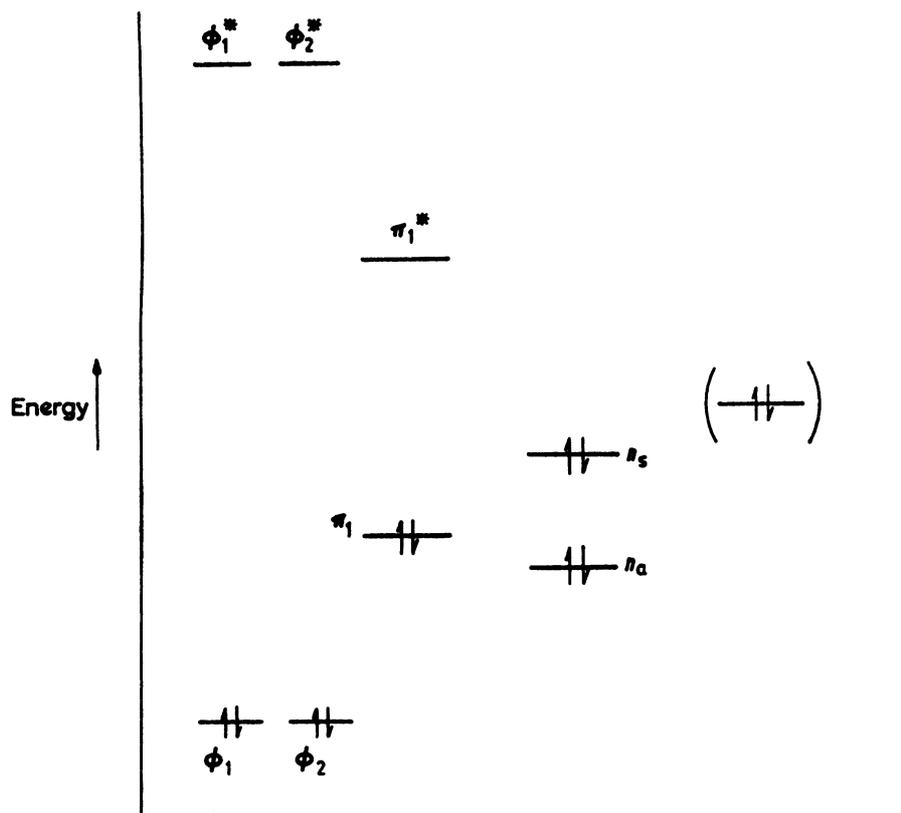


Abb. 1-9: Die beiden Isomere des Azobenzols.

Das *trans*-Azobenzol ist ein planares Molekül mit geringem Dipolmoment. Das *cis*-Azobenzol ist aufgrund der Wechselwirkung der beiden Aromaten verdreht. Die Phenylringe sind um  $53^\circ$  gegeneinander verdreht. Das Molekül zeigt in der *cis*-Form ein Dipolmoment von ca. 3 Debye in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls<sup>[35]</sup>. Aufgrund ihres unterschiedlichen polaren Charakters ist auch eine Trennung der beiden Isomeren möglich, z.B. unter Nutzung ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton oder durch Säulenchromatographie.

Die Absorptionseigenschaften der Azobenzole lassen sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten anhand von MO-Methoden ermitteln<sup>[36]</sup>. Das UV/VIS Spektrum von Azobenzol hat drei Absorptionsbanden, die zugehörigen Übergänge können an einem Orbitaldiagramm diskutiert werden. Abb. 1-10 zeigt die drei höchsten besetzten und die drei niedrigsten unbesetzten  $\pi$ -Orbitale des Azobenzolsystems. Die nichtbindenden Orbitale an den zwei Stickstoffatomen wechselwirken miteinander zu den zwei Orbitalen  $n_a$  und  $n_s$ .



**Abb. 1-10:** MO Diagramm für das Azobenzolsystem<sup>[36]</sup>. Das Orbital in Klammern liegt vor, wenn ein Substituent mit freien Elektronenpaaren in Konjugation mit dem  $\pi$ -Elektronensystem steht. Seine Energie kann je nach Art des Substituenten variieren.

Der energieärmste Übergang ist der teilweise verbotene  $n_s \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang. Er hat sein Absorptionsmaximum bei 440 nm ( $\epsilon = 500$ ) für trans-Azobenzol bzw. 430 nm ( $\epsilon = 1500$ ) für cis-Azobenzol<sup>[36]</sup>. Er ist von Substituenteneinflüssen weitgehend unabhängig. Vom  $n_a \rightarrow \pi_1^*$  Prozeß wird angenommen, daß er erst bei wesentlich kürzeren Wellenlängen stattfindet<sup>[37],[38]</sup>. Im UV-Bereich ist die für trans-Azobenzol bei 314 nm ( $\epsilon = 17.000$ ) und für cis-Azobenzol bei 280 nm ( $\epsilon = 5.100$ ) liegende Bande dem  $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang zuzuordnen. Dieser Unterschied zwischen den Isomeren entsteht durch die nicht-planare Anordnung des  $\pi$ -

Systems im cis-Isomer. Bei Substituenten mit freien Elektronenpaaren wie z.B. -OH oder -NH<sub>2</sub> muß das Orbitaldiagramm um ein weiteres, mit zwei Elektronen besetztes,  $\pi$ -Orbital ergänzt werden (in Abb. 1-10 in Klammern angedeutet). Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang findet nun ausgehend von diesem Orbital statt und ist damit energieärmer, d.h. die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Bande ist zu längeren Wellenlängen verschoben. Viele Azobenzole haben deshalb intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum.

Die höchste Energie benötigen die  $\phi \rightarrow \phi^*$  Übergänge, deren Absorptionsbanden bei beiden Isomeren zwischen 230 nm und 240 nm liegen<sup>[36]</sup>.

Durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der beiden Isomere wird ihre photochemische Umwandlung ermöglicht. Bei Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbanden liegt, entsteht ein photostationäres Gleichgewicht. Die Ausbeute an cis-Isomer ist dabei um so größer, je stärker das eingestrahlte Licht vom trans-Isomer und je schwächer es vom cis-Isomer absorbiert wird<sup>[39],[40]</sup>, da letzteres die Rückisomerisierung begünstigt.

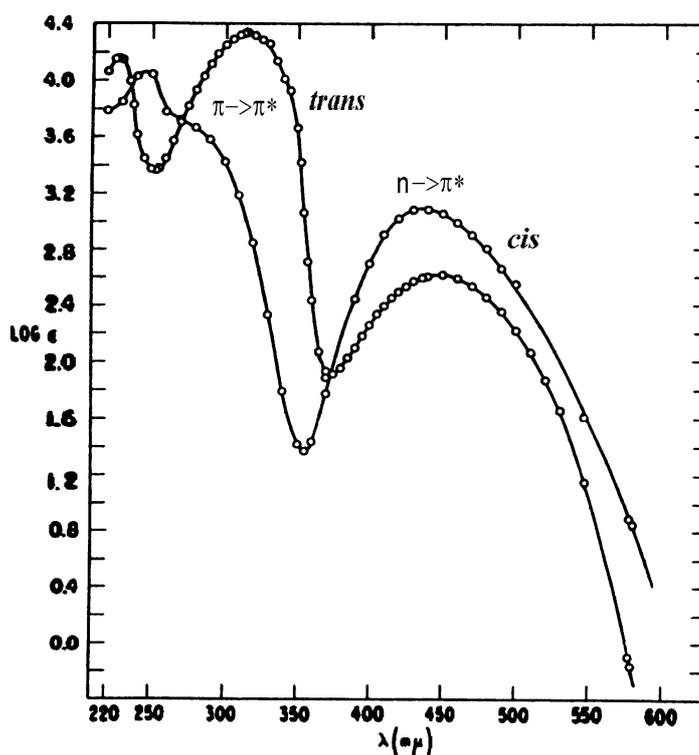


Abb. 1-11: UV/VIS-Spektrum von trans- und cis-Azobenzol

Da im Bereich der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Banden die Extinktionskoeffizienten für cis-Azobenzolderivate wesentlich kleiner sind als die der entsprechenden trans-Verbindungen und zusätzlich die Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind (Abb. 1-11), liegen hier die

günstigsten spektralen Bereiche für die Bestrahlungsquelle, wenn eine hohe Ausbeute an cis-Isomeren erzielt werden soll. Umgekehrt wählt man eine Bestrahlungs-Wellenlänge im Bereich der  $n \rightarrow \pi^*$  Banden, um das trans-Isomer zu erhalten. Die Ausbeuten sind hier jedoch geringer, da der Unterschied der Extinktionskoeffizienten weniger ausgeprägt ist.

Die cis-Azobenzolderivate sind thermodynamisch instabil. Im Dunkeln tritt eine vollständige Rückisomerisierung ein, die durch Elektronendonatoren, Elektronenakzeptoren oder Protonen beschleunigt werden kann<sup>[41]</sup>. Neben den oben diskutierten Reaktionen können unter bestimmten Bedingungen Photoreduktionen<sup>[42]</sup> und Photocyclisierungen<sup>[36]</sup> auftreten.

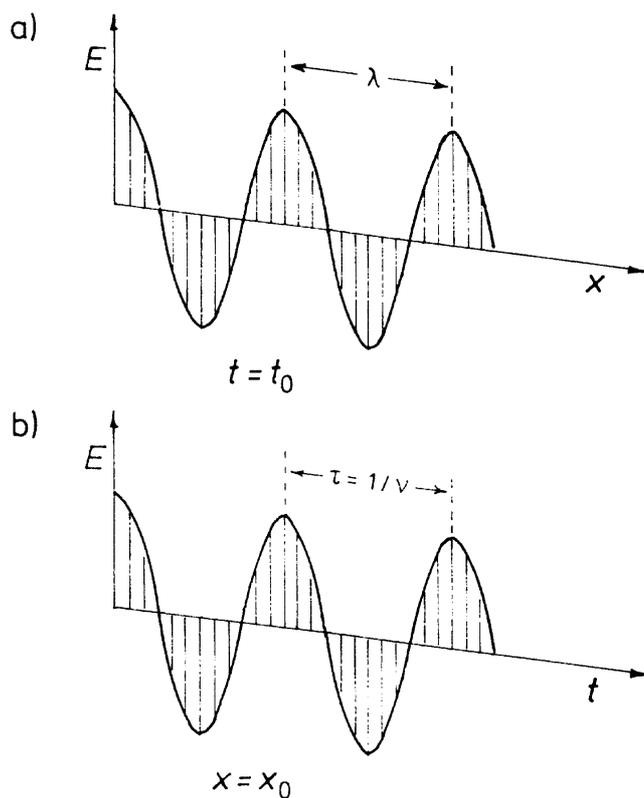
Die Möglichkeit einer optischen Datenspeicherung mit Azobenzolderivaten wurde bereits diskutiert<sup>[1]</sup>. Dabei könnten Informationen durch eine photochemische Veränderung des Isomerisierungszustands geschrieben werden. Ein Auslesen der geschriebenen Information ist jedoch nur im Absorptionsbereich des Farbstoffs möglich, wodurch die geschriebene Information beeinflusst werden kann. Die Speicherdauer ist außerdem durch die thermische Rückisomerisierung zum thermodynamisch stabilen trans-Isomer begrenzt. Die Forschung konzentriert sich deshalb auf Systeme, bei denen durch die cis-trans-Isomerisierung eine Veränderung in anderen Bereichen des Moleküls oder der umgebenden Matrix ausgelöst wird, welche dann außerhalb des Absorptionsbereichs des Azobenzolderivats detektiert werden kann<sup>[1]</sup>.

## 1.4 Optische Aktivität<sup>[43]</sup>

Ein Material wird als optisch aktiv bezeichnet, wenn es für links und rechts circular polarisiertes Licht verschiedene Brechungsindices  $n_L$  und  $n_R$  und verschiedene Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_L$  und  $\epsilon_R$  besitzt. Es weist dann circulare Doppelbrechung und Circular-dichroismus (CD) auf. Das Phänomen der optischen Aktivität ist also eng mit den Begriffen circular und elliptisch polarisiertes Licht verknüpft.

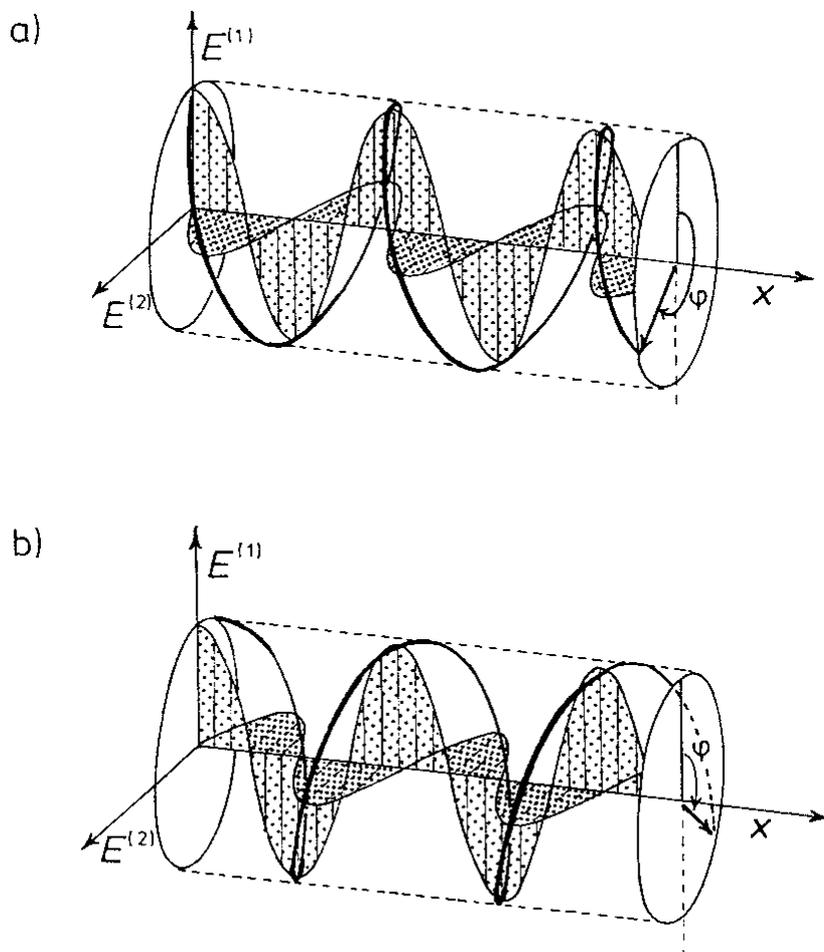
### 1.4.1 Linear, circular und elliptisch polarisiertes Licht

Für linear polarisiertes Licht ist an einem bestimmten Ort  $x = x_0$  die Richtung des elektrischen Feldvektors  $E$  konstant und seine Größe ändert sich periodisch zwischen  $+|E_0|$  und  $-|E_0|$  (Abb. 1-12b). Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t = t_0$  schwingen die elektrischen Feldvektoren in einer Ebene (Abb. 1-12a).



**Abb. 1-12:** Elektrische Feldstärke  $E$  eines linear polarisierten Lichtstrahls der Wellenlänge  $\lambda$  in Abhängigkeit a) von der Ausbreitungsrichtung  $x$  (zur Zeit  $t = t_0$ ) und b) von der Zeit (am Ort  $x = x_0$ ).<sup>[44]</sup>

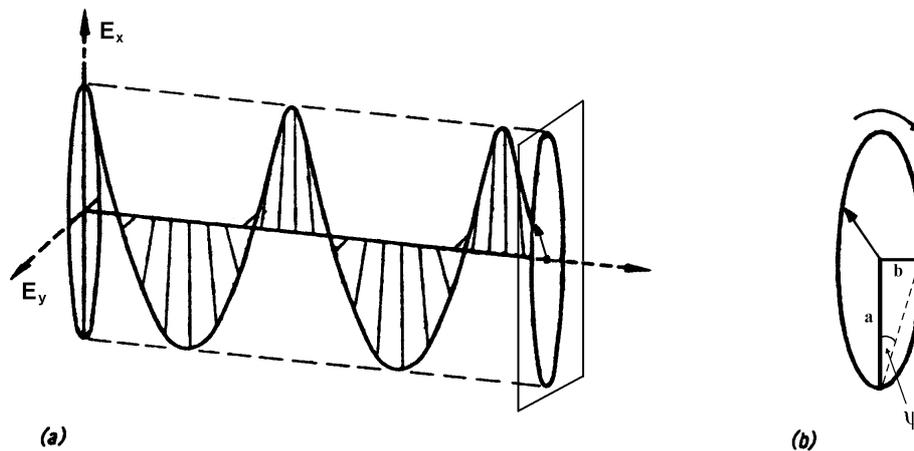
Circular polarisiertes Licht lässt sich als Überlagerung zweier linear polarisierter Wellen beschreiben, die aufeinander senkrecht stehen und eine Phasenverschiebung von  $\pm \pi/2$  zueinander haben (Abb. 1-13).



**Abb. 1-13:** a) Rechts und b) links circular polarisiertes Licht als Überlagerung von zwei senkrecht aufeinander linear polarisierten elektromagnetischen Wellen mit einer Phasenverschiebung von  $\pm \pi/2$ . Die Bahn, die der Endpunkt des elektrischen Vektors des circular polarisierten Lichts beschreibt, ist fett eingezeichnet.

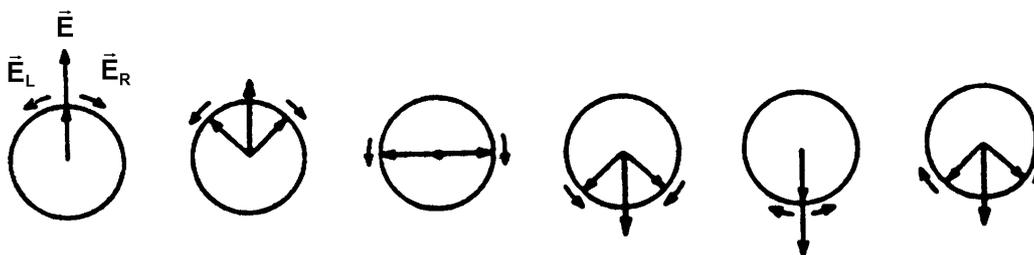
An einem bestimmten Ort  $x = x_0$  ist für circular polarisiertes Licht die Größe des elektrischen Feldvektors  $E$  konstant und seine Richtung ändert sich kontinuierlich. Für einen Beobachter, der gegen den Lichtstrahl blickt, dreht sich der elektrische Feldvektor dabei für rechts circular polarisiertes Licht im Uhrzeigersinn und für links circular polarisiertes Licht gegen den Uhrzeigersinn. Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t = t_0$  beschreiben die Endpunkte der Feldvektoren eine Helix konstanter Steigung (Abb. 1-13).

Bei elliptisch polarisiertem Licht beschreiben die Endpunkte der elektrischen Feldvektoren eine verformte Helix (Abb. 1-14a), d.h. Richtung und Größe des Feldvektors ändern sich periodisch. Der Zeitverlauf an einem festen Punkt  $x_0$  entspricht dabei einer Ellipse (Abb. 1-14b). Das Längenverhältnis von Neben- und Hauptachse der Ellipse wird als  $\tan \psi$  bezeichnet, wobei  $\psi$  die Elliptizität des Lichtes ist.



**Abb. 1-14:** <sup>[45]</sup> Elektrischer Vektor eines rechtselliptisch polarisierten Lichtstrahls. (a) Abhängigkeit vom Weg zur Zeit  $t = t_0$ . (b) „Momentaufnahme“.  $a$  ist die Haupt-,  $b$  die Nebenachse der vom Feldvektor beschriebenen Ellipse.  $\arctan \psi$  ist die Elliptizität.

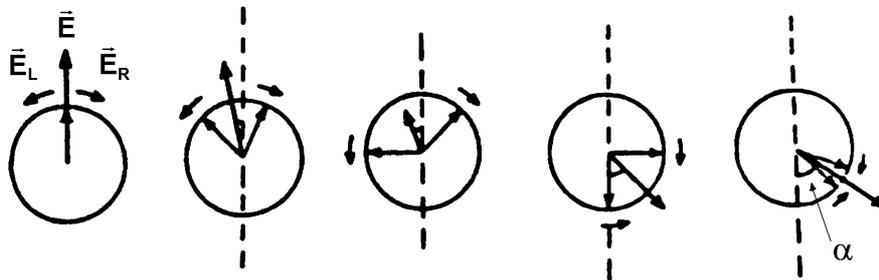
Linear polarisiertes Licht läßt sich umgekehrt auch als eine Überlagerung von einem rechts und einem links circular polarisierten Lichtstrahl gleicher Wellenlänge und Intensität auffassen (Abb. 1-15).



**Abb. 1-15:** <sup>[46]</sup> Überlagerung eines links und rechts circular polarisierten Lichtstrahls.

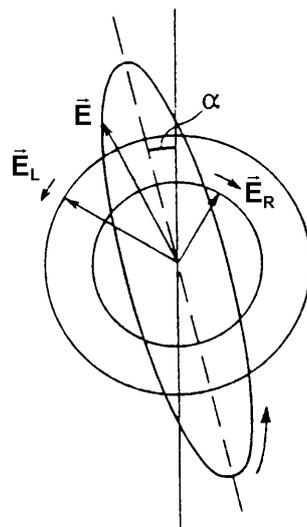
Wird ein optisch aktives Material von linear polarisiertem Licht durchstrahlt, so bewegen sich die beiden Lichtstrahlen aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindices  $n_L$  und  $n_R$  mit verschiedenen Geschwindigkeiten ( $c_L = c_0/n_L$  und  $c_R = c_0/n_R$  mit  $c_0 =$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) fort. Dadurch wird die Schwingungsebene des Summenvektors um einen Winkel  $\alpha$

gegenüber der Ausgangslage gedreht, der um so größer ist, je länger die durchlaufene Strecke (Abb. 1-16).



**Abb. 1-16:** <sup>[46]</sup> Überlagerung eines links und rechts circular polarisierten Lichtstrahls mit verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Dargestellt sind „Momentaufnahmen“, alle zur selben Zeit, aber in größer werdenden Abständen zur Quelle.

Für Wellenlängen, bei denen das Material absorbiert, werden die beiden Lichtstrahlen zusätzlich unterschiedlich stark geschwächt. Durch die verschieden starke Absorption ( $\epsilon_L \neq \epsilon_R$ ) entsteht eine Intensitätsdifferenz und man erhält elliptisch polarisiertes Licht. Die Elliptizität  $\psi$  ist um so größer, je länger die durchlaufene Strecke. Die Hauptachse der Ellipse ist um den Winkel  $\alpha$  gegenüber der ursprünglichen Polarisationssebene des Lichtes gedreht (Abb. 1-17). Im folgenden wird angenommen, daß das Material isotrop ist. Für anisotrope Proben ist die Beschreibung der optischen Aktivität erheblich komplizierter.



**Abb. 1-17:** <sup>[46]</sup> Beim Austritt aus der optisch aktiven Substanz sind die beiden Teilstrahlen unterschiedlich stark geschwächt, der Summenvektor beschreibt eine Ellipse. Die Hauptachse der Ellipse ist gegenüber der Ausgangsrichtung um den Winkel  $\alpha$  geneigt.

### 1.4.2 Chiroptische Untersuchungsmethoden

Die circulare Doppelbrechung  $\Delta n = n_L - n_R$  und der Circular dichroismus  $\Delta \epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$  können beide als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  gemessen werden.

Die circulare Doppelbrechung wird am einfachsten durch die Messung der Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht bestimmt. Für den Drehwinkel  $\alpha$  gilt die Fresnelsche Formel:

$$(1-1) \quad \alpha = \frac{1800 \cdot \Delta n}{\lambda}$$

Die Kurve  $\alpha(\lambda)$  nennt man optische Rotationsdispersion (ORD).  $|\alpha|$  steigt im allgemeinen zu kürzeren Wellenlängen hin. Dieses Verhalten nennt man „normale“ ORD. Beim Auftreten eines CD wird im Bereich der Absorptionsbande der normalen ORD-Kurve ein S-förmiger Anteil („anormale“ ORD) überlagert.

Zur Charakterisierung von chiralen Substanzen wird oft nur die optische Drehung bei einer Wellenlänge gemessen (gewöhnlich mit der Na-D-Linie bei  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Um von der Schichtdicke und Konzentrationsabhängigkeit unabhängig zu sein, wird meist die spezifische Drehung  $[\alpha]$  angegeben.

$$(1-2) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{c' \cdot \ell}$$

T Temperatur der Messung

$\lambda$  Wellenlänge der Messung

$c'$  Konzentration in g/ml

$\ell$  Schichtdicke in dm

(Einheiten aus historischen Gründen)

Die Einheit des Drehwerts ist damit:

$$\text{deg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$$

Zur Messung des Circular dichroismus wird ein monochromatischer Lichtstrahl zwischen links und rechts circularer Polarisation moduliert. Ein Unterschied zwischen  $\epsilon_L$  und  $\epsilon_R$  führt dann zu einer Intensitätsmodulation, die gemessen und verstärkt wird. Eine getrennte Messung von  $\epsilon_L$  und  $\epsilon_R$  wäre viel aufwendiger, da die Unterschiede von  $\epsilon_L c \ell$  und  $\epsilon_R c \ell$  sehr klein sind ( $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  Einheiten).

In den CD Spektren wird oft nicht  $\Delta\epsilon$  aufgetragen, sondern die molare Elliptizität  $[\Theta]$ .

$$(1-3) \quad [\Theta] = \frac{\Psi}{c' \cdot \ell} \cdot \frac{M}{100} = \frac{\Psi}{c \cdot \ell \cdot 100}$$

Die Einheit der molaren Elliptizität ist damit:  
 $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$

$\Psi$     Elliptizität in Grad (deg)  
 $c'$     Konzentration in g/ml  
 $\ell$     Schichtdicke in dm  
 $M$     Molekulargewicht in g/mol  
 $c$     Konzentration in mol/ml  
 (Einheiten aus historischen Gründen)

$$(1-4) \quad [\psi] = \frac{\Psi}{c' \cdot \ell}$$

bezeichnet man als spezifische Elliptizität.

Die molare Elliptizität ist mit  $\Delta\epsilon$  durch folgende Beziehung verknüpft:

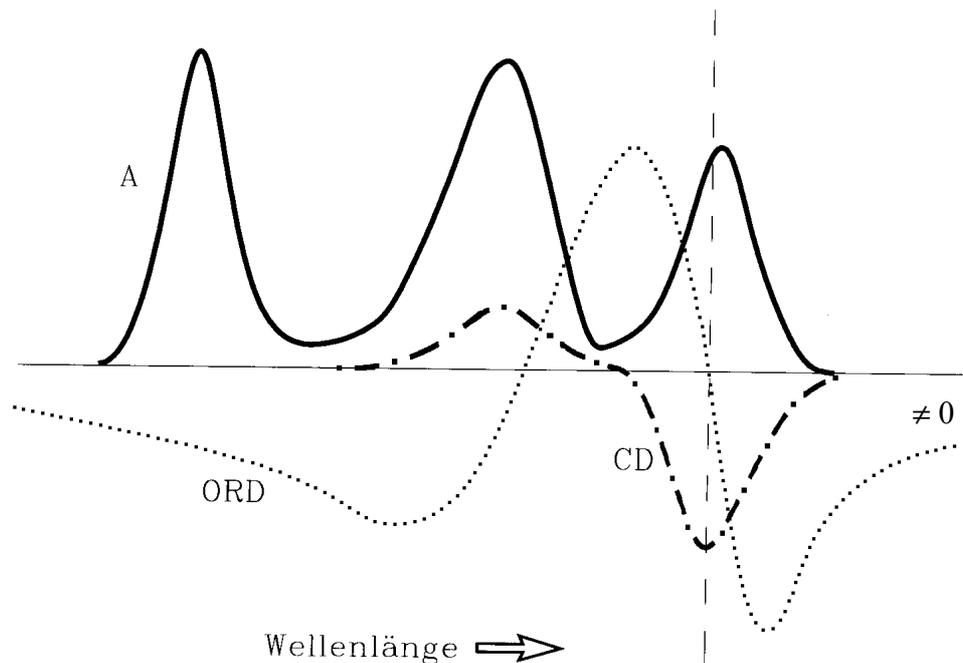
$$(1-5) \quad [\Theta] = 3300 \cdot \Delta\epsilon$$

Eine CD Bande wird durch vier Größen näher charakterisiert:

- die molare Elliptizität am Maximum der Bande  $[\Theta]_{\text{max}}$
- die Wellenlänge des Maximums  $\lambda_{\text{max}}$
- das Vorzeichen der Kurve
- die Kurvenform, z.B. ihre Feinstruktur.

Circulardichroismus und „anormale“ ORD faßt man unter dem Namen „Cotton-Effekt“ zusammen. Die mit dem Cotton-Effekt verbundenen spektroskopischen Methoden (CD und ORD) gehören zu den chiroptischen Methoden. Darunter versteht man solche spektroskopischen Methoden, die für die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung Meßwerte entgegengesetzten Vorzeichens liefern<sup>[47]</sup>. Dreht ein Enantiomer bei einer bestimmten Wellenlänge die Polarisationssebene nach links, so dreht das andere Enantiomer die Polarisationssebene um den gleichen Betrag nach rechts. Für den Circulardichroismus gilt: hat ein Enantiomer bei einer bestimmten Wellenlänge die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_L^{(+)}$  und  $\epsilon_R^{(+)}$  und das andere  $\epsilon_L^{(-)}$  und  $\epsilon_R^{(-)}$ , so ist  $\epsilon_L^{(+)} = \epsilon_R^{(-)}$  und  $\epsilon_L^{(-)} = \epsilon_R^{(+)}$ .

Abb. 1-18 zeigt schematisch die bei einem Cotton-Effekt auftretenden Spektren. Der Mittelpunkt der S-förmigen ORD Kurve und das Maximum der CD Bande liegen ungefähr bei der Wellenlänge des UV Peaks. Aufgrund der Bandenform ist die Zuordnung der Beiträge der einzelnen Chromophore beim CD gewöhnlich einfacher. Die weit auslaufenden ORD Banden überlappen hingegen meist stark (Abb. 1-18), erlauben jedoch auch eine Untersuchung außerhalb der Absorptionsbanden (z.B. an der Na-D-Linie).

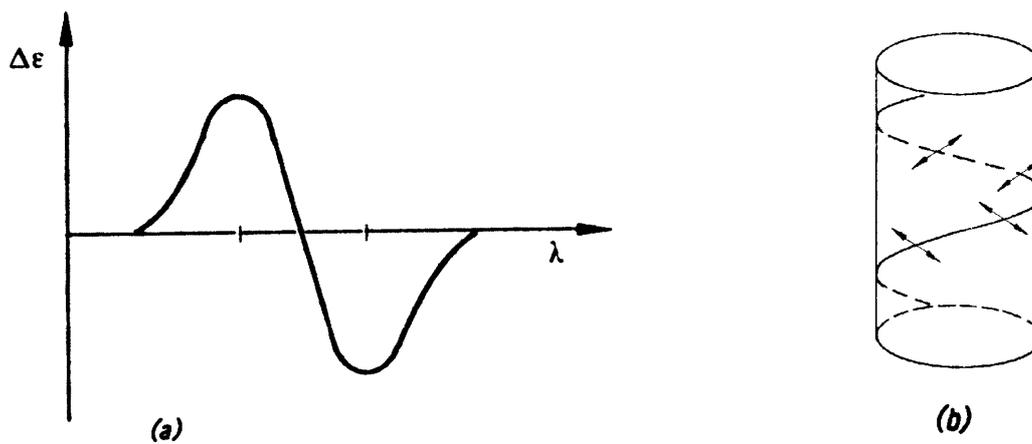


**Abb. 1-18:** Gegenüberstellung der Absorptions- (A), ORD- und CD- Spektren eines hypothetischen Moleküls. Das Molekül habe drei Absorptionsbanden, von denen zwei optisch aktiv sind. Die längerwellige Bande zeigt einen negativen Cotton-Effekt, die kürzerwellige einen positiven Cotton-Effekt. Die ORD Banden erstrecken sich weit über den eigentlichen Absorptionsbereich hinaus.<sup>[48]</sup>

Man unterscheidet prinzipiell zwei Klassen chiraler Moleküle,

- Moleküle mit einem inhärent chiralen Chromophor und
- Moleküle, bei denen der Chromophor lokal achiral ist, sich aber in einer chiralen Umgebung befindet.

In beiden Klassen können Moleküle vorkommen, in denen zwei oder mehr identische oder ähnliche Chromophore in einer chiralen Anordnung zueinander liegen. Im CD-Spektrum beobachtet man eine Kombination einer positiven und einer negativen CD Bande („Exciton-Couplet“, Abb. 1-19). Das Vorzeichen der längerwelligeren Bande entspricht dem Vorzeichen der Chiralität.

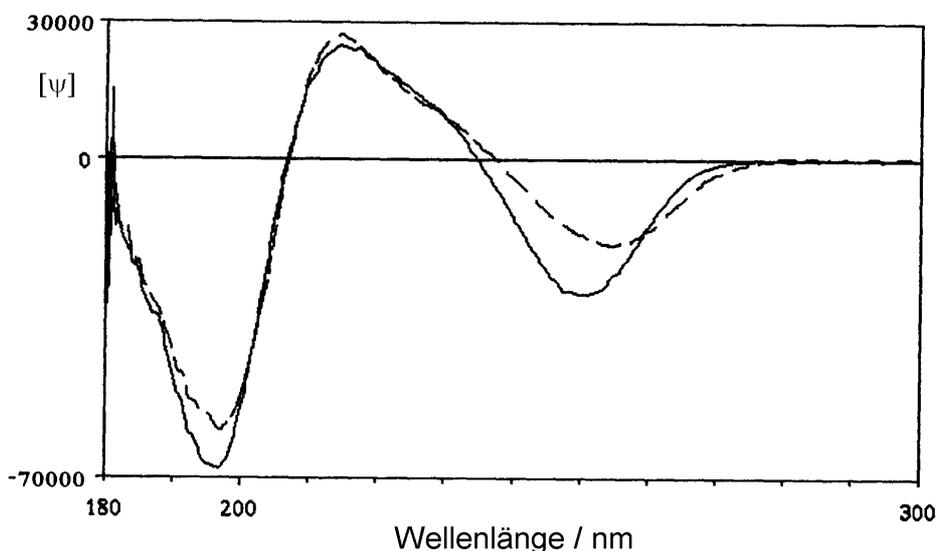


**Abb. 1-19:** <sup>[49]</sup> (a) CD Kurve bei Auftreten eines Exciton-Couplets. (b) Helikale Struktur als Beispiel des Auftretens einer chiralen Anordnung von mehreren Chromophoren.

Die Entstehung des Couplets kann durch Wechselwirkung der elektrischen Übergangsdipolmomente der Chromophore nach der Methode der gekoppelten Oszillatoren (Exciton Chirality Method) beschrieben werden. Wenn die Richtung des Übergangsmomentes bekannt ist, läßt sich oft die absolute Stereochemie der Verbindung ermitteln.

### 1.4.3 Circular dichroismus chiraler Polyalkylisocyanate

In der Helix des Polyisocyanats befindet sich eine große Anzahl Amidchromophore in einer chiralen Umgebung. Im Absorptionsbereich der Hauptkette unterhalb 300 nm beobachtet man bei chiralen Polyalkylisocyanaten intensive Banden.



**Abb. 1-20:** <sup>[50]</sup> CD Spektren von Poly-(R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat (durchgezogene Linie) und einem Copolymer mit 5 mol% (R)-2,6-Dimethylheptyl- und 95 mol% Hexylseitenketten (unterbrochene Linie). Aufgetragen ist die spezifische Elliptizität  $[\psi]$  ( $c' = 0,5 \text{ g/l}$ ). Lösungsmittel Hexan.

Eine Bande liegt im Bereich des  $n-\pi^*$  Übergangs der Amidchromophore. Ihr Maximum liegt beim Homopolymer Poly-(R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat bei 250 nm, bei einem Copolymer mit Hexylisocyanat bei 255 nm (Abb. 1-20). Bei den zwei bei kürzeren Wellenlängen gelegenen Banden handelt es sich um ein Exciton-Couplet. Der Nulldurchgang liegt bei 207 nm. Das zugehörige Maximum im UV Spektrum liegt bei 208 nm und wird dem  $\pi-\pi^*$  Übergang zugeordnet. Offenbar liegt hier eine chirale Anordnung der Übergangsmomente (vgl. Abb. 1-19b) vor.

Aus empirischen Kraftfeldrechnungen ergibt sich, daß Poly-(R)-2,6-Dimethylheptylisocyanat vollständig als M-Helix vorliegt<sup>[51]</sup>. Ein negativer Cotton-Effekt im Bereich des  $n-\pi^*$  Übergangs der Amidchromophore bedeutet also, daß im Konformationsgleichgewicht ein Überschuß an M-Helix vorliegt, ein positiver Cotton-Effekt weist auf einen Überschuß an P-Helix hin.

## 2. Zielsetzung

In dieser Arbeit soll eine helikale Polymerkette als molekulares Element zur Verstärkung der Chiralität der Seitenkette benutzt werden. Polyisocyanate sind hierfür aufgrund ihrer stabilen Helixkonformation besonders geeignet. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Stärke der chirale Induktion von der Seitenkette auf die Hauptkette durch Einbau einer photoisomerisierbaren Gruppe variiert werden kann. Als photochromer Baustein dient hierbei ein Azofarbstoff. Um die Bedeutung der Position des chiralen Zentrums in der Seitenkette für die Induktion der helikalen Konformation zu untersuchen, sollen zwei chirale Azofarbstoffe mit Isocyanat-Funktionalität hergestellt werden. Einer davon soll ein Stereozentrum enthalten, das sich in großem Abstand zur Isocyanatgruppe, der späteren Polymerkette, befindet (in ortho-Stellung zum Spacer), aber ein hohes Dipolmoment (Chlor) besitzt. Der andere soll ein asymmetrisches C-Atom dicht bei der Isocyanatgruppe enthalten (im Spacer). Bei beiden Systemen ist zu erwarten, daß ein Überschuß eines Helix-Drehsinns induziert wird. Dabei ist darauf zu achten, daß die Bevorzugung eines Drehsinns nicht zu stark ist, da sonst keine Veränderung bei der Isomerisierung der Seitengruppe mehr möglich ist. Die chiralen Seitengruppen dürfen dazu nur in geringen Anteilen (unter 20%) im Polymer vorhanden sein und werden ansonsten mit achiralen Seitengruppen verdünnt (Copolymere vom „Sergeants-and-Soldiers“ Typ). In diesem Konzentrationsbereich ist laut Voruntersuchungen eine Beeinflussung des Gleichgewichts aus P- und M- Helices möglich. Die Lage dieses Konformationsgleichgewichts kann auch durch äußere Einflüsse (z.B. Temperaturänderung) verändert werden.

Die Isomerisierung des Azofarbstoffs kann photochemisch (und damit schnell) oder thermisch (langsame Relaxieren über viele Stunden zum thermodynamisch stabilen trans-Isomer) erfolgen. Bei beiden Vorgängen soll die Reaktion des Helix-Gleichgewichts untersucht werden. Die thermische Reaktion ermöglicht dabei eine Untersuchung der Reaktion des Gleichgewichts bei kleinen Änderungen im Isomerisierungszustand der Seitenkette, ohne daß eine hohe Zeitauflösung erforderlich ist. Desweiteren soll die Temperaturabhängigkeit des Circular dichroismus in Lösung untersucht werden, da hier zusätzliche Verstärkungseffekte aufgrund von Aggregatbildung erwartet werden.

Nach der gründlichen Untersuchung der Eigenschaften des Systems in Lösung soll untersucht werden, inwieweit diese Umwandlungen auch im festen Zustand möglich sind. Erkenntnisse über das Verhalten in festen Medien sind in Hinblick auf die Konstruktion von optischen Speichermedien erstrebenswert, da nur so eine laterale Auflösung der optischen Eigenschaften möglich wird.

---

Im einzelnen ergeben sich für diese Arbeit folgende Aufgaben:

- Synthese und Charakterisierung der beiden chiralen photoisomerisierbaren Isocyanatmonomere.
- Synthese eines geeigneten achiralen Comonomeren.
- Synthese und Charakterisierung von Copolyisocyanaten, die jeweils aus verschiedenen Anteilen eines chiralen und des achiralen Monomers bestehen.
- Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der Polymere und ihrer Veränderung durch eine Bestrahlung (mittels CD-Spektroskopie).
- Zeitabhängige Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der Polymere während des thermischen Relaxierens der Seitengruppen.
- Präparation der Polyisocyanate in molekular disperser Form in einer glasigen Polymermatrix und Untersuchung ihrer spektroskopischen Eigenschaften im festen Zustand.
- Erstmalige Durchführung von temperaturabhängigen Messungen des Circular dichroismus von Polyisocyanaten in Lösung.

### 3. Synthese der Isocyanat-Monomere

Für die Herstellung von Isocyanaten ist eine Vielzahl von Methoden bekannt. Technisch verwendet man die Phosgenierung von Aminen oder die katalytische Carbonylierung von aromatischen Nitroverbindungen<sup>[52]</sup>. Im Labor hat sich hingegen die Darstellung durch Curtius-Abbau bewährt<sup>[53]</sup>. Aus dem Säurechlorid stellt man das Säureazid her, das thermisch zersetzt wird. Unter Stickstoffabspaltung findet eine Umlagerung am Stickstoffatom statt.

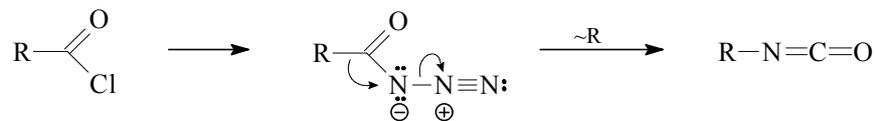


Abb. 3-1: Curtius-Abbau

Für die Synthese der chiralen Copolymeren werden folgende Monomere verwendet:

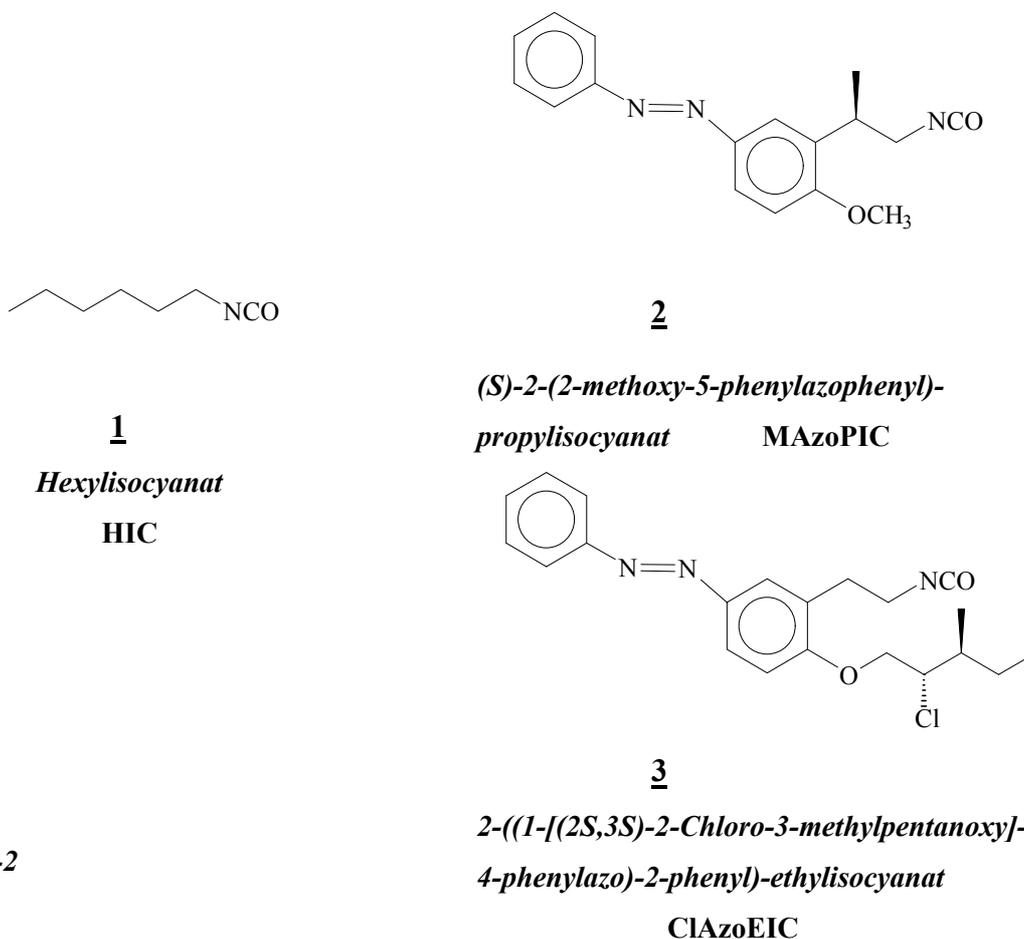


Abb. 3-2

Hexylisocyanat (**1**) wird als achirales Monomer verwendet. Es wird jeweils mit bis zu 20 mol% eines chiralen azohaltigen Monomers copolymerisiert (siehe Kapitel 4). Das Azomonomer **2** hat ein chirales Zentrum in  $\beta$ -Stellung zur Isocyanatgruppe. Die chirale Gruppe befindet sich dadurch im Polymer dicht an der Hauptkette. Das Azomonomer **3** hat zwei asymmetrische C-Atome 7 und 8  $\sigma$ -Bindungen von der Isocyanatgruppe entfernt. Das Stereozentrum befindet sich dadurch im Polymer in großer Entfernung zur Polymerkette. Durch das Chlor hat die chirale Gruppe in diesem Monomer zusätzlich ein hohes Dipolmoment.

### 3.1 Synthese von Hexylisocyanat

Hexylisocyanat wird aus dem um ein Kohlenstoff längeren Säurechlorid hergestellt <sup>[54]</sup>.

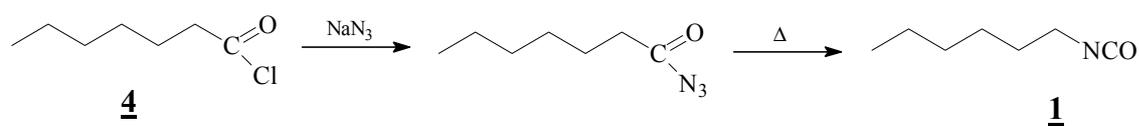


Abb. 3-3

Heptanoylchlorid (**4**) in Aceton wird zu einer gekühlten Lösung von Natriumazid in Wasser und Ligroin zugetropft. Das entstandene Azid wird mit Ligroin extrahiert, die getrocknete und gekühlte Lösung wird ohne weitere Isolierung des Azids zu 80°C heißem Ligroin zugetropft. Unter Stickstoffentwicklung lagert sich das Azid zum Isocyanat um. Das Rohprodukt wird über Calciumhydrid destilliert. Man erhält Hexylisocyanat in 62%er Ausbeute (bezogen auf Heptanoylchlorid).

### 3.2 Synthese von (S)-2-(2-methoxy-5-phenylazophenyl)-propylisocyanat (**2**)

Das photochrome Monomer **2** mit dem chiralen Zentrum nahe der Isocyanatgruppe wird aus (S)-3-Phenylbuttersäure **5** hergestellt<sup>[55]</sup>. Dieses Edukt enthält bereits ein chirales Zentrum in  $\beta$ -Stellung zur Säuregruppe (die später zum Isocyanat umgewandelt wird), so daß eine aufwendige Racemattrennung während der Synthese vermieden wird. Für die Einführung des Azochromophors wird eine aktivierende Gruppe benötigt. Zur Aktivierung des Aromaten wird in einer dreistufigen Synthese eine Hydroxygruppe selektiv in ortho-Stellung zum Spacer eingeführt<sup>[56]</sup>.

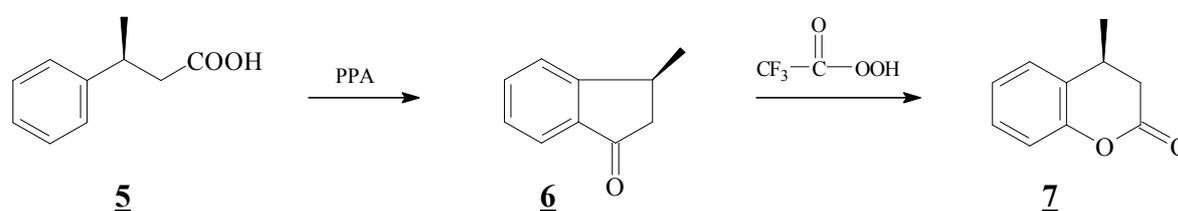


Abb. 3-4

Die (S)-3-Phenylbuttersäure **5** wird dazu durch Erhitzen mit Polyphosphorsäure (PPA) in das fünfgliedrige cyclische Keton **6** überführt<sup>[57]</sup>. Gegenüber der Friedel-Crafts-Acylierung hat diese Methode zur Herstellung cyclischer Ketone den Vorteil höherer Ausbeuten, und die Reaktion gelingt in einem Schritt, es muß kein Säurechlorid hergestellt werden<sup>[58]</sup>.

Das Keton **6** wird in einer Baeyer-Villiger-Oxidation durch Ringerweiterung zum Lacton **7** umgesetzt. Als Reagenz wird Trifluorperessigsäure verwendet, die aus Trifluoressigsäureanhydrid und 85%iger Wasserstoffperoxid-Lösung hergestellt wurde<sup>[59]</sup>. Die Reaktion verläuft unter Anlagerung der Persäure an die Carbonylgruppe und anschließender Abspaltung der der Persäure zugrundeliegenden Säure<sup>[60]</sup>. Dies geht um so besser, je höher die Säurestärke ist<sup>[61]</sup>. Mit Trifluorperessigsäure verläuft die Reaktion also rascher als mit Peressigsäure oder Perbenzoesäure<sup>[62],[63]</sup>.

Nach Öffnen des Lactonrings erhält man das Hydroxy-Derivat **8** des Ausgangsmaterials, d.h. man hat in der 3-Phenylbuttersäure am Aromaten eine Hydroxygruppe selektiv in ortho-Stellung eingeführt. Dieses phenolische OH dient der Aktivierung des Aromaten für die anschließende Azokupplung. Die Azokupplung an Phenolderivaten wird im basischen Milieu durchgeführt<sup>[64]</sup>, daher können Ringöffnung und Kupplung in einem Arbeitsvorgang erfolgen.

Anilin wird in halbkonzentrierter Salzsäure mit Natriumnitrit diazotiert<sup>[65]</sup>. Das Diazoniumsalz wird mit der (S)-3-(2-Hydroxy-phenyl)buttersäure **8** umgesetzt, die durch Kochen des (S)-4-Methyl-2-Chromanons **7** in 10%iger Natronlauge erhalten wurde.

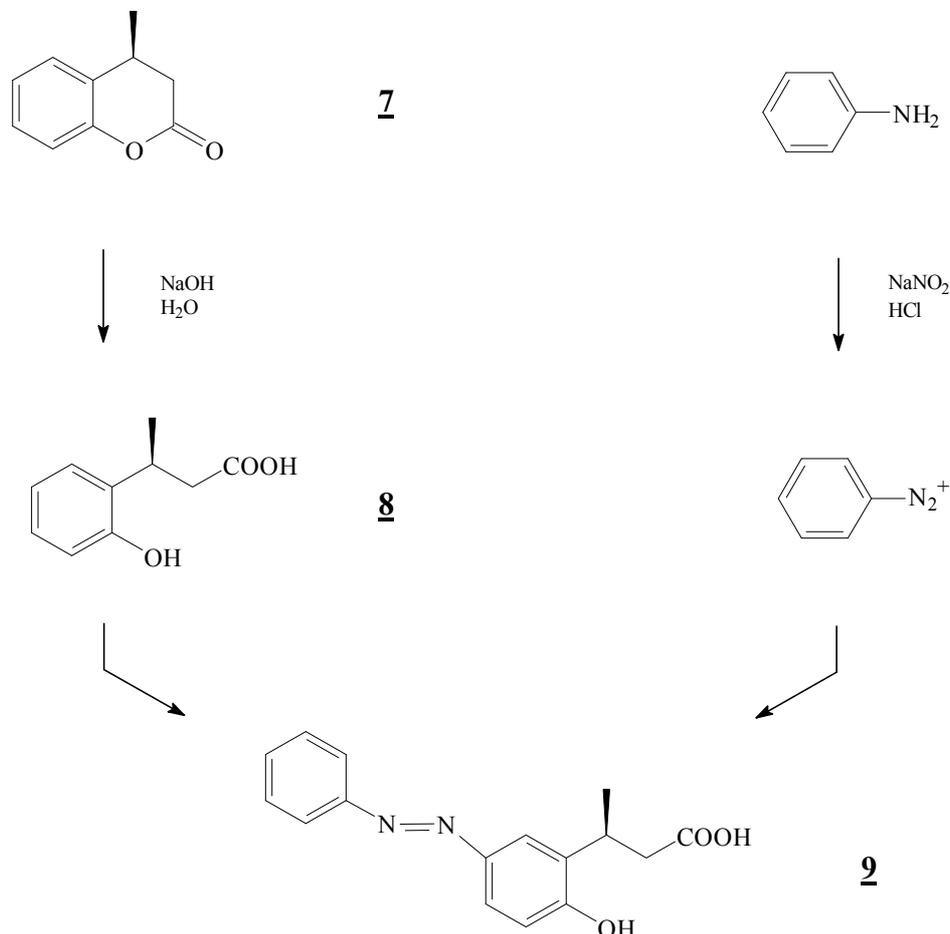


Abb. 3-5

Um eine Rückbildung des Lactonrings bei der Umwandlung der Säure in das Isocyanat zu verhindern, muß die Hydroxyfunktion geschützt werden. Dies ist nicht auf direktem Weg möglich. Bei einer Methylierung ist die Hydroxygruppe das stärkere Nukleophil, die Säure wird jedoch in stärkerem Maße deprotoniert. Sogar mit einem Überschuß des Methylierungsmittels erhält man stets ein Gemisch, das auch nicht veretherte Produkte enthält. Die Säure wird deshalb zunächst quantitativ verestert, und danach kann nahezu quantitativ verethert werden. Diese Vorgehensweise hat weiterhin den Vorteil, daß das vollständig geschützte Produkt nach Reinigung durch Säulenchromatographie in hoher Reinheit erhalten werden kann.

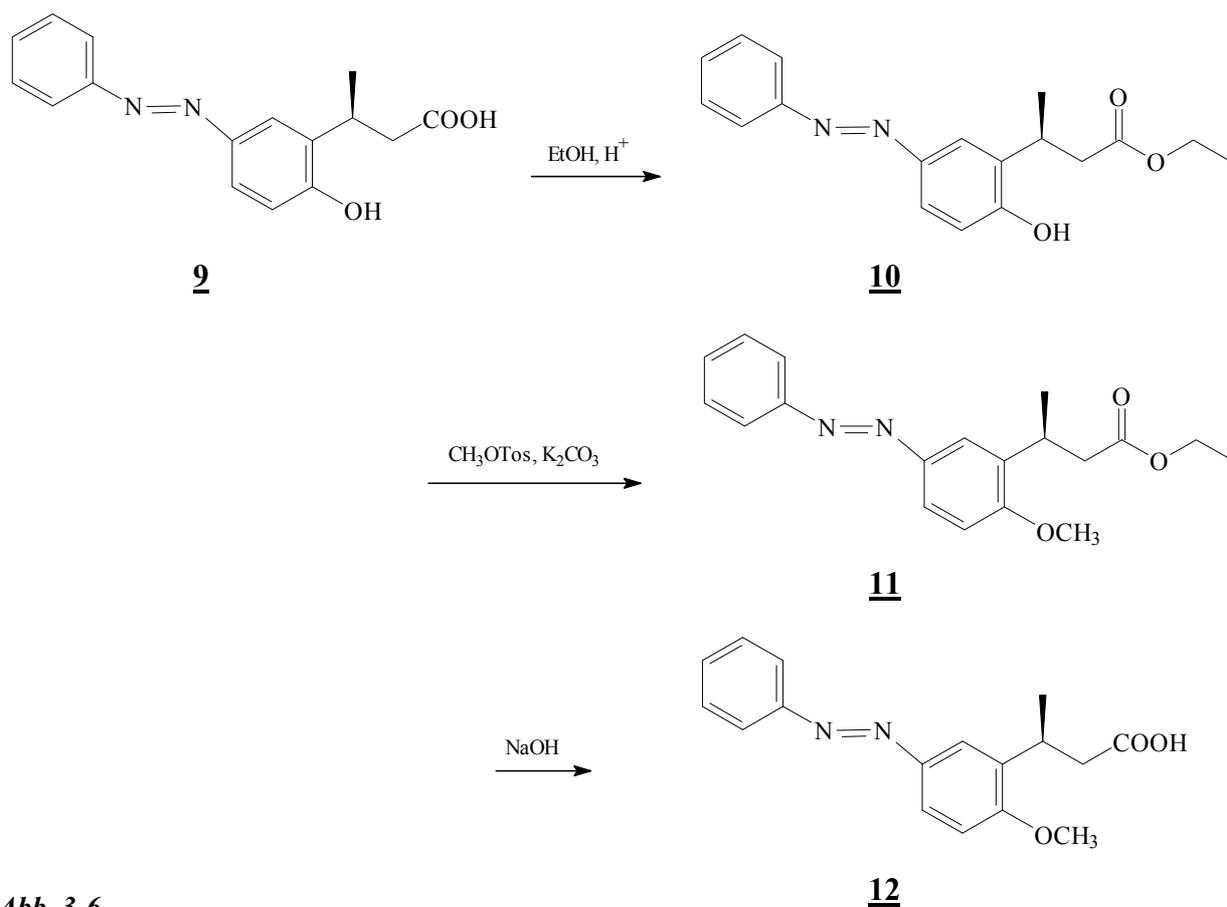


Abb. 3-6

(S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)buttersäure **9** wird mit einem Überschuß Ethanol und einer katalytischen Menge Schwefelsäure in Chloroform im inversen Wasserabscheider umgesetzt. Der entstandene Ester **10** wird in einer Claisenveretherung<sup>[66]</sup> mit einer äquimolaren Menge Methyltosylat methyliert, zur Deprotonierung der Hydroxygruppe wird dabei ein sechsfacher Überschuß Kaliumcarbonat verwendet. Der Ester **11** wird anschließend verseift.

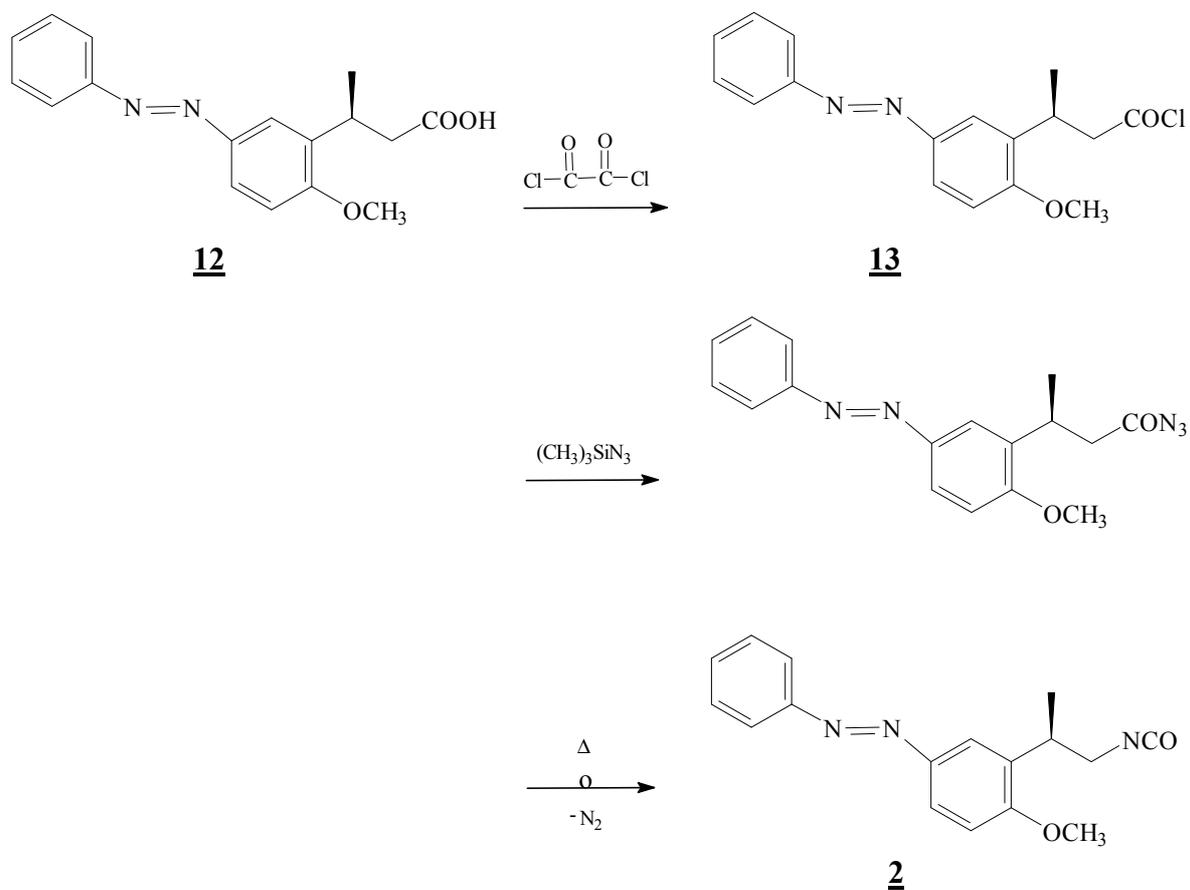


Abb. 3-7

Die Säure **12** wird mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid überführt. Oxalylchlorid ist besonders geeignet, weil es so mild reagiert, daß auf ein Lösungsmittel verzichtet werden kann, alle anfallenden Nebenprodukte (CO, CO<sub>2</sub>, HCl) gasförmig sind und nicht umgesetztes Oxalylchlorid wegen seines niedrigen Siedepunktes (63-64°C) leicht zu entfernen ist. Das Säurechlorid **13** wird ohne weitere Aufarbeitung mit Trimethylsilylazid zum Säureazid umgesetzt, welches sofort einem Curtius-Abbau unterliegt und sich unter Abspaltung von Stickstoff in das gewünschte (S)-2-(2-methoxy-5-phenylazophenyl)-propylisocyanat (**2**) umlagert. Trimethylsilylazid ist ein günstiges Reagenz zur Azidierung von Säurechloriden, da es im Gegensatz zu Natriumazid thermostabil und nicht explosiv ist<sup>[67]</sup>. Das rohe Isocyanat wird in einer Kugelrohrdestille im Vakuum fraktioniert.



Für die Veretherung des phenolischen Azofarbstoffs mit dem chiralen Alkohol stellt man zunächst aus dem Pentanol **16** mit Trifluorsulfonsäureanhydrid einen aktivierten Ester **21** her. Den Azofarbstoff **20** deprotoniert man mit DBU (Diazabicycloundecen) zum Phenolat **22**.

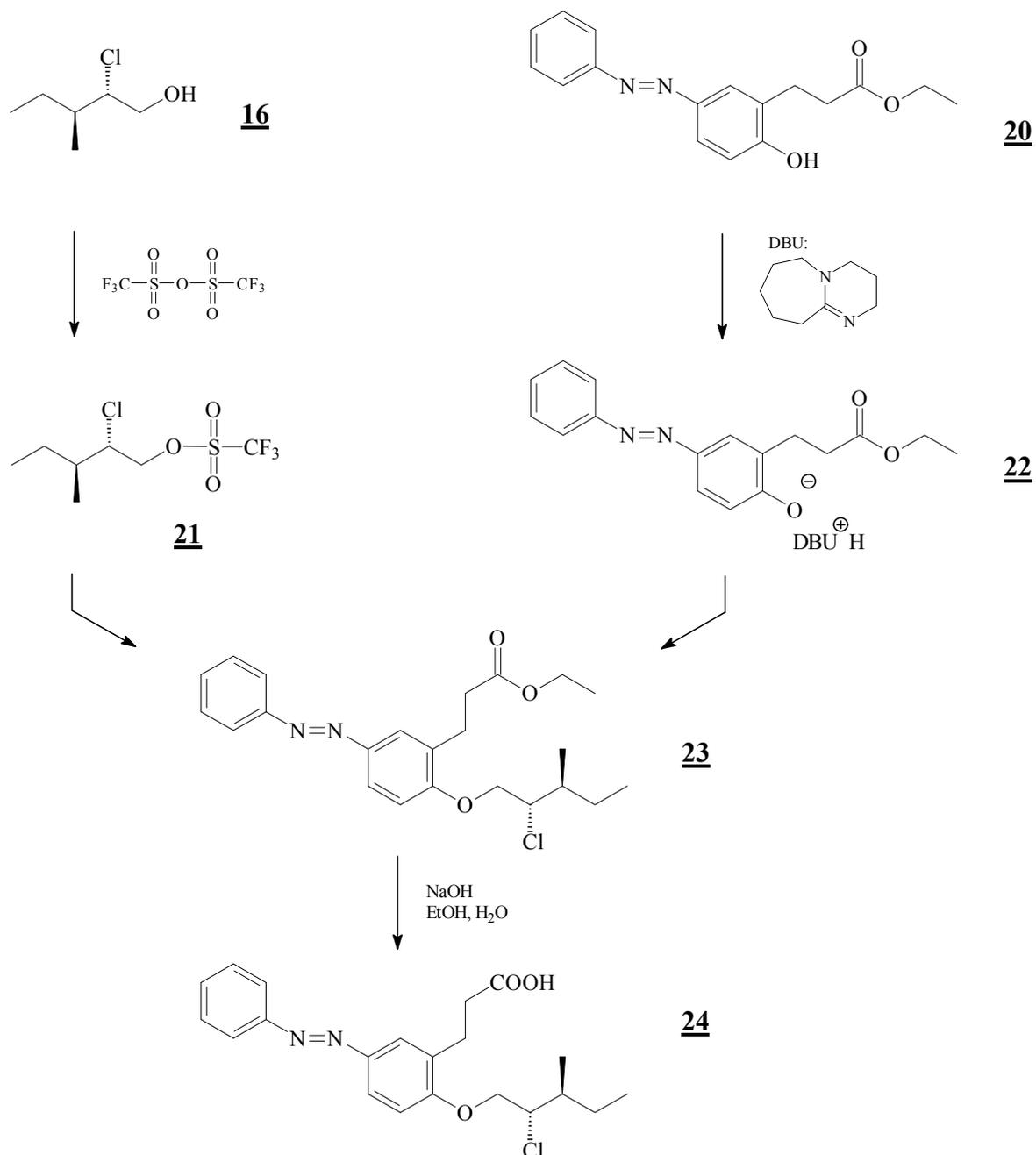


Abb. 3-10

Durch Vereinigung der beiden aktivierten Komponenten mit DBU als Säurefänger erhält man das Azobenzolderivat mit chiraler Seitengruppe **23**<sup>[71]</sup>. Die Ethylschutzgruppe der Säurefunktion wird in alkoholischer Natronlauge entfernt.

Die Säure **24** wird durch Säulenchromatographie gereinigt. Anschließend wird analog wie bei Monomer **2** die Säuregruppe zur Isocyanat-Funktionalität umgewandelt.

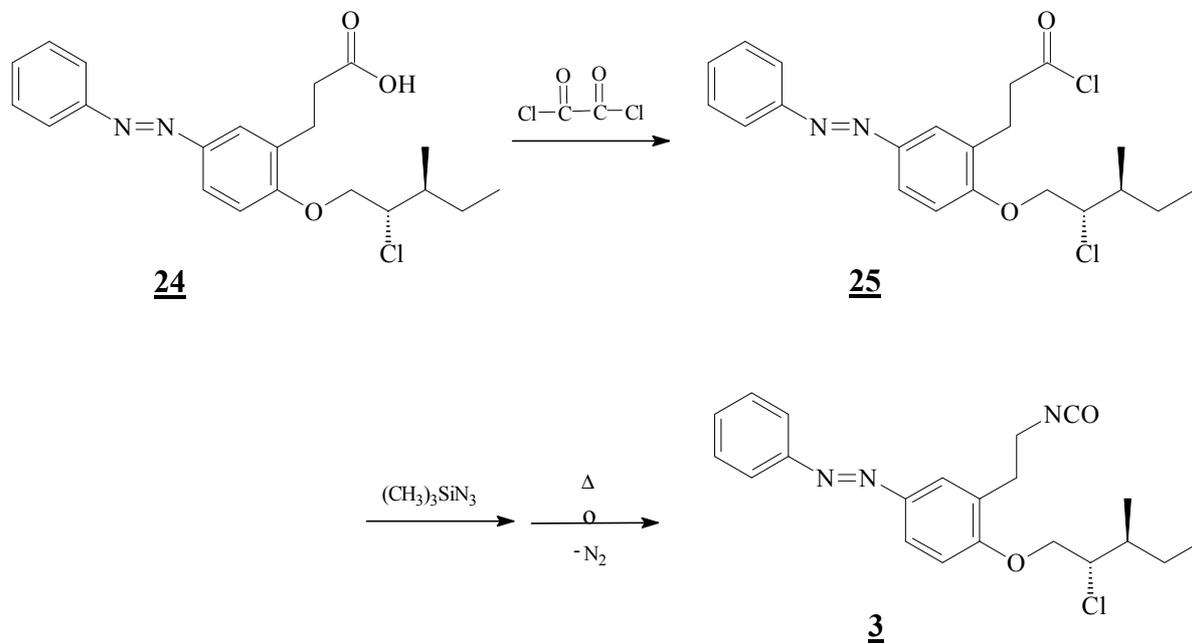


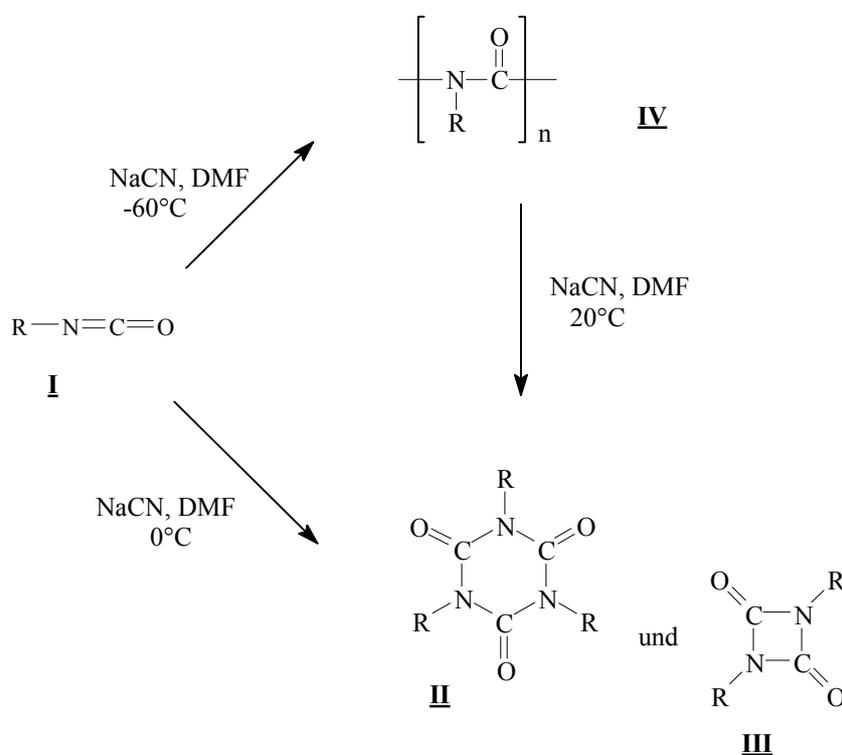
Abb. 3-11

Dazu wird die Säure mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid **25** überführt. Durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid in Toluol und anschließendem Curtius-Abbau erhält man das gewünschte 2-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-ethylisocyanat (**3**). Das rohe Isocyanat **3** wird in der Kugelrohrdestille im Vakuum fraktioniert.

## 4. Synthese der Polymere

### 4.1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten

Mono-Alkyl- und Arylisocyanate **I** bilden in Gegenwart basischer Verbindungen zyklische Trimere (Isocyanurate) **II** und Dimere (Uretidione) **III** <sup>[72],[73]</sup>. Bei niedrigeren Temperaturen und geeigneten Bedingungen treten neben den cyclischen Verbindungen auch polymere Isocyanate **IV** auf, wobei der Polymeranteil mit sinkender Temperatur steigt <sup>[4],[74]</sup>. Bei ihrer Entdeckung war dies das erste Beispiel für eine Additionsreaktion an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung.



**Abb. 4-1:** Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Isocyanaten mit NaCN

Für die anionische Polymerisation von Monoisocyanaten sind eine Vielzahl von Initiatoren mit Erfolg verwendet worden, darunter waren suspendiertes Natrium, Natriumcyanid (NaCN), Lithium- und andere Metallalkyle, verschiedene Nickelkomplexe, Naphthylnatrium und die Natriumverbindungen einiger  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen <sup>[4],[75]</sup>. Als Lösungsmittel eignen sich je nach Initiator beispielsweise: N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) <sup>[75]</sup>. Bei Poly(phenylisocyanaten) gelang die Initiierung auch elektrochemisch <sup>[76]</sup> oder durch  $\gamma$ -Strahlung <sup>[77]</sup>. Erfolglos sind dagegen Versuche mit radikalischen und kationischen Initiatoren verlaufen <sup>[74]</sup>.

Die meist verwendete Methode für die anionische Polymerisation von Monoisocyanaten ist die Verwendung von NaCN als Initiator und DMF als Lösungsmittel<sup>[78]</sup>. Vorteile dieser Methode sind die hohen Ausbeuten an Polymeren mit hohen Molekulargewichten bei kurzer Polymerisationszeit und die im Vergleich zu anderen Initiator-Systemen geringe Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff<sup>[78]</sup>. Der optimale Temperaturbereich für hohe Ausbeuten liegt bei -50 bis -70°C<sup>[4]</sup>.

Die Initiierung verläuft über den Angriff des Cyanidanions am elektrophilen Kohlenstoff der Isocyanatgruppe und Bildung eines Amid-Anions. Dieses Anion addiert rasch weitere Isocyanate. Bei tiefen Temperaturen entsteht so in einer Kettenreaktion das Polymer. Durch Protonen und andere elektrophile Reagenzien kann das Kettenwachstum abgebrochen werden (Abb. 4-2).

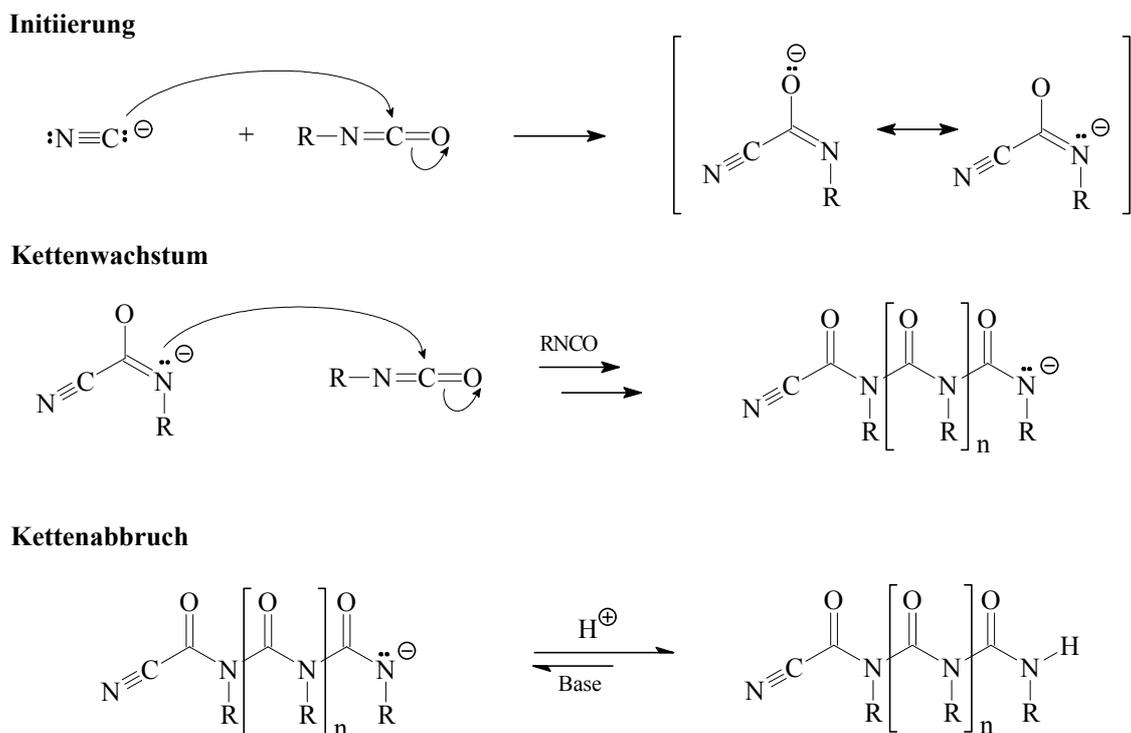


Abb. 4-2

Die anionische Polymerisation von Isocyanaten ist nicht lebend<sup>[12]</sup>, man erhält Polymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, da das Kettenwachstum schnell gegenüber der Initiierung ist und die Polymere ausfallen. Eine lebende Polymerisation von Isocyanaten ermöglichen Titankomplexe wie z.B.  $\text{TiCl}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ <sup>[79],[80]</sup>. Diese Methode ist für die in dieser Arbeit verwendeten Monomere nicht geeignet, da der Titankomplex in Gegenwart von Azobenzol nicht stabil ist.

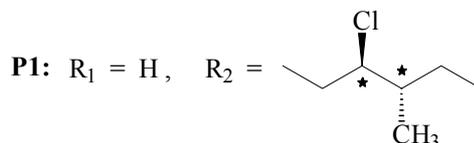
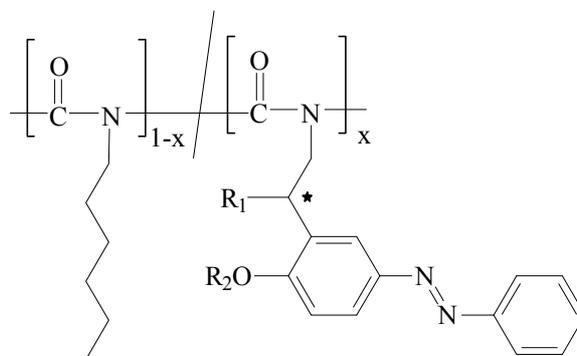


## 4.2 Darstellung der Copolymere

Es werden zwei verschiedene Copolymer-Serien hergestellt:

**P1** Hexylisocyanat (**1**) wird mit verschiedenen Anteilen 2-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-ethylisocyanat (ClAzoEIC, **3**) copolymerisiert.

**P2** Hexylisocyanat (**1**) wird mit verschiedenen Anteilen (S)-2-(2-methoxy-5-phenylazophenyl)-propylisocyanat (MAzoPIC, **2**) copolymerisiert.

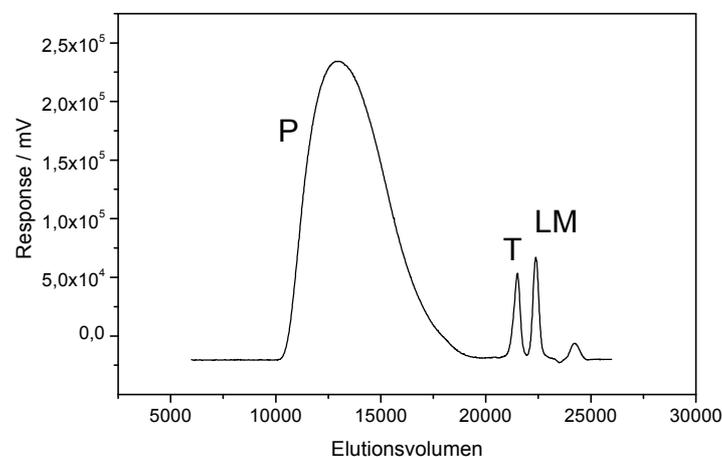


Die Lösung der beiden Monomere in DMF (1,3 mmol pro ml Lösungsmittel) wird auf  $-65^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird der Initiator (0,3 mg NaCN pro ml DMF) zugegeben. Wenige Sekunden später fällt das gebildete Polymer aus. Nach einer Stunde wird die Fällungspolymerisation durch Zugabe von gekühltem Methanol abgebrochen. Die isolierten Polymere werden durch Umfällen aus THF in Methanol gereinigt.

### 4.3 Charakterisierung der Copolymere

Die hergestellten Polymere werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und UV/VIS Spektroskopie untersucht.

In der GPC werden bis auf den Trimerenpeak, welcher einen Trimerenanteil kleiner als 1 % zeigt, keine weiteren niedermolekularen Anteile detektiert (Abb. 4-4). Die Molekulargewichte werden durch Lichtstreuung und durch Kalibrierung mit Polyisocyanat-Standards bestimmt. Bei den Standards handelt es sich um vier engverteilte Poly(hexylisocyanat) Proben mit bekannten Molekulargewichten, die durch lebende Polymerisation mit Titankatalysatoren hergestellt wurden.



**Abb. 4-4:** GPC Messung von **P2-6** (P = Polymer, T = Trimere, LM = Lösungsmittel)

Bisherige Experimente haben gezeigt, daß Isocyanate statistisch copolymerisieren.<sup>[18],[33],[81]</sup>

Daher ist zu erwarten, daß die Copolymerzusammensetzungen mit den entsprechenden Monomeransätzen übereinstimmen. Der tatsächliche Farbstoffanteil in den Copolymeren wird anhand der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Bande ( $\lambda = 350$  nm) im UV/VIS Spektrum bestimmt. Dazu werden die Extinktionskoeffizienten der Polymere mit dem Extinktionskoeffizienten des jeweiligen Azomoners verglichen.

Das mittlere Molekulargewicht  $M$  einer Wiederholungseinheit wird nach Gl. (4-1) bestimmt.

$$(4-1) \quad M = \frac{x_{\text{Azo}} \cdot M_{\text{Azo}} + x_{\text{HIC}} \cdot M_{\text{HIC}}}{100\%} \quad \text{mit: } \begin{array}{ll} x_{\text{Azo}} & \text{Molenbruch an Farbstoffmonomer im Polymer} \\ & \text{in [mol\%] (bestimmt durch UV Spektroskopie)} \\ M_{\text{Azo}} & \text{Molekulargewicht des Farbstoffmonomers} \\ x_{\text{HIC}} & \text{Molenbruch an Hexylisocyanat im Polymer} \\ & \text{in [mol\%] (100\% - } x_{\text{Azo}}) \\ M_{\text{HIC}} & \text{Molekulargewicht von Hexylisocyanat} \end{array}$$

**Tabelle 4-1:** Zusammensetzung der Copolymere aus HIC und ClAzoEIC und aus HIC und MAzoPIC

$x_{\text{Azo}}$	Molenbruch der Farbstoffseitenketten, bestimmt mittels UV-Spektroskopie					
$x_1$	Molenbruch an Farbstoff ClAzoEIC in der Monomermischung					
$x_2$	Molenbruch an Farbstoff MAzoPIC in der Monomermischung					
$M_w$ (LS)	Molekulargewicht (Gewichtsmittel) bestimmt durch GPC-Lichtstreuungskopplung, mit Viskositäts- und RI-Detektor					
$M_w$ (PIC)	Molekulargewicht (Gewichtsmittel) bestimmt durch GPC, viskosimetrisch, geeicht mit Poly(hexylisocyanat) Standards ( $M_w$ (Standards) = 14.700/34.200/57.800/116.400)					
$M$	Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit nach Gleichung (4-1)					

	$x_{\text{Azo}}$ [mol%]	$x_1$ [mol%]	$x_2$ [mol%]	$M_w$ (LS)	$M_w$ (PIC)	$M$ [g/mol]	Ausbeute [%]
<b>P1-1</b>	8,0	11,3		219.400	151.500	147,7	82
<b>P1-2</b>	12,5	19,7		163.400	108.100	159,4	85
<b>P1-3</b>	15,0	29,4		132.700	83.000	165,9	59
<b>P1-4</b>	18,2	40,5		103.100	62.400	173,9	50
<b>P1-5</b>	20,2	42,6		115.200	67.300	179,1	52
<b>P2-1</b>	0,4		0,5	188.200	145.300	127,8	36
<b>P2-2</b>	0,7		1,0	220.600	161.900	128,3	41
<b>P2-3</b>	0,9		2,1	209.300	190.000	128,8	25
<b>P2-4</b>	4,1		5,1	321.100	205.400	134,1	64
<b>P2-5</b>	7,8		10,1	204.500	145.600	140,3	48
<b>P2-6</b>	16,2		19,0	122.100	90.300	154,3	54

In Tabelle 4-1 erkennt man eine Abreicherung des Farbstoffanteils  $x_{\text{Azo}}$  gegenüber der Monomermischung. Je höher der Anteil an Farbstoffmonomer in der Monomermischung, desto stärker die Abreicherung. Die Ursache hierfür könnte der hohe sterische Anspruch des Azomoners sein. Wegen der Methylgruppe im Spacer ist bei **P2** die sterische Hinderung größer und damit auch die Ausbeute geringer.

Wenn man die durch Lichtstreuung und Polyisocyanat-Eichung aus der GPC ermittelten Molekulargewichte vergleicht, zeigt sich, daß die durch Lichtstreuung ermittelten deutlich größer sind. Da die Polymere zum Teil größere Molekulargewichte haben als die bei der Kalibrierung verwendeten Polyisocyanat-Standards, muß extrapoliert werden, was die

---

Genauigkeit dieser Methode eingeschränkt. Eine Fehlerquelle bei der Lichtstreuung ist die Bestimmung von  $dn/dc$  aus dem RI-Detektor Signal. Bei der Auswertung wird nur der Polymerpeak berücksichtigt, nicht jedoch der Trimerenpeak (vgl. Abb. 4-4). Bei kleinem Trimerenanteil sollte die Abweichung gering sein. Beide Methoden sind sehr viel zuverlässiger als die früher verwendete Eichung gegen Polystyrol Standards. Eine noch höhere Genauigkeit könnte durch unabhängige Bestimmung von  $dn/dc$  und durch Synthese von Poly(hexylisocyanat) Standards mit höherem Molekulargewicht erreicht werden.

## 5. Photochemische Isomerisierung

### 5.1 Bestrahlung

Die Konfiguration der Azo-Seitengruppen in photochromen Polyisocyanaten kann durch photochemische Isomerisierung verändert werden. Ermöglicht wird dies durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften des cis- und des trans-Isomers (Abb. 5-1). Die trans→cis Isomerisierung kann bei 365 nm (mit Hilfe eines Interferenzfilters) durchgeführt werden. Dabei wird am  $\pi\text{-}\pi^*$  Übergang des trans-Isomers bestrahlt. Da die  $\pi\text{-}\pi^*$  Bande des cis-Isomers zu deutlich kürzeren Wellenlängen verschoben ist, ist die Absorption des cis-Isomers bei 365 nm nur sehr gering. Im photostationären Zustand erhält man über 95% an cis-Isomer. Die cis→trans Isomerisierung wird durch sichtbares Licht (oberhalb 420 nm, mit Hilfe eines Kantenfilters) ausgelöst. Dabei wird an der  $n\text{-}\pi^*$  Bande beider Isomere bestrahlt. Durch den deutlich höheren Extinktionskoeffizienten des cis-Isomers erzielt man Ausbeuten von ca. 80% an trans-Isomer im photostationären Zustand (Abb. 5-1). Um 100% an trans-Isomer zu erhalten, muß man die Lösung im Dunkeln stehen lassen (ca. eine Woche bei Raumtemperatur). Das cis-Isomer relaxiert dann zum thermodynamisch stabileren trans-Isomer zurück. Die Dunkelreaktion wird in Kapitel 6 genauer untersucht. Für die Untersuchungen in diesem Kapitel sei vorweggenommen, daß das cis-Isomer der in dieser Arbeit verwendeten Azofarbstoffe eine hohe Lebensdauer besitzt und so langsam reiso­merisiert, daß spektroskopische Untersuchungen im cis-Zustand problemlos möglich sind.

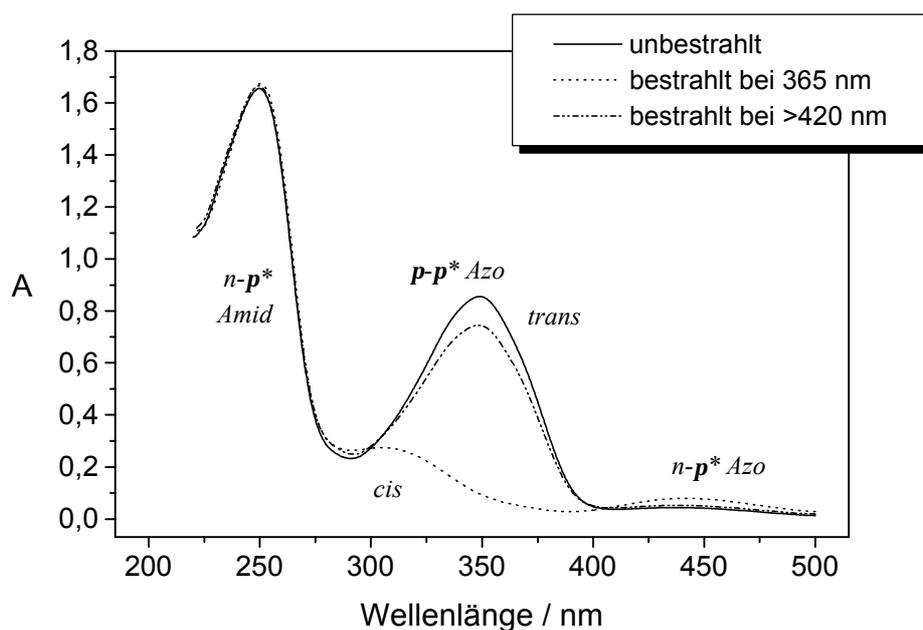
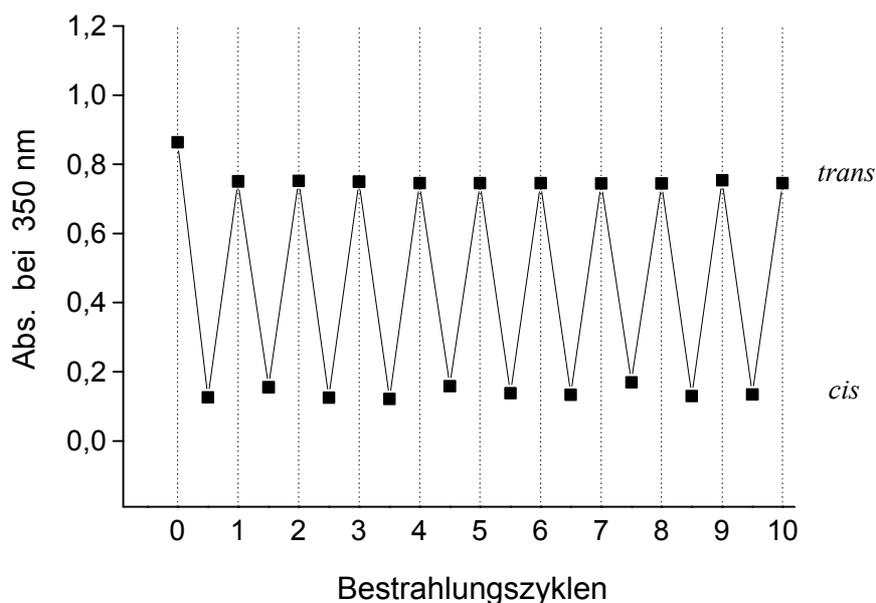


Abb. 5-1: UV/VIS Spektren von P2-5 (0,5 g/l in THF)

Der photochemische trans-cis-trans Isomerisierungsvorgang kann mehrmals wiederholt werden. Nach zehn Isomerisierungszyklen sind die UV/VIS Spektren der beiden Bestrahlungszustände immer noch unverändert. Die Absorption am Maximum der  $\pi\text{-}\pi^*$  Bande des trans-Isomers kehrt stets zum selben Wert zurück (Abb. 5-2). Es findet keine Zersetzung des Materials durch die Bestrahlung oder weitere Photoreaktionen statt.



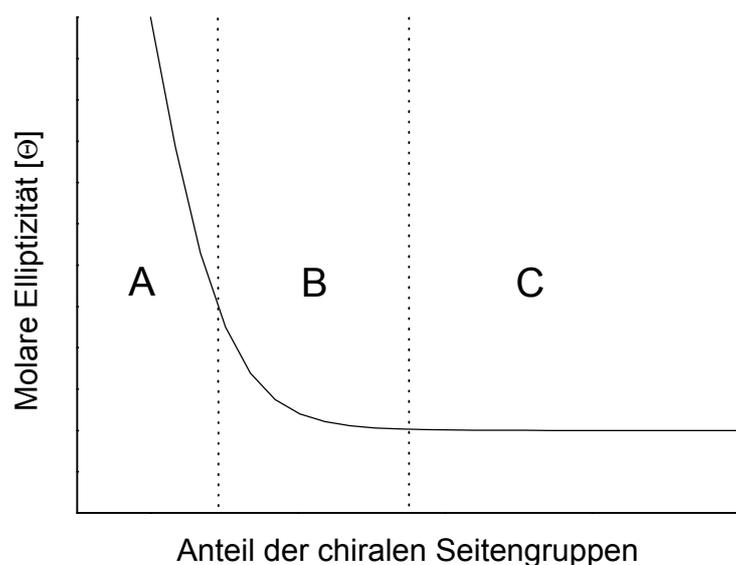
**Abb. 5-2:** Absorption am Maximum der  $\pi\text{-}\pi^*$  Bande des trans-Isomers von **P2-5** bei wiederholten Isomerisierungszyklen (trans-cis-trans)

Alle Polymere der Serien **P1** und **P2** haben qualitativ das gleiche UV/VIS Spektrum, es variiert lediglich die Intensität der Azobanden, woraus der Anteil an Farbstoffseitengruppen im Polymer berechnet werden kann (siehe hierzu Kapitel 4.3). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Polymeren zeigen sich in den chiroptischen Eigenschaften.

## 5.2 Circular dichroismus im Bereich der Hauptkette

Durch Messung des Circular dichroismus im Absorptionsbereich des Amidchromophors der Hauptkette kann die Konformation der Hauptkette unabhängig vom Isomerisierungszustand der Seitenkette untersucht werden. Die Messungen wurden in THF durchgeführt. Dieses Lösungsmittel wurde wegen der guten Löslichkeit aller Polymere gewählt, Polymere mit höheren Farbstoffgehalten sind in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Hexan, unlöslich. THF erlaubt nur Messungen oberhalb 220nm, wodurch eine Untersuchung im Bereich des  $n-\pi^*$  Übergangs der Hauptkette (255 nm, vgl. Abb. 5-1) gut möglich ist, das Exciton-Couplet der Hauptkettenchromophore bei niedrigeren Wellenlängen kann jedoch nicht beobachtet werden.

Bei allen Polymeren werden vor der Bestrahlung am  $n-\pi^*$  Übergang der Hauptkette negative molare Elliptizitäten gemessen, d.h. alle Polymere zeigen eine Bevorzugung eines Drehsinns und zwar einen Überschuss an M-Helices. Aufgrund ihres kooperativen Verhaltens wird die Polymerkette zum molekularen Verstärkungselement für die Chiralität der Seitenkette. Es handelt sich um typische Sergeants&Soldiers Systeme, bei denen ein kleiner Anteil chiraler Seitengruppen über die Kooperativität der Hauptkette die chiroptischen Eigenschaften des Gesamtsystems beeinflussen. Wie in Kapitel 1.2.2 erläutert wurde, zeigen diese eine typische Abhängigkeit der optischen Aktivität vom Anteil an chiralen Gruppen. Dies gilt auch für die molare Elliptizität  $[\Theta]$  (Abb. 5-3). Im Bereich A wächst  $[\Theta]$  linear, läuft auf eine Sättigung zu (Bereich B) und erreicht dann einen konstanten Wert (Bereich C).

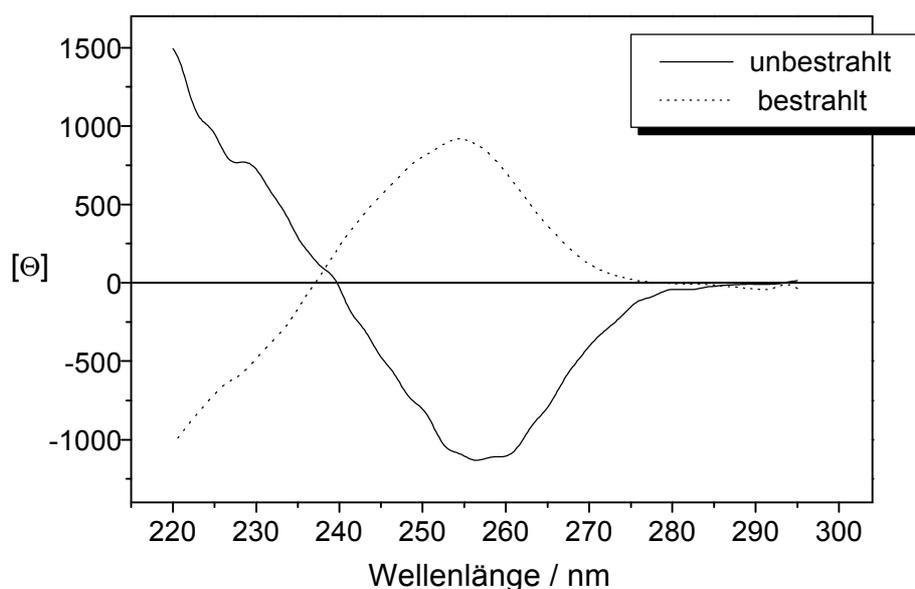


**Abb. 5-3:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der molaren Elliptizität vom Anteil an chiralen Gruppen bei chiralen Polyisocyanaten

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht verändert sich bei allen Polymeren die molare Elliptizität, d.h. das dynamische Helix-Gleichgewicht wird durch die Veränderungen in den Farbstoffseitenketten bei der Photoisomerisierung beeinflusst. Die Ergebnisse der Untersuchungen an beiden Polymeren werden im folgenden im einzelnen beschrieben.

### 5.2.1 CD Spektroskopie an den Polymeren P1

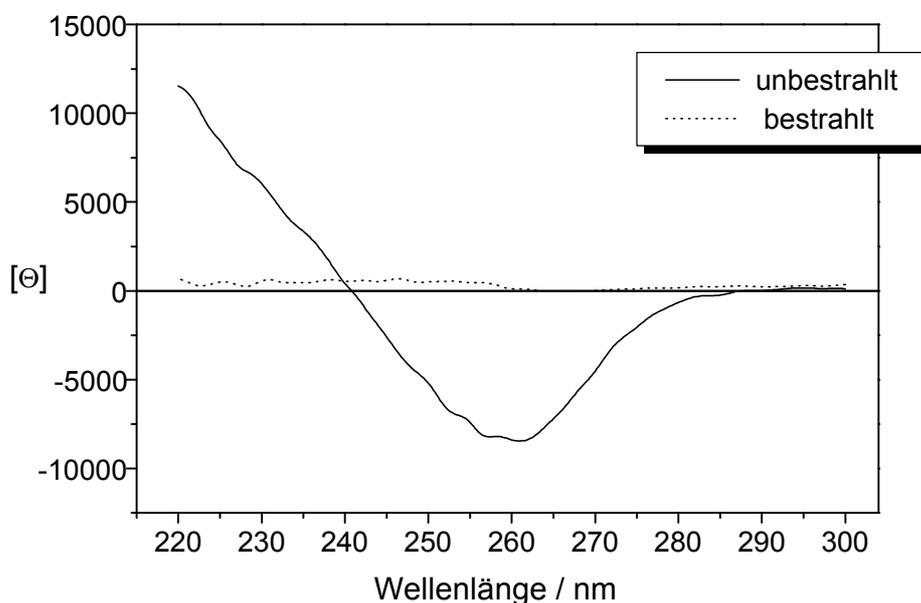
Die Polymere der Serie P1 zeigen vor der Bestrahlung im Absorptionsbereich der Amidchromophore der Hauptkette alle negative molare Elliptizitäten, was auf einen deutlichen Überschuss an M-Helix zurückgeführt werden kann. Bei Bestrahlung bei 365 nm beobachtet man einen Vorzeichenwechsel der molaren Elliptizität. Die Bevorzugung des M-helikalen Drehsinns nimmt ab, das Helix-Gleichgewicht verschiebt sich zur P-Helix. Bei einem Anteil an chiralen Seitengruppen bis zu 15 mol% ist so ein Schalten zu einem Überschuss P-Helix möglich (Abb. 5-4).



**Abb. 5-4:** CD Messungen an P1-1 im Absorptionsbereich der  $n\text{-}\pi^*$  Bande des Amidchromophors der Hauptkette. Die molaren Elliptizitäten  $[\Theta]$  ( $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$ ) sind bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Wiederholungseinheit. Die Spektren wurden vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm aufgenommen.

Dieses ungewöhnliche Verhalten im Vergleich zu früher untersuchten Systemen ähnlicher Struktur (vgl. Abb. 1-7) hängt möglicherweise mit dem durch das Chlor hohen Dipolmoment der chiralen Gruppe zusammen.

Bei höheren Anteilen geht die molare Elliptizität gegen Null (Abb. 5-5), d.h. man erhält nach der Bestrahlung bei 365 nm eine racemische Mischung aus P- und M-helikalen Segmenten.



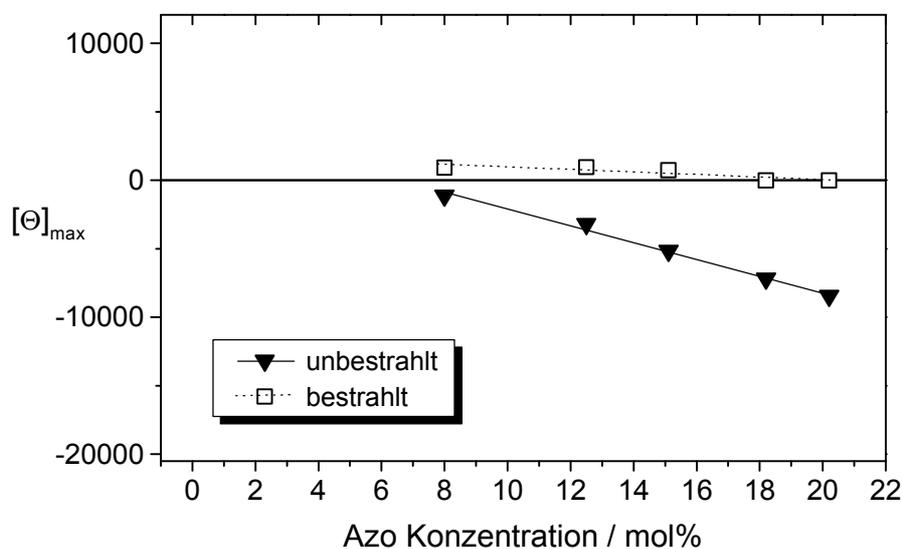
**Abb. 5-5:** CD Messungen an **P1-5** im Absorptionsbereich der  $n\text{-}\pi^*$  Bande des Amidchromophors der Hauptkette. Die molaren Elliptizitäten  $[\Theta]$  ( $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$ ) sind bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Wiederholungseinheit. Die Spektren wurden vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm aufgenommen.

Die molaren Elliptizitäten am Maximum der  $n\text{-}\pi^*$  Hauptkettenbande der Copolymere (im Bereich 240-280 nm) sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. In Abb. 5-6 sind diese Werte als Funktion des Farbstoffgehaltes aufgetragen. Man erkennt, daß die molaren Elliptizitäten bei diesem System linear vom Anteil der chiralen Azogruppen abhängen. Die in Abb. 5-6 eingezeichneten Geraden entstammen der linearen Regression. Aufgrund des großen Abstands der chiralen Gruppe zur Hauptkette ist die chirale Induktion nur gering. Deshalb gehören für diesen Polymertyp Konzentrationen bis zu 20 mol% in Bereich A von Abb. 5-3. Es ist kein Sättigungseffekt erkennbar.

**Tabelle 5-1:** Molare Elliptizitäten am Maximum der n- $\pi^*$  Hauptkettenbande der Polymere **P1**  
(Copolymere aus HIC und ClAzoEIC)

$x_{\text{Azo}}$  Anteil an chiralem Azomonomer in mol%  
 $[\Theta]_{\text{max}}(\text{trans})$  molare Elliptizität vor der Isomerisierung in  $\text{deg cm}^2 \text{ d mol}^{-1}$   
 $[\Theta]_{\text{max}}(\text{cis})$  molare Elliptizität nach der Isomerisierung in  $\text{deg cm}^2 \text{ d mol}^{-1}$

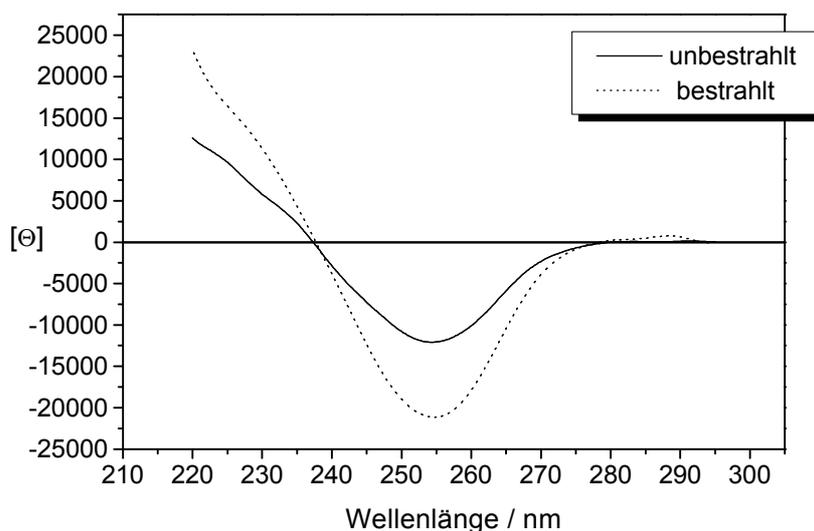
Polymer	$x_{\text{Azo}} / \text{mol}\%$	$[\Theta]_{\text{max}}(\text{trans})$	$[\Theta]_{\text{max}}(\text{cis})$
<b>P1-1</b>	8,0	-1.130	920
<b>P1-2</b>	12,5	-3.200	960
<b>P1-3</b>	15,1	-5.160	740
<b>P1-4</b>	18,2	-7.190	$\approx 0$
<b>P1-5</b>	20,2	-8.450	$\approx 0$



**Abb. 5-6:** Azo Konzentrationsabhängigkeit der molaren Elliptizitäten der Polymere **P1** im Absorptionsbereich der Hauptkette. Aufgetragen sind die Peakmaxima im Bereich der n- $\pi^*$  Bande des Amidchromophors vor (255 nm) und nach der Bestrahlung (258 nm) bei 365 nm.

### 5.2.2 CD Spektroskopie an den Polymeren P2

Die chirale Seitengruppe bei den Polymeren **P2** hat bedingt durch ihre Nähe zur Hauptkette eine hohe chirale Induktion. Alle Polymere zeigen eine hohe negative molare Elliptizität, d.h. einen hohen Überschuss an M-Helix (Abb. 5-7), sogar bei sehr geringen Farbstoffanteilen unter 1 mol%. Bei Bestrahlung nimmt dieser Überschuss stets noch zu.



**Abb. 5-7:** CD Messungen an **P2-4** im Absorptionsbereich der  $n\text{-}\pi^*$  Bande des Amidchromophors der Hauptkette. Die molaren Elliptizitäten  $[\Theta]$  ( $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$ ) sind bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Wiederholungseinheit. Die Spektren wurden vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm aufgenommen.

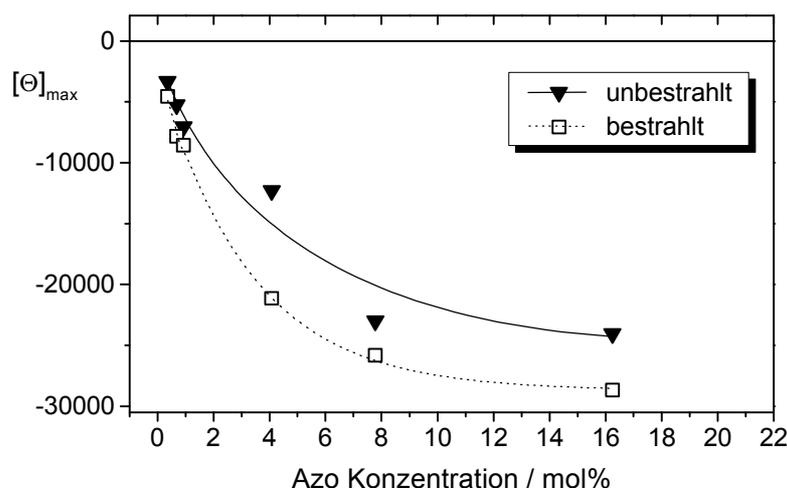
Die molaren Elliptizitäten am Maximum der  $n\text{-}\pi^*$  Hauptkettenbande der Copolymere (im Bereich 240-280 nm) sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. In Abb. 5-8 sind diese Werte als Funktion des Farbstoffgehaltes aufgetragen.

Die Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 5-8) verläuft nach Abb. 5-3. Bei kleinen Anteilen (unter 1 mol%) ist die Zunahme der molaren Elliptizität linear. Die Veränderung durch die Bestrahlung ist relativ gering, da nicht genügend chirale Gruppen vorhanden sind, um alle kooperativen Segmente zu beeinflussen. Im Bereich B ist die Zunahme weniger stark und bewegt sich auf eine Sättigung zu, im mittleren Bereich ist der Einfluß der Bestrahlung auf das Helix-Gleichgewicht am größten (4 mol%). Bei höheren Farbstoffanteilen läuft die Elliptizität auf einen konstanten Wert zu, der Effekt der Bestrahlung wird wieder kleiner.

**Tabelle 5-2:** Molare Elliptizitäten am Maximum der n- $\pi^*$  Hauptkettenbande der Copolymere **P2**  
(Copolymere aus HIC und MAzoPIC)

$x_{\text{Azo}}$	Anteil an chiralem Azomonomer in mol%
$[\Theta]_{\text{max}} (\text{trans})$	molare Elliptizität vor der Isomerisierung in $\text{deg cm}^2 \text{ d mol}^{-1}$
$[\Theta]_{\text{max}} (\text{cis})$	molare Elliptizität nach der Isomerisierung in $\text{deg cm}^2 \text{ d mol}^{-1}$

Polymer	$x_{\text{Azo}} / \text{mol}\%$	$[\Theta]_{\text{max}} (\text{trans})$	$[\Theta]_{\text{max}} (\text{cis})$
<b>P2-1</b>	0,4	-3.300	-4.500
<b>P2-2</b>	0,7	-5.200	-7.800
<b>P2-3</b>	0,9	-7.100	-8.500
<b>P2-4</b>	4,1	-12.100	-21.100
<b>P2-5</b>	7,8	-23.400	-25.800
<b>P2-6</b>	16,2	-24.100	-28.700

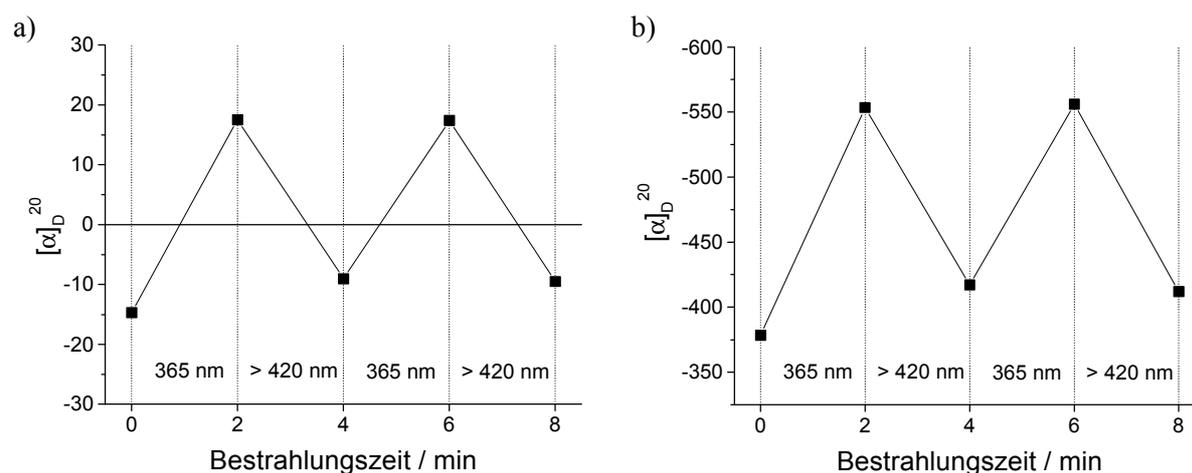


**Abb. 5-8:** Azo Konzentrationsabhängigkeit der molaren Elliptizitäten der Polymere **P2** im Absorptionsbereich der Hauptkette. Aufgetragen sind die Peakmaxima im Bereich der n- $\pi^*$  Bande des Amidchromophors (254 nm) vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm.

Vergleicht man die molaren Elliptizitäten beider Polymereserien (was direkt möglich ist, da in Abb. 5-6 und Abb. 5-8 an den Achsen derselbe Maßstab gewählt wurde), erkennt man, daß bei **P2** deutlich höhere molare Elliptizitäten bei geringeren Farbstoffanteilen als bei **P1** erreicht werden.

### 5.3 Reversibilität

Wie oben gezeigt (Abb. 5-2), kann der Isomerisierungsvorgang mehrfach wiederholt werden. Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $>420$  nm) erhält man wieder den trans Azochromophor. Dabei folgt das Helix-Gleichgewicht der Änderung in der Konfiguration der Seitenkette nach und kehrt wieder zum Zustand vor der ersten Bestrahlung zurück. Dann kann durch Bestrahlung bei 365 nm ein neuer Bestrahlungszyklus begonnen werden. Das Helix-Gleichgewicht folgt jeder Veränderung nach. Diese vollständige Reversibilität ist eine wichtige Eigenschaft, insbesondere für eine Anwendung als optischer Datenspeicher. Die großen Veränderungen in den chiroptischen Eigenschaften bei der Photoisomerisierung ermöglichen dabei auch einen Leseprozess außerhalb des Absorptionsbereichs des Materials. Der optische Drehwert ändert dabei entweder sein Vorzeichen oder er ändert sich um einen großen Betrag (Abb. 5-9).



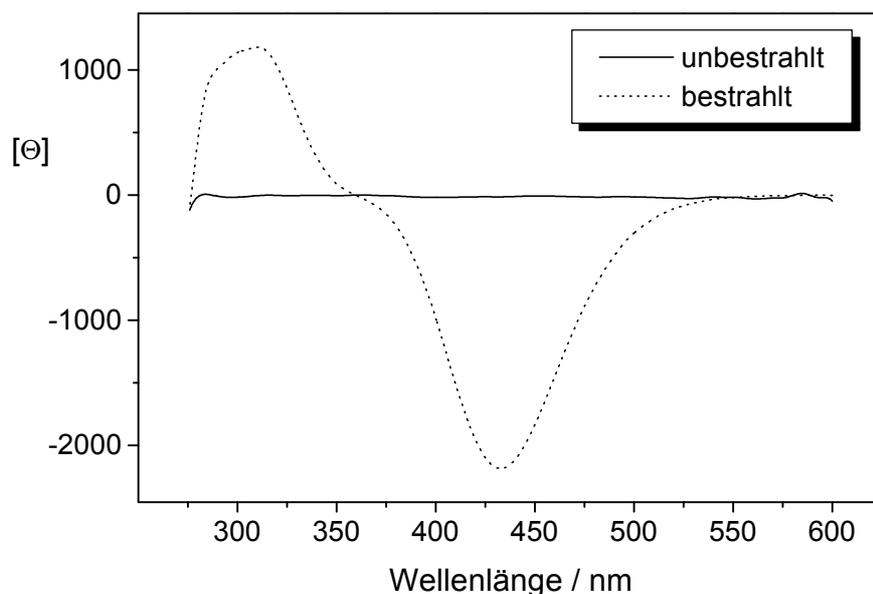
**Abb. 5-9:** Spezifische Drehung in  $\text{deg}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$  bei 589 nm von a) **P1-1** und b) **P2-5**, vor und nach mehreren Bestrahlungen (bestrahlt wurde jeweils bei der angegebenen Wellenlänge)

Die nötige Bestrahlungsdauer hängt dabei von der Intensität der verwendeten Lampe ab. Für eine technische Anwendung könnte eine Lichtquelle hoher Intensität (Laser) verwendet werden.

#### 5.4 Circulardichroismus im Bereich der Seitenkette

Zusätzlich zu den Banden im Absorptionsbereich der Hauptkette können auch Cotton-Effekte im Absorptionsbereich der Azochromophore der Seitenketten (300-500 nm) auftreten. Diese können dadurch zustande kommen, daß sich der inhärent achirale Chromophor durch seine Nähe zur Hauptkette in einer chiralen Umgebung befindet, oder durch eine chirale Anordnung der Chromophore untereinander (Exciton-Couplet).

Die Seitenkettenbanden der Serie **P1** waren sehr intensitätsschwach und wurden deshalb nicht genauer untersucht. Auch bei den Azo Chromophoren der Polymere **P2** konnten vor der Bestrahlung keine Cotton-Effekte beobachtet werden. Das cis-Isomer zeigt jedoch einen starken negativen Cotton-Effekt im Bereich des  $n-\pi^*$  Übergangs bei 432 nm und einen schwächeren positiven Cotton-Effekt am  $\pi-\pi^*$  Übergang bei 312 nm (Abb. 5-10). Während das trans-Isomer in die Lösung hinein ragen kann, befindet sich das verdrillte cis-Isomer offenbar in großer Nähe zur helikalen Hauptkette.



**Abb. 5-10:** CD Messungen an **P2-5** im Absorptionsbereich der Azo Seitengruppen vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm. Die molaren Elliptizitäten  $[\Theta]$  ( $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$ ) sind bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Wiederholungseinheit.

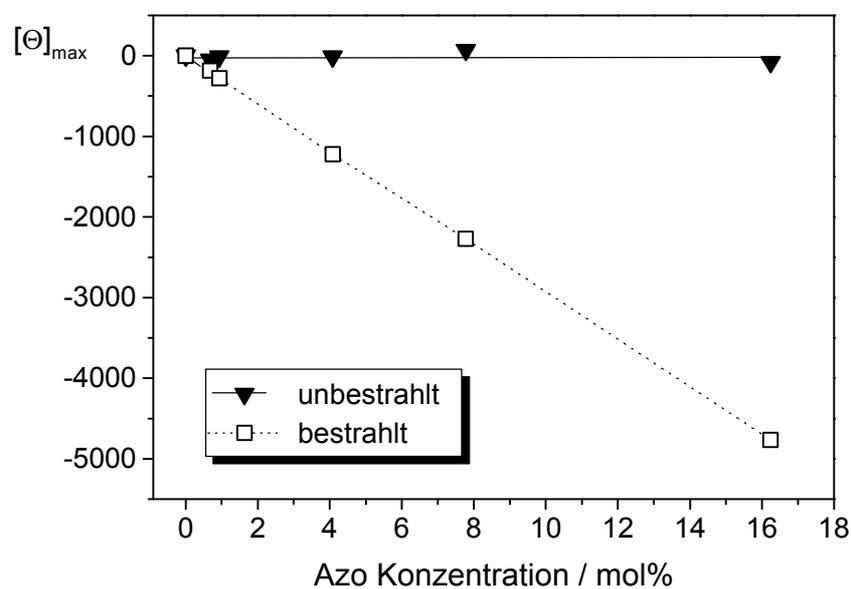
Es werden keine Exciton-Couplets beobachtet. Eine starke Wechselwirkung der Chromophore untereinander ist bei einem Farbstoffgehalt unter 20 mol% auch nicht zu erwarten<sup>[19]</sup>.

Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Elliptizität vom Anteil an chiralen Seitengruppen ist im Gegensatz zu den Hauptkettenchromophoren streng linear (Abb. 5-11).

**Tabelle 5-3:** Molare Elliptizitäten am Maximum der n- $\pi^*$  Seitenkettenbande (432 nm) der Copolymere **P2** (Copolymere aus HIC und MAzoPIC)

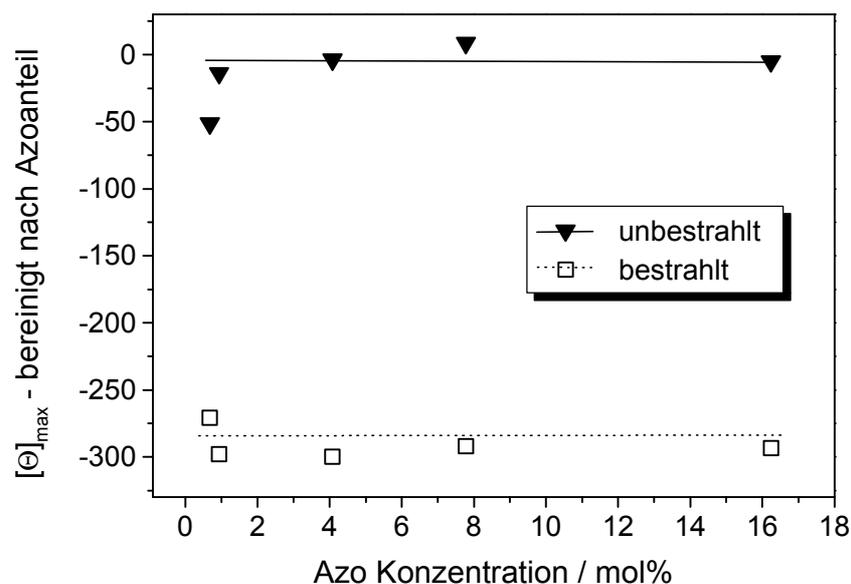
$x_{\text{Azo}}$  Anteil an chiralem Azomonomer in mol%  
 $[\Theta]_{\text{max}}$  (trans) molare Elliptizität vor der Isomerisierung in  $\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$   
 $[\Theta]_{\text{max}}$  (cis) molare Elliptizität nach der Isomerisierung in  $\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$

Polymer	$x_{\text{Azo}}$ / mol%	$[\Theta]_{\text{max}}$ (trans)	$[\Theta]_{\text{max}}$ (cis)
P2-1	0,4	$\approx 0$	$\approx 0$
P2-2	0,7	$\approx 0$	-180
P2-3	0,9	$\approx 0$	-280
P2-4	4,1	$\approx 0$	-1.220
P2-5	7,8	$\approx 0$	-2.270
P2-6	16,2	$\approx 0$	-4.770



**Abb. 5-11:** Azo Konzentrationsabhängigkeit der molaren Elliptizitäten der Polymere **P2** im Absorptionsbereich der Azo Seitengruppen. Aufgetragen sind die Peakmaxima im Bereich der n- $\pi^*$  Bande (432 nm). Die molaren Elliptizitäten  $[\Theta]$  ( $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$ ) sind bezogen auf das mittlere Molekulargewicht der Wiederholungseinheit.

Für die Interpretation dieser Messungen muß man beachten, daß die molaren Elliptizitäten der Seitenkette – im Gegensatz zu denen der Hauptkette – direkt von der Konzentration der Azogruppen abhängen. Um den Einfluß der chiralen Umgebung auf den einzelnen inhärent achiralen Chromophor beurteilen zu können, müssen die molaren Elliptizitäten noch durch die molare Azo Konzentration ( $x_{\text{Azo}}$ ) dividiert werden (Abb. 5-12). Die molare Elliptizität des cis-Isomers ist nun im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, d.h. der induzierte Cotton-Effekt hängt nicht von der Lage des Helix-Gleichgewichts ab.

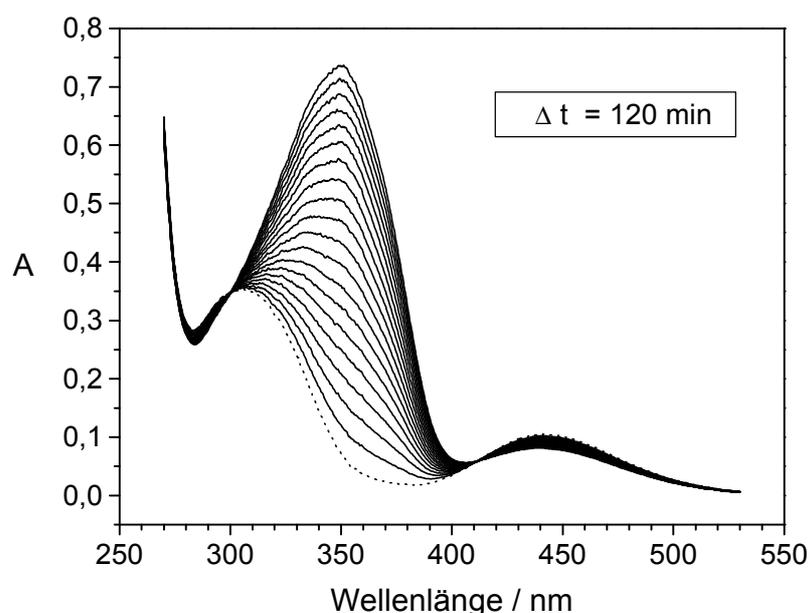


**Abb. 5-12:** Azo Konzentrationsabhängigkeit der molaren Elliptizitäten der Polymere **P2** im Absorptionsbereich der Azo Seitengruppen. Die Werte aus *Abb. 5-11* wurden vom Azoanteil unabhängig gemacht, um den Einfluß des Helix-Gleichgewichts auf den einzelnen Chromophor studieren zu können.

Für hohe Azo Konzentrationen ist dies das erwartete Ergebnis. Durch die starke Bevorzugung eines Drehsinns liegt die Hauptkette überwiegend in der M-helikalen Konformation vor und der einzelne Chromophor „sieht“ nur einen einheitlich M-helikalen Bereich in seiner Nachbarschaft. Für niedrige Azo Konzentrationen erwartet man dagegen geringere molare Elliptizitäten, da hier auch P-helikale Bereiche vorliegen. Wir nehmen deshalb an, daß die M-helikalen Bereiche bevorzugt in der Nähe der wenigen chiralen Azo Chromophore und die P-helikalen Bereiche bevorzugt in den achiralen Kettenabschnitten vorliegen, da dies die energetisch günstigste Konformation ist. Dadurch „sieht“ auch in diesem Fall der einzelne Chromophor mit großer Wahrscheinlichkeit nur einen einheitlich M-helikalen Bereich.

## 6. Thermische Rückisomerisierung

Läßt man eine verdünnte Lösung eines photochromen Polyisocyanats, die zuvor bei 365 nm bis zum photostationären Zustand bestrahlt wurde, einige Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen und untersucht diese anschließend spektroskopisch, so erhält man wieder die Spektren des unbestrahlten Zustands. Im Gegensatz zur photochemischen Rückisomerisierung erhält man wieder zu 100% die trans-Form der Azogruppe, und die Elliptizität im Absorptionsbereich des Amidchromophors erreicht wieder den ursprünglichen Wert. Die Azogruppen relaxieren in die thermodynamisch stabile Konfiguration zurück und die Helix folgt offenbar auch dieser Veränderung der chiralen Induktion reversibel nach. Im Laufe des Relaxationsprozesses, wenn einzelne Seitengruppen schon rückisomerisiert sind, während andere sich noch im cis-Zustand befinden, ist die Helix zwei verschiedenen - verschieden stark induzierenden - chiralen Gruppen ausgesetzt. Ob und wenn ja, in welcher Weise die Helix diesen langsamen Veränderungen jeweils folgen kann, gibt Aufschluß über die Bewegung der Helix-Reversals. Die Dunkelreaktion wurde deshalb im Detail untersucht. Zunächst wurde die thermische Relaxation des Chromophors im UV Spektrometer untersucht. Nach Erreichen des photostationären Zustands wurde in Intervallen von 2 Stunden das UV Spektrum aufgenommen (Abb. 6-1). Die Azogruppen relaxieren in die trans-Form zurück, die Absorption am Maximum der  $\pi$ - $\pi^*$  Bande des trans-Isomers (350 nm) nimmt zu. Zwei isosbestische Punkte bei 300nm und bei 410 nm zeigen die Einheitlichkeit der Reaktion.



**Abb. 6-1:** UV/VIS Spektren von **P2-6** (0,5 g/l THF),  $\times$  direkt nach der Bestrahlung, danach im Abstand von 120 Minuten

Die Auswertung wird mithilfe der Methode der formalen Integration nach Mauser<sup>[82],[83]</sup> durchgeführt. Die thermische cis-trans Isomerisierung von Derivaten des Azobenzols gehört zu den Reaktionen erster Ordnung<sup>[41]</sup>, für die folgende Gleichung gilt:

$$(6-1) \quad \frac{A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t}}{\Delta t} = k \cdot A_{\lambda,\infty} - k \cdot \frac{\int_t^{t+\Delta t} A_{\lambda,t} \cdot dt}{\Delta t}$$

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

Gleichung (6-1) wird durch Lösen des Integrals mit der Trapezregel vereinfacht zu:

$$(6-2) \quad \frac{A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t}}{\Delta t} = k \cdot A_{\lambda,\infty} - k \cdot \frac{A_{\lambda,t+\Delta t} + A_{\lambda,t}}{2}$$

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  $k \cdot A_{\lambda,\infty}$ . Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  werden in der Geradengleichung (6-2) die Meßwerte bei 350 nm aus dem jeweiligen Reaktionsspektrum eingesetzt. Die Zeitdifferenz  $\Delta t$  entspricht dabei den Intervallen von 120 min. Aus der durch lineare Regression bestimmten Geschwindigkeitskonstante  $k$  errechnet man dann die Halbwertszeit der Rückisomerisierung der Azogruppen  $t_{1/2}$  nach:

$$(6-3) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die Auswertung ergibt Halbwertszeiten der Azogruppen von ca. einem Tag für Polymere der Serie **P1** und von fast zwei Tagen für Serie **P2** (Tabelle 6-1, erste Spalte).

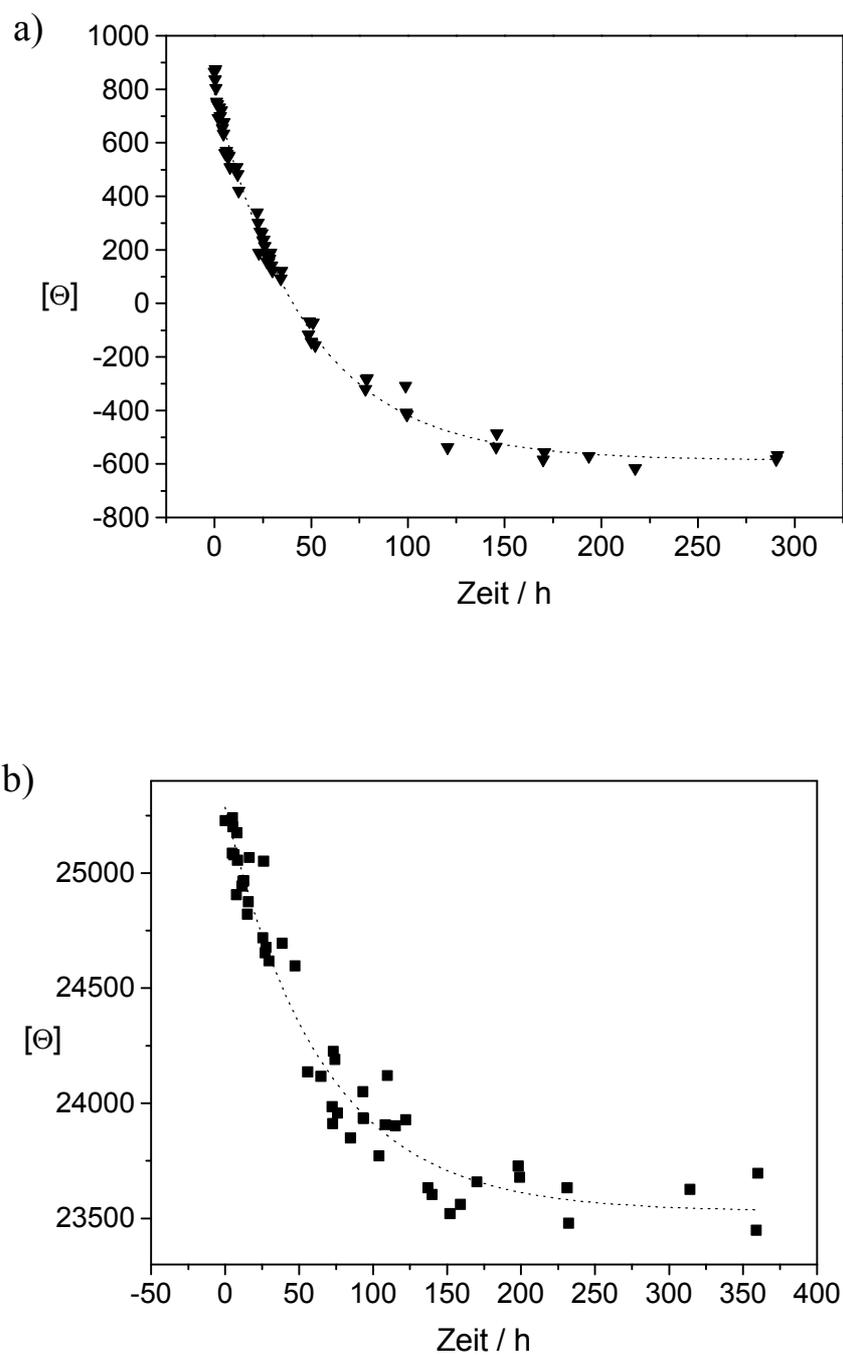
Eine Halbwertszeit von über 40 Stunden ist ungewöhnlich lang für Azoderivate. Deshalb wurde auch der Relaxationsprozeß des Azomonomers untersucht (wegen der geringen Stabilität des Isocyanats wurde die stabile Vorstufe **11** verwendet). Die niedermolekulare Verbindung zeigte ebenfalls eine Relaxationszeit von ca. 40 Stunden. Es handelt sich also um ein Charakteristikum dieses Derivats und nicht um eine Behinderung der Relaxation durch die Polymerkette.

**Tabelle 6-1:** Auswertung der Reisoomerisierung Azo und Hauptkette<sup>a</sup>

	Halbwertszeit Azo	Halbwertszeit Helix
<b>P1-1</b>	25 ± 3	30 ± 2
<b>P1-5</b>	23 ± 8	32 ± 2
<b>P2-4<sup>b</sup></b>	43 ± 7	45 ± 2
<b>P2-5</b>	43 ± 6	43 ± 3
<b>P2-6</b>	41 ± 3	40 ± 4
<b>Azo Monomer (von P2)</b>	40 ± 1	--

<sup>a</sup> Lösungen 0,5 g/l in THF, <sup>b</sup> gelöst in Hexan

Zur Untersuchung des Helix-Gleichgewichts während der Relaxation wurde die verdünnte Lösung des Polymers jeweils bis zum Erreichen des photostationären Zustands bestrahlt. Dann wurden UV- und CD-Spektren zu definierten Zeiten aufgenommen und die Lösung zwischen den Messungen im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Messungen wurden fortgesetzt, bis keine Veränderung in den Spektren mehr festgestellt werden konnte. Eine Auftragung der molaren Elliptizität im Absorptionsbereich der Hauptkette gegen die Zeit (Abb. 6-2) zeigt, daß das Helix-Gleichgewicht zum unbestrahlten Zustand zurück relaxiert, anscheinend ebenfalls in einem Prozeß erster Ordnung.



**Abb. 6-2:** Thermische Reversion von a) **P1-1** und b) **P2-5**. Maximale molare Elliptizität  $[\Theta]$  (in  $\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$ ) im Absorptionsbereich der Hauptkette, aufgetragen gegen die Zeit nach Ende der Bestrahlung.

Unter der Annahme, daß es sich tatsächlich um eine exponentielle Abhängigkeit von der Zeit handelt, wurde die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  durch folgende Linearisierung bestimmt:

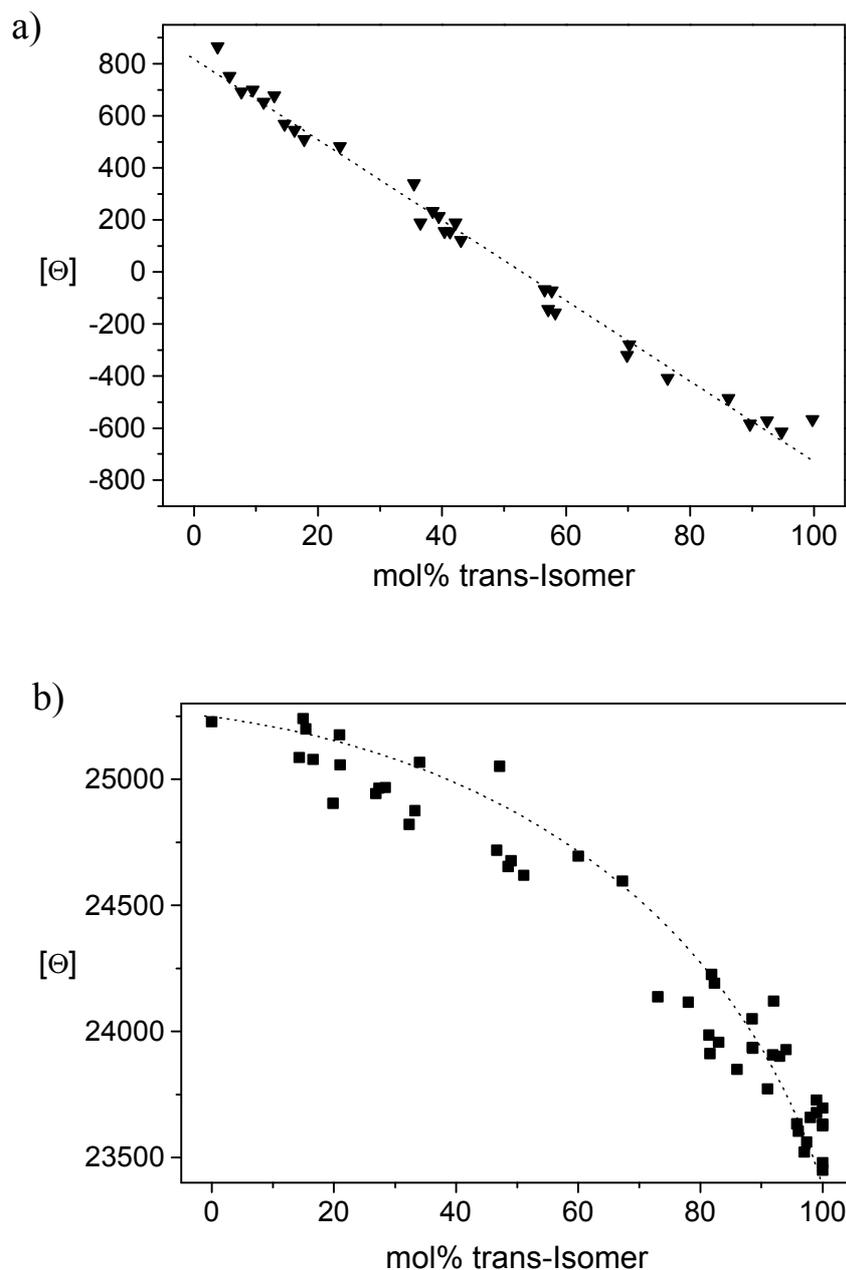
$$(6-4) \quad \ln (\Theta_t - \Theta_\infty) = C - kt$$

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k$$

( $\Theta_t$  = molare Elliptizität zur Zeit  $t$ ,  $\Theta_\infty$  = molare Elliptizität nach vollständiger Reisomerisierung,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $C$  = Konstante)

Die so bestimmten Halbwertszeiten (Tabelle 6-1, zweite Spalte) liegen in der selben Größenordnung wie die der Azogruppen. Das bedeutet, auf der Zeitskala unserer Meßmethode ist die Bewegung der Reversals bei Raumtemperatur schnell genug, so daß das Helix-Gleichgewicht den Veränderungen in den Seitenketten folgen kann. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit NMR Untersuchungen<sup>[84]</sup>, die ergaben, daß die Bewegung der Reversals bei Raumtemperatur in Poly(hexylisocyanat) schnell zur NMR-Zeitskala, bei sterisch anspruchsvolleren Seitengruppen langsam zur NMR-Zeitskala ist. Durch die (meßtechnisch bedingte) starke Streuung der Datenpunkte kann allerdings eine Abweichung vom Prozeß erster Ordnung nicht ausgeschlossen werden.

Während der Reisomerisierung enthält das Polyisocyanat zwei verschiedene chirale Seitengruppen mit unterschiedlicher chiraler Induktion, das trans-Isomer und das cis-Isomer. Das Verhältnis dieser beiden chiralen Spezies ändert sich laufend mit der Geschwindigkeit des Relaxationsprozesses. Nach den Untersuchungen von Green an Majority Rule Systemen<sup>[21]</sup> ist zu erwarten, daß dasjenige Isomer, welches jeweils im Überschuß vorliegt, den Zustand des Helix-Gleichgewichts bestimmt. Im Bereich einer 50:50 Zusammensetzung der induzierenden Spezies sollte man demnach eine Art Übergang in Form eines Wendepunkts beobachten<sup>[85]</sup>. Für eine genauere Untersuchung unserer Systeme in dieser Richtung wurde die molare Elliptizität gegen den momentanen Anteil an trans-Azogruppen aufgetragen (Abb. 6-3). Dieser Anteil der Seitengruppen, der schon in die thermodynamisch stabilere Form rückisomerisiert hat, kann durch Auswertung der UV Spektren, die jeweils parallel zu den CD Messungen durchgeführt wurden, bestimmt werden.

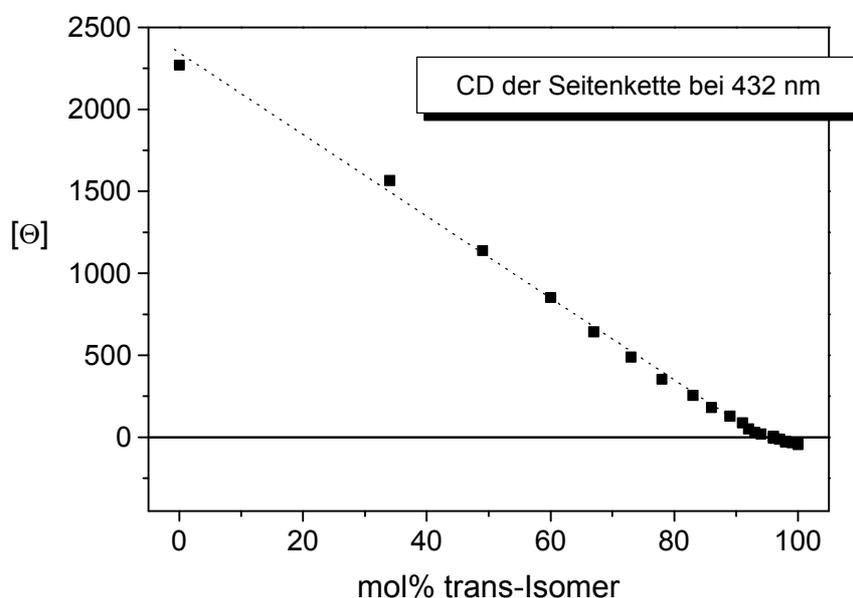


**Abb. 6-3:** Molare Elliptizität  $[\Theta]$  der Hauptkette (in  $\text{deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ ) von a) **P1-1** und b) **P2-5**, aufgetragen gegen den momentanen Anteil an trans-Azo-Seitengruppen während der thermischen Reversion.

Diese Auftragung zeigt eine lineare Abhängigkeit für **P1-1** (Abb. 6-3a). Die gemessene molare Elliptizität ist jeweils der Mittelwert aus den Einflüssen beider Gruppen in Abhängigkeit von ihren momentanen Anteilen. Die chirale Induktion beider Seitengruppen ist zu gering, und das System ist zu sehr mit achiralen Gruppen „verdünnt“, um ein typisches Majority Rule Verhalten zu zeigen.

Für **P2-5** erkennt man eine Abweichung vom linearen Verlauf (Abb. 6-3b). Beide chirale Spezies in diesem System bevorzugen eine M-helikale Konformation, aber die Wechselwirkung ist beim cis-Isomer deutlich größer. Die molaren Elliptizitäten sind über einen weiteren Konzentrationsbereich zu höheren Werten im Vergleich zu einer linearen Abhängigkeit verschoben. Das stark induzierende cis-Isomer bestimmt die Lage des Helix-Gleichgewichts, solange bis sein Anteil stark reduziert ist. Der Kurvenverlauf folgt dabei der nicht-linearen Abhängigkeit zwischen Elliptizität und Konzentration einer stark induzierenden Seitengruppe nach dem Sergeants&Soldiers Prinzip (vgl. Abb. 5-3) im Bereich mittlerer und hoher Konzentration (Region B und C in Abb. 5-3).

Die unterschiedlich starke Wechselwirkung der beiden Isomere mit der Hauptkette erkennt man an den CD-Spektren im Bereich der Azogruppen. Das cis-Isomer zeigt einen starken Cotton-Effekt, während die molare Elliptizität beim trans-Isomer gering ist. Verfolgt man die molare Elliptizität an der  $n-\pi^*$  Bande (432 nm) während der Reisoomerisierung, so erhält man einen linearen Zusammenhang zum Anteil an trans-Isomer (Abb. 6-4). Dies ist das erwartete Resultat für eine Bande, die direkt von der Konzentration der Azo-Isomere und nicht vom Zustand des Helix-Gleichgewichts abhängig ist.



**Abb. 6-4:** Änderung der Cotton-Effekte der Seitengruppen während der thermischen Reisoomerisierung von **P2-5**. Die molare Elliptizität  $[\Theta]$  (in  $\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$ ) im Bereich der  $n-\pi^*$  Bande der Seitengruppen (432 nm) aufgetragen gegen den momentanen Anteil an trans-Azo-Seitengruppen

Es handelt sich hierbei um eine lokale Eigenschaft der Seitenkette, die zwangsläufig eine lineare Abhängigkeit haben muß. Umgekehrt kann der nicht-lineare Verlauf im Absorptionsbereich des Amidchromophors als weiterer Nachweis dafür aufgefaßt werden, daß Änderungen in diesem Bereich direkt auf Änderungen im Helix-Gleichgewicht zurückzuführen sind und nicht auf Cotton-Effekte der Seitengruppen.

## 7. Untersuchungen in der festen Polymermatrix

### 7.1 Einführung

Das Konzept der photochromen chiralen Polyisocyanate wurde zunächst in Lösung realisiert. Es wurde gezeigt, daß reversibel durch Bestrahlung zwischen zwei spektroskopisch unterscheidbaren Zuständen geschaltet werden kann. Die damit verbundene Veränderung der chiroptischen Eigenschaften kann durch Messung der optischen Rotation auch außerhalb des Absorptionsbereiches beobachtet werden. In Hinblick auf eine Anwendung als optischer Speicher müssen noch zwei weitere wichtige Eigenschaften realisiert werden:

- Das Material soll eine räumliche Auflösung der chiroptischen Eigenschaften besitzen.
- Die Änderung des Helix-Gleichgewichts durch thermische Relaxation der Azogruppen muß unterdrückt werden, da dies zu einem Verlust der geschriebenen Information führen würde.

In einem flüssigen Medium geht eine an einem Punkt hervorgerufene Veränderung durch Diffusion verloren. Deshalb soll ein fester, isotroper Film hergestellt werden. Um Effekte durch Aggregation der Polyisocyanat-Ketten zu vermeiden, soll eine verdünnte feste Lösung in einem glasigen Polymerfilm hergestellt werden. Das Polyisocyanat wird in einem flüssigen Monomer gelöst, welches anschließend polymerisiert wird (Abb. 7-1).

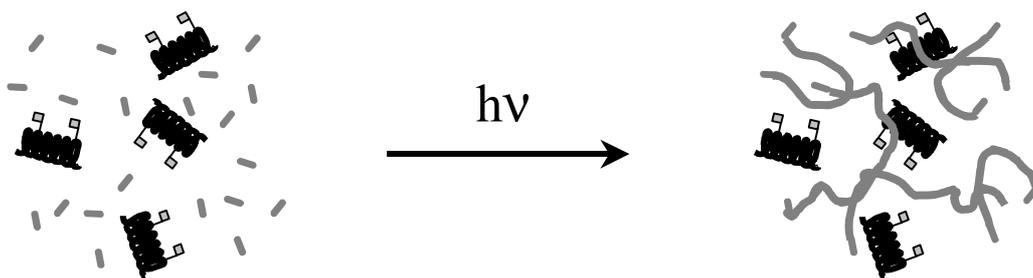


Abb. 7-1

Eine solche feste Polymermatrix muß schnell durch photochemische Polymerisation hergestellt werden können, um eine Entmischung zwischen dem kettensteifen Polyisocyanat und dem flexiblen Matrix-Polymer zu vermeiden. Das Polyisocyanat muß außerdem ausreichend im Matrix-Monomer löslich sein. Experimente in Styrol ergaben beispielsweise,

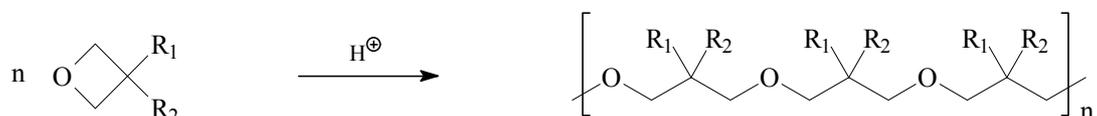
daß die Löslichkeit insbesondere der azohaltigen Polyisocyanate nur gering ist. Bei anderen chiralen Polyisocyanaten konnte eine Entmischung während der Photopolymerisation durch das Einführen von vernetzbaren Gruppen in das Polyisocyanat verhindert werden<sup>[86], [87]</sup>. Entscheidend für das Konzept des Schaltens in der Polymermatrix ist jedoch die Beweglichkeit der Polyisocyanat-Helix während des photochemischen Schaltvorgangs, eine Vernetzung von Matrix und Helix ist daher unerwünscht.

Eine Isomerisierung von Azogruppen in einem festen Film, auch bei Filmen mit hoher Glas temperatur und in Anwesenheit anderer sterisch anspruchsvoller Gruppen, ist schon mehrfach durchgeführt worden<sup>[88],[89],[90],[91]</sup>. Eine Isomerisierung der Helix beinhaltet eine Bewegung der Helix-Reversals und damit die Reorganisation eines großen Volumenelements<sup>[10]</sup>. Diese Bewegung könnte durch eine harte Matrix unterhalb der Glas temperatur stark eingeschränkt oder auch komplett verhindert werden<sup>[10],[92]</sup>. Damit wird das photochrome Polyisocyanat in der Polymermatrix auch zu einer Sonde für die Beweglichkeit des gewählten Matrix-Polymers. Der photochemische Isomerisierungsvorgang besteht aus einer lokalisierten Bewegung der Azogruppen (Rotation eines Phenylrings um die N-N-Bindung) und einer globalen Änderung der helikalen Konformation der Polymerkette. Diese Vorgänge sollten unterschiedlich auf die Flexibilität des sie umgebenden Mediums reagieren.

Für unsere Versuche wurden zwei Typen von Matrix-Monomeren ausgewählt, Oxetan-Derivate und Methylnmethacrylat. Die Oxetane können kationisch zu Polyethern umgesetzt werden, das Methylnmethacrylat soll radikalisch umgesetzt werden. Für beide Reaktionen ist eine schnelle photochemisch initiierte Umsetzung literaturbekannt. Die Verwendung beider Systeme als Matrix-Polymer wird im folgenden erläutert.

## 7.2 Oxetane

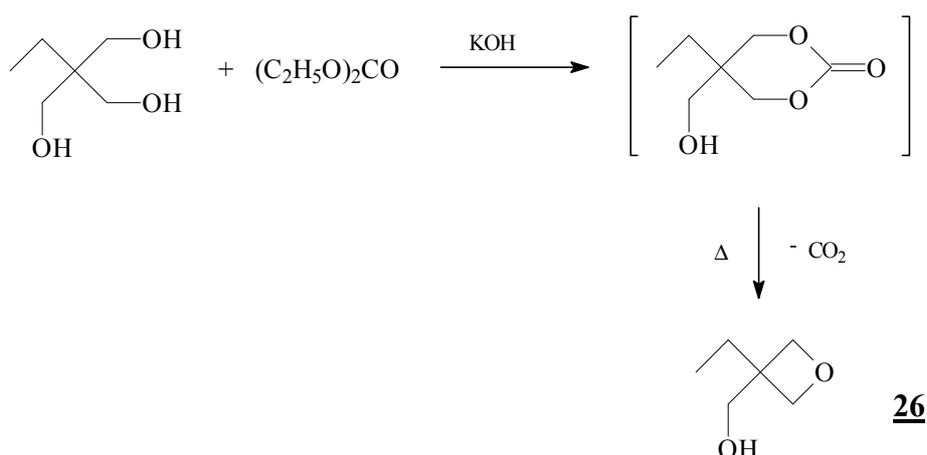
Oxacyclobutane (Oxetane) können durch ringöffnende kationische Photopolymerisation mit Photosäuren zu Polyethern umgesetzt werden<sup>[93]</sup> (Abb. 7-2).



**Abb. 7-2:** kationische Polymerisation von Oxetanen

Solche Materialien wurden wegen ihrer besonderen Eigenschaften für die Dentaltechnik entwickelt<sup>[94]</sup>. Der Volumenschrumpf ist bei ringöffnenden Polymerisationen in Substanz geringer als bei Vinylmonomeren<sup>[95]</sup>, da die Anzahl der kovalenten Bindungen konstant bleibt. Nach kurzer Belichtungszeit werden harte, transparente Materialien erhalten<sup>[94]</sup>. Diese Eigenschaften sind auch für ein Matrix-Polymer günstig. Außerdem erwarten wir aufgrund der guten Löslichkeit der Polyisocyanate in THF auch eine gute Löslichkeit in den Oxetan-Monomeren.

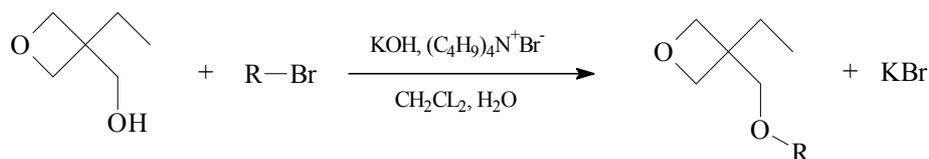
Die Oxetan-Monomere werden üblicherweise ausgehend von 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan (**26**) hergestellt. Dieses Zwischenprodukt wird durch Umesterung von 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)propan mit Diethylcarbonat in Gegenwart von Kaliumhydroxid (Abb. 7-3), gefolgt von einer in situ Abspaltung von Kohlendioxid, hergestellt<sup>[96]</sup>.



**Abb. 7-3:** Darstellung von 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan

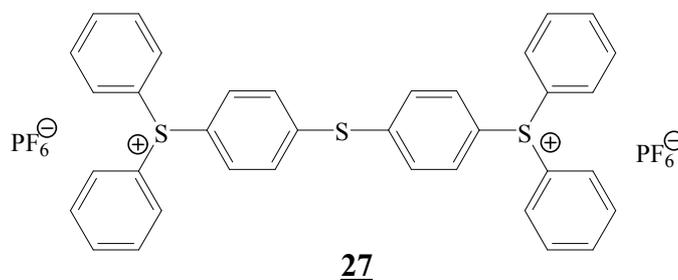
Man erhält ein Oxetan-Grundgerüst, aus dem durch Verknüpfung an der Hydroxyfunktion eine Vielzahl von mono- und bifunktionalen Oxetanen erhalten werden können. Die in dieser

Arbeit verwendeten Matrix-Monomere wurden durch Umsetzung mit Bromiden in einer Phasentransfer-Reaktion (Abb. 7-4) hergestellt<sup>[97],[98]</sup>.



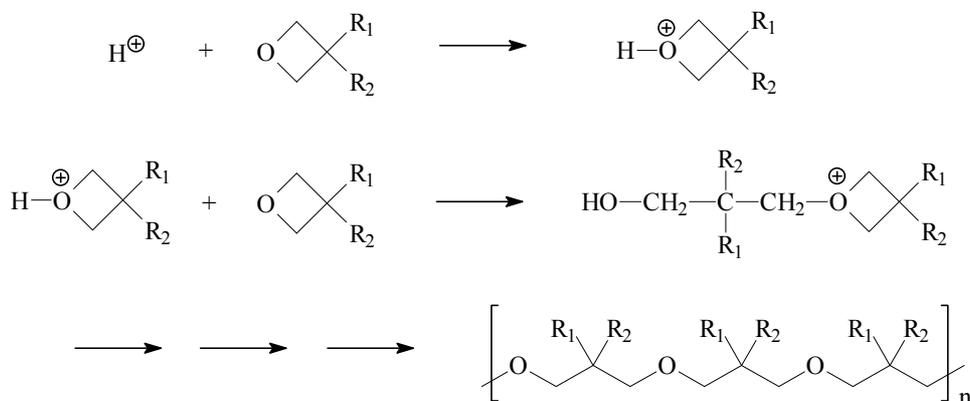
**Abb. 7-4:** Darstellung der Oxetan-Monomere

Als Photosäure wurde Bis-(4-(diphenylsulfonio)-phenyl)-sulfid-bis-hexafluorophosphat (**27**) (Handelsname Degacure KI 85B, Degussa AG) eingesetzt, das als Initiator für Oxetane besonders gut geeignet ist<sup>[95]</sup>. Es handelt sich dabei um ein Arylsulfoniumsalz (Abb. 7-5) in 50%iger Mischung mit Propylencarbonat.



**Abb. 7-5:** Degacure KI 85B

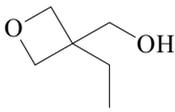
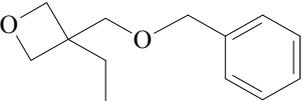
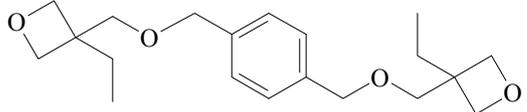
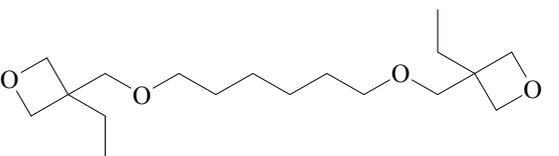
Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht wird in situ die Supersäure HPF<sub>6</sub> freigesetzt, welche die kationische Polymerisation initiiert (Abb. 7-6). Die Reaktion ist unempfindlich gegen Sauerstoff und wenig empfindlich gegen Feuchtigkeit.



**Abb. 7-6:** Mechanismus der kationischen Polymerisation von Oxetanen<sup>[95]</sup>

Als Matrix-Monomere wurden die in Tabelle 7-1 aufgeführten Oxetane hergestellt. Das monofunktionale Monomer **28** und das bifunktionale Monomer **29** sind besonders gut geeignet wegen ihres geringen Schrumpfes und ihrer besonders kurzen Reaktionszeiten (**28**: 90% Umsatz in 10 sec bei 13 mW/cm<sup>2</sup>, **29**: 70 % Umsatz in 30 sec bei 20 mW/cm<sup>2</sup>)<sup>[97],[98]</sup>. Beide können jedoch nur in Mischungen verwendet werden. Polymere aus **28** haben einen T<sub>g</sub> unterhalb Raumtemperatur<sup>[99]</sup>. **29** wird fest, wenn es mit dem Polyisocyanat gemischt wird (Smp. 41°C<sup>[94]</sup>). **30** ist besonders geeignet für Mischungen mit **29**<sup>[94]</sup>, Alkyloxetane reagieren jedoch deutlich langsamer als Benzyloxetane<sup>[97],[98]</sup>. Die Gründe hierfür sind noch unbekannt<sup>[98]</sup>.

**Tabelle 7-1:** Für die Matrix-Polymerisation hergestellte Oxetane

Monomer	Ausbeute	Schrumpf <sup>[94],[95]</sup>
 <b>26</b>	66 %	7,8 %
 <b>28</b>	80 %	4,9 %
 <b>29</b>	61 %	3,9 %
 <b>30</b>	45 %	5,4 %

Es wurden verschiedene Experimente mit Mischungen durchgeführt. Dabei wurde stets eine Initiatorkonzentration von 0,5 mol% verwendet. Die Bestrahlungen wurden mit einer 150W Xenon Lampe (3,6 mW/cm<sup>2</sup>) durchgeführt. Zunächst wurde 1 Gew.% **P2-6** in **28** und **29** im Verhältnis 2:3 gelöst. Das Polyisocyanat löste sich gut in der Monomermischung und nach 5 min Bestrahlung erhielt man einen festen Film. In diesem Film erkannte man jedoch eine deutliche Entmischung (gelb - farblos). Daraufhin wurde der Polyisocyanat-Gehalt auf 0,1 Gew.% reduziert und verschiedene Mischungsverhältnisse **28** : **29** (1:5, 2:3, 1:1) getestet. Mit

steigendem Anteil an **29** wurden die Domänen kleiner, das Polyisocyanat war feiner verteilt, die Phasenseparation konnte jedoch nicht unterbunden werden. Auch eine Erhöhung der Initiatorkonzentration brachte keine Verbesserung.

Außerdem wurde eine Mischung aus **29** und **30** (1:1) getestet. Die Polymere **P2** waren in dieser Mischung nicht löslich, die Polymere **P1** nur sehr schlecht, so daß keine weiteren Versuche unternommen wurden.

Die Photopolymerisation war nicht schnell genug, um die Entmischung von starrem Polyisocyanat und flexiblem Polyether zu unterbinden. Möglicherweise verzögert das basische Polyisocyanat die Photopolymerisation. Wahrscheinlich war jedoch die Intensität der verwendeten Lichtquelle zu gering. Die 500W Quecksilber Lampe stand zum Zeitpunkt dieser Experimente leider noch nicht zur Verfügung.

### 7.3 Methymethacrylat

Methylmethacrylat (MMA) kann mit Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (**31**), einem kommerziell erhältlichen Photoinitiator (Handelsname Lucirin TPO, BASF AG), durch Bestrahlung bei 365 nm photopolymerisiert werden. Das TPO zerfällt bei Anregung mit UV-Licht in zwei Radikale, die beide die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat initiieren<sup>[100]</sup> (Abb. 7-7).

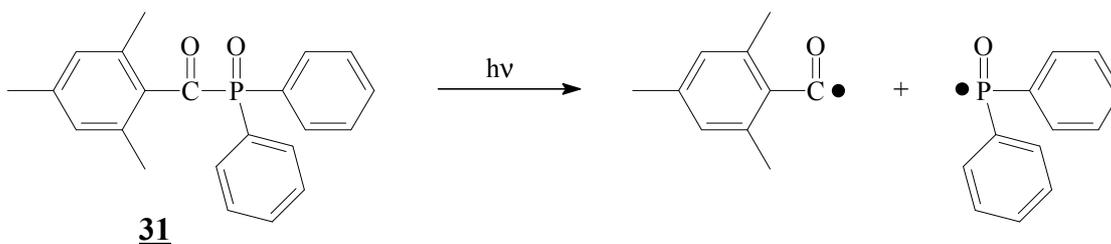


Abb. 7-7: Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid TPO

Das System MMA/TPO wurde schon früher, auch in unserer Arbeitsgruppe, mit Erfolg zum Einpolymerisieren von Polymeren benutzt<sup>[101]</sup>. Die radikalisch initiierte Polymerisation zeichnet sich durch kurze Polymerisationszeiten aus<sup>[100]</sup>.

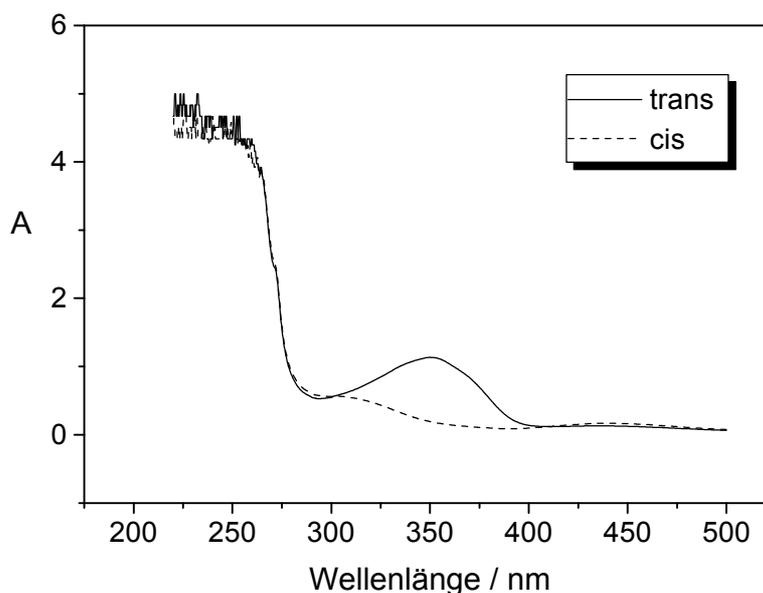
Im Experiment zeigte sich, daß Methylmethacrylat ein gutes Lösungsmittel für die photochromen Polyisocyanate ist. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Photoinitiator (3 Gew.%) zugegeben und die Lösung wurde erfolgreich photopolymerisiert, wobei klare isotrope Filme von gleichmäßig gelber Farbe erhalten wurden. Probleme dieses Systems sind der für Methacrylate typische hohe Volumenschumpf<sup>[95]</sup> und die bei 260 nm einsetzende UV-Absorption des Polymethylmethacrylats, die die CD-spektroskopische Untersuchung im Bereich der Polymerkette erschwert. Der Film darf deshalb nicht zu dick sein.

Um ein starkes CD-Signal und ein hohes Maß an Bewegung durch eine große Anzahl an Azo-Seitengruppen zu erzeugen, wurde für die Spektroskopie in der festen Matrix **P2-6** als Polyisocyanat ausgewählt. Die Filme wurden zwischen Quarzplättchen (Heraeus Suprasil II) hergestellt. Dies ermöglicht eine spektroskopische Untersuchung unterhalb von 300 nm. Es wurden verschiedene Spacer unterschiedlicher Dicke (0,1 mm, 0,05 mm, 0,025 mm, 0,008 mm) und verschiedene Konzentrationen getestet. Teflon-Folien mit 0,025 mm Schichtdicke und 0,23 Gew.% **P2-6** (bezogen auf MMA) ergaben die besten Ergebnisse.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Filme werden im folgenden genauer beschrieben.

#### 7.4 Spektroskopische Untersuchung der Filme

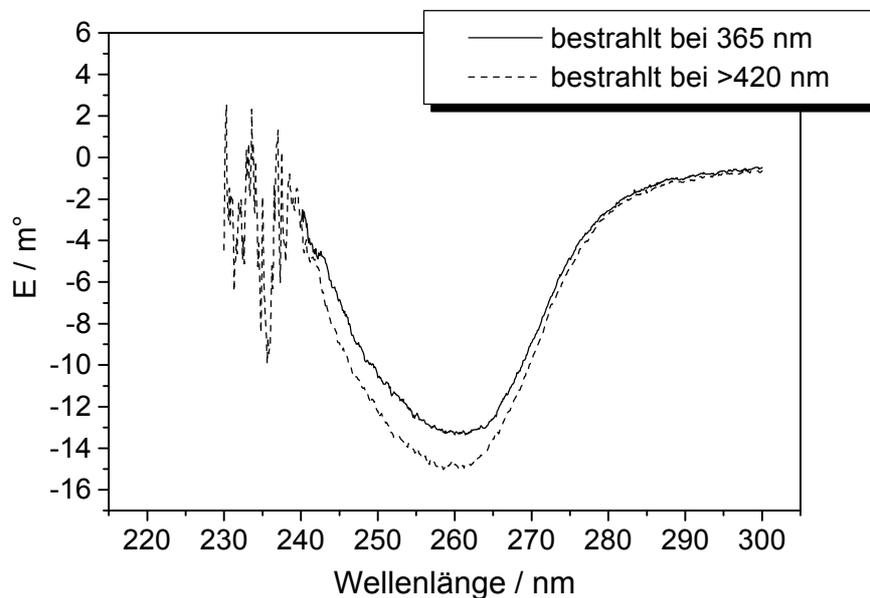
Im UV Spektrum sieht man eine starke Absorption des Polymethylmethacrylats unterhalb von 260 nm, oberhalb dieser Wellenlänge ist die Durchlässigkeit des Films jedoch gut genug, um die  $\pi$ - $\pi^*$  Bande des Azochromophors zu beobachten. Das erhaltene Spektrum ist das des cis-Isomers (Abb. 7-8). Aufgrund der Bestrahlung während der Photopolymerisation der Matrix (365 nm) wurden die Azo-Seitengruppen in die cis-Form isomerisiert. Nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (>420 nm) erhält man das Spektrum der trans-Form (Abb. 7-8).



**Abb. 7-8** UV/VIS Spektren des Films nach der Herstellung (-----) und nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (—)

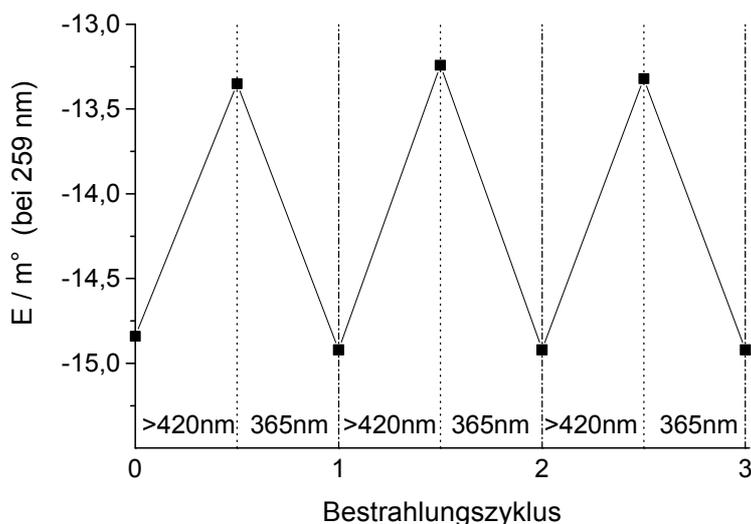
Die notwendige Bestrahlungszeit hängt dabei von der Intensität der verwendeten Lichtquelle ab. Bei Verwendung der 150W Xenon-Lampe ( $0.6 \text{ mW/cm}^2$ ) benötigt man eine Bestrahlungszeit von 5 Minuten, um den photostationären Zustand zu erreichen. Mit der 500W Quecksilber-Lampe ( $30 \text{ mW/cm}^2$ ) genügen ca. 10 Sekunden. Eine Messung des Circular dichroismus ist oberhalb 240 nm möglich. Durch die Absorption der Polymermatrix beobachtet man eine Zunahme des Rauschens im Spektrum unterhalb 260 nm, das Signal-Rausch-Verhältnis ist nach Akkumulation mehrerer Scans aber noch gut genug zur Untersuchung der  $n$ - $\pi^*$  Bande des Amidchromophors der Polymerkette. Man erhält im Absorptionsbereich der Hauptkette einen negativen Peak (Abb. 7-9), was bedeutet, daß ein Überschuß an M-Helices vorliegt. Dies entspricht dem Zustand in Lösung (für P2-6 mit cis-Azoseitengruppen, vgl. Kapitel 5).

Nach der kurzen Bestrahlungszeit, die notwendig ist, um beim Azochromophor das photostationäre Gleichgewicht zu erreichen, wurde keine Änderung der Elliptizität festgestellt. Nach längerer Bestrahlung ändert sich der Circular dichroismus jedoch. Es konnten keine molaren Elliptizitäten berechnet werden, da die genaue Konzentration an Polyisocyanat im Film wegen des Volumenschrumpfes unbekannt ist. Die relative Änderung bei der Bestrahlung ist jedoch vergleichbar mit den Messungen in Lösung. Der Überschuss an links-helikalen Segmenten wird kleiner bei der Isomerisierung in die trans-Form und größer bei der Isomerisierung in die cis-Form (Abb. 7-9).



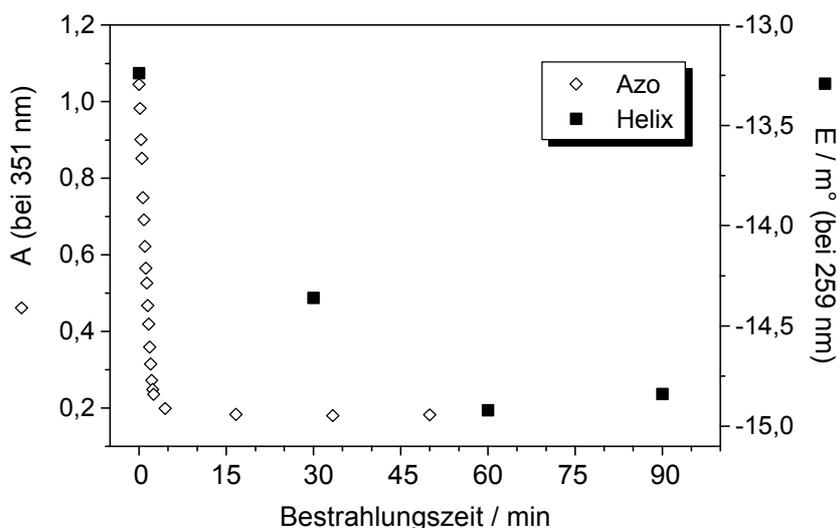
**Abb. 7-9** CD Spektren des Films nach Bestrahlung (bei der angegebenen Wellenlänge, jeweils bis zum Erreichen einer konstanten Elliptizität E)

Das Verhältnis von links- und rechts-helikalen Abschnitten kann also im festen Polymerfilm, unterhalb der Glasübergangstemperatur, photochemisch verändert werden. Dieser Prozeß kann mehrfach wiederholt werden (Abb. 7-10).



**Abb. 7-10:** Maximale Elliptizität des Films im Absorptionsbereich der Hauptkette, jeweils nach Bestrahlung bei der angegebenen Wellenlänge

Um die Zeitskala der Isomerisierung von Azo-Seitengruppen und helikaler Hauptkette zu bestimmen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Zunächst wurde der Film solange mit sichtbarem Licht bestrahlt, bis sich UV/VIS Absorption und Circular dichroismus nicht mehr verändern (ca. 85% trans-Isomer im photostationären Zustand). Dann wurde der Film in kurzen Intervallen mit UV-Licht (365 nm, 0,6 mW/cm<sup>2</sup>) bestrahlt. Nach jedem Bestrahlungsintervall wurde ein UV/VIS Spektrum aufgenommen. Nach jeweils 30 Minuten wurde der Circular dichroismus gemessen. Die Azo-Seitengruppen erreichen den photostationären Zustand (ca. 90% cis-Isomer) nach 5 Minuten, es dauert jedoch 60 Minuten, bis eine konstante Elliptizität erreicht ist (Abb. 7-11).



**Abb. 7-11:** Zeitskala der Isomerisierung bei der Bestrahlung bei 365 nm

Die Umwandlung der Helixkonformation ist um eine Größenordnung langsamer als die Isomerisierung der Azo-Seitengruppen. Dieses Ergebnis könnte auf eine verzögerte Reaktionszeit der Helix auf die veränderte chirale Induktion der Seitengruppen, bedingt durch die harte Polymermatrix, zurückzuführen sein. Deshalb wurde in einem zweiten Experiment nur 5 Minuten bestrahlt und danach wurden zeitabhängige Messungen des Circular dichroismus durchgeführt, ohne daß die Bestrahlung fortgesetzt wurde. In den folgenden 60 Minuten nach der Bestrahlung konnte keine Veränderung der Elliptizität gemessen werden, d.h. es wurde keine verzögerte Reaktion der Helix festgestellt.

Die Isomerisierung der Helixkonformation findet also nur statt, wenn die Bestrahlung der Azogruppen auch nach Erreichen des photostationären Zustands fortgesetzt wird. Da die Absorptionsspektren von cis- und trans-Isomer überlappen, findet bei der Bestrahlung jeweils eine Photoisomerisierung in beide Richtungen statt. Im photostationären Zustand stellt sich ein konstantes Verhältnis beider Isomere ein, aber die Azo-Seitengruppen sind weiterhin in ständiger Bewegung. Offenbar wird so ein Zustand oberhalb der Glas temperatur des Polymethylmethacrylats simuliert, indem die Brownsche Molekularbewegung der Kettensegmente des Polymethylmethacrylats durch die Bewegung der Azogruppen ersetzt wird. Eine andauernde Bestrahlung erzeugt so zusätzliche Beweglichkeit um die Helix, was die Bewegung der Helix-Reversals erleichtert. Diese Interpretation wird auch durch die Untersuchung der Dunkelreaktion unterstützt. Nach Lagerung des Films im Dunkeln bei Raumtemperatur beobachtet man eine thermische Relaxation der Azogruppen zum trans-Isomer, aber die Helix folgt dieser Veränderung nicht (im Gegensatz zum Experiment in THF, vgl. Kapitel 6).

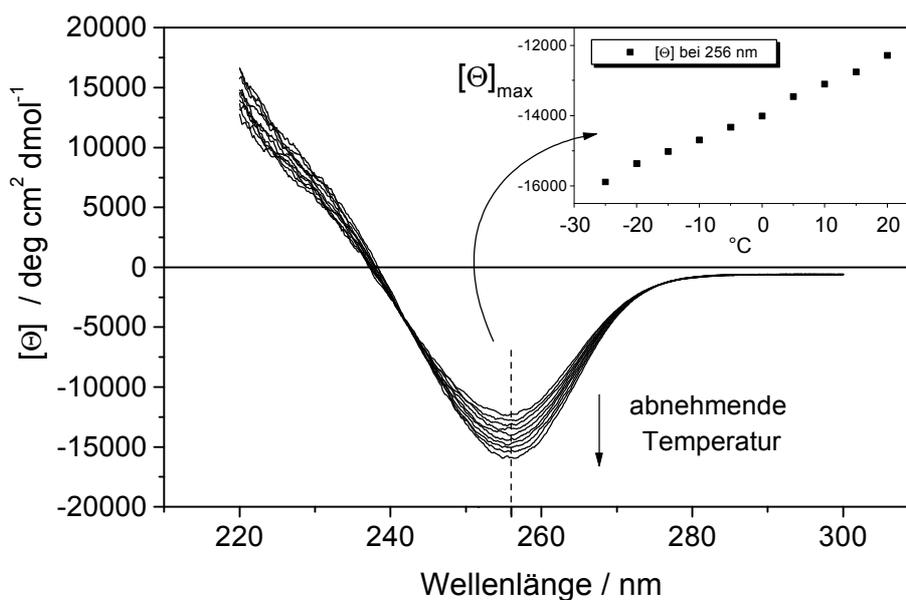
Bei Einbindung des Polyisocyanats in PMMA als Matrix-Polymer sind die chiroptischen Eigenschaften des Systems nicht mehr mit der thermischen Relaxation des Azochromophors verknüpft. Eine photochemisch induzierte Helixkonformation bleibt stabil.

## 8. Temperaturabhängige Untersuchungen

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität von chiralen Polyisocyanaten hohen Molekulargewichts ist literaturbekannt<sup>[10],[20]</sup>. Besonders interessant ist die in bestimmten Lösungsmitteln beobachtete Aggregatbildung. Bei beiden Phänomene wird eine Abnahme der Anzahl an Helix-Reversals angenommen, d.h. eine Veränderung in der Konformation der Hauptkette. In den publizierten Arbeiten wurde jedoch nur der optische Drehwert  $[\alpha]$ , meist an der Na-D-Linie ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ), gemessen. In dieser Arbeit werden erstmals temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus an Polyisocyanaten durchgeführt. Während der optische Drehwert sich aus überlappenden Beiträgen der verschiedenen elektronischen Übergänge des Systems zusammensetzt, können bei Messungen der molaren Elliptizität die einzelnen Chromophore unabhängig voneinander betrachtet werden. Aus Form und Lage der  $n-\pi^*$  Bande des Amidchromophors der Polymerkette lassen sich so direkt Rückschlüsse auf die Sekundärstruktur der Helix ziehen.

### 8.1 Temperaturabhängigkeit des Circular dichroismus

Bei vielen chiralen Polyisocyanaten beobachtet man in guten Lösungsmitteln (z.B. THF) bei fallender Temperatur einen linearen Anstieg der optischen Aktivität<sup>[10],[20],[102],[103]</sup>. Auch bei einer Lösung von **P2-4** in THF (Abb. 8-1) beobachtet man einen linearen Anstieg der molaren Elliptizität.



**Abb. 8-1:** Temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus von **P2-4** in THF (0,5 g/l). Es wurde in  $5^{\circ}$  Schritten abgekühlt.

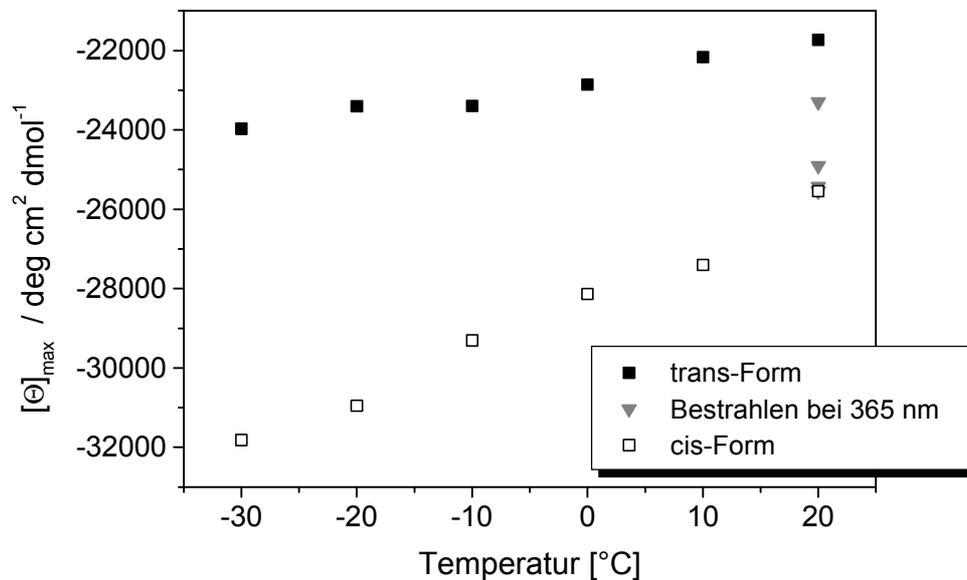
Das ist in Einklang mit der Analyse mittels statistischer Thermodynamik von Lifson und Green<sup>[104]</sup>, wonach mit fallender Temperatur die Anzahl der Helix-Reversals ab und damit die Länge der kooperierenden Segmente zunimmt. Es wird keine Veränderung in Form und Lage der  $n-\pi^*$  Bande des Amidchromophors beobachtet.

## 8.2 Aggregatbildung

Green et al. haben gezeigt<sup>[105]</sup>, daß bei Abkühlung von chiralen Polyisocyanaten in schlechten Lösungsmitteln (z.B. Hexan) bei einer bestimmten Temperatur ein starker Anstieg des optischen Drehwerts  $[\alpha]$  zu beobachten ist. Durch Lichtstreuung in verdünnter Lösung wurde nachgewiesen, daß dies auf Aggregation der Polyisocyanat-Ketten zurückzuführen ist<sup>[106]</sup>. Bei höheren Konzentration kommt es zu einer thermisch reversiblen Gelbildung. Elektronenmikroskopische Untersuchungen<sup>[106]</sup> deuten auf eine parallele Anordnung der Ketten zu Faserbündeln im Gel hin. Green interpretiert deshalb den starken Anstieg in der optischen Aktivität im Aggregat als Abnahme der Anzahl an Helix-Reversals, da diese eine regelmäßige parallele Anordnung stören<sup>[106]</sup>. Bei der Untersuchung anderer helikaler Systeme, z.B. von DNA<sup>[107]</sup>, wurden bei Aggregaten jedoch auch chirale Anordnungen, vergleichbar mit denen in einer cholesterischen Phase, beobachtet. Bei Polyglutamaten wurden je nach Art der Seitenkette sowohl parallele als auch helikale Anordnungen im Aggregat beobachtet<sup>[108]</sup>. Eine helikale Überstruktur im Aggregat könnte also ebenfalls Ursache eines Anstiegs der optischen Aktivität sein. Ein entscheidender Parameter bezüglich der Ausbildung einer helikalen Überstruktur ist die Chiralität der Elemente, aus denen die Überstruktur aufgebaut ist. Photochrome chirale Polyisocyanate bieten die Möglichkeit, die Chiralität der Polymerketten photochemisch zu beeinflussen. Die Untersuchung ihrer Aggregate ist deshalb von besonderem Interesse.

Eine Lösung von 0,5 mg/ml **P2-4** (4 mol% Azogruppen) in Hexan, die zuvor im Dunkeln gelagert wurde (Azogruppen in der trans-Form), wird in 10° Schritten abgekühlt. Die Lösung zeigt eine lineare Abhängigkeit der Elliptizität von der Temperatur (Abb. 8-2). Bis -30°C ist kein stärkerer Anstieg des Circular dichroismus zu beobachten. Nach Wiederaufheizen bis 20°C wird die Lösung in der Küvette mit Hilfe eines Lichtleiters bei 365 nm bestrahlt, und in Intervallen von 1 min wird der Circular dichroismus gemessen, solange bis ein konstanter Wert der Elliptizität erreicht ist. Dann wird die Lösung wiederum in 10° Schritten abgekühlt. Auch in diesem Fall (Azogruppen in der cis-Form) ist kein extremes Anwachsen der

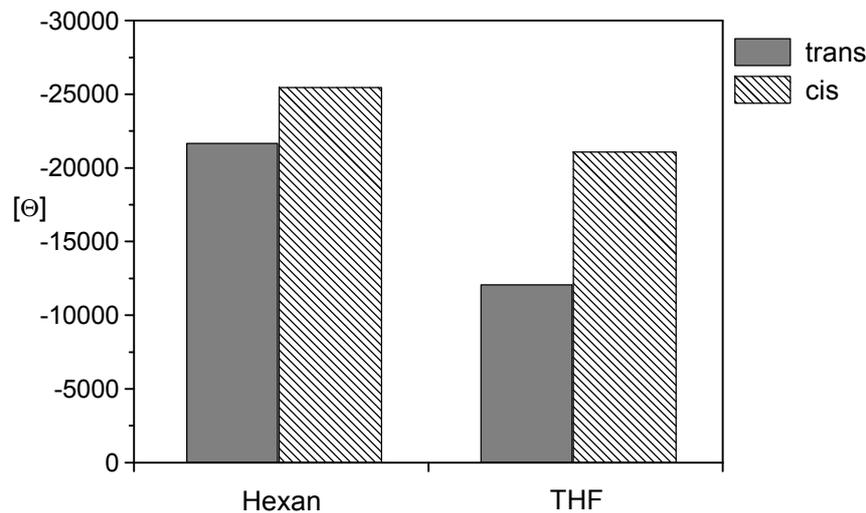
Elliptizität bei einer bestimmten Temperatur zu beobachten, der Betrag der Elliptizität fällt linear mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch in der cis-Form stärker, d.h. die Elliptizität steigt mit sinkender Temperatur stärker an als in der trans-Form (Abb. 8-2).



**Abb. 8-2:** Temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus von **P2-4** in Hexan (0,5 g/l) vor und nach der Bestrahlung. Es wurde in 10° Schritten abgekühlt.

Bei der Photoisomerisierung der Azo-Seitengruppen verändert sich auch ihre Polarität<sup>[35]</sup>. Das wirkt sich je nach Polarität des Lösungsmittels auch auf ihre Solvation aus. Hexan solvatisiert die polarere cis-Seitengruppe schlechter, dadurch liegen die Farbstoffseitenketten dichter an der Hauptkette. Sie können damit bei fallender Temperatur und sinkender Anzahl Helix-Reversals einen stärkeren Einfluß auf die immer länger werdenden, kooperierenden Segmente ausüben.

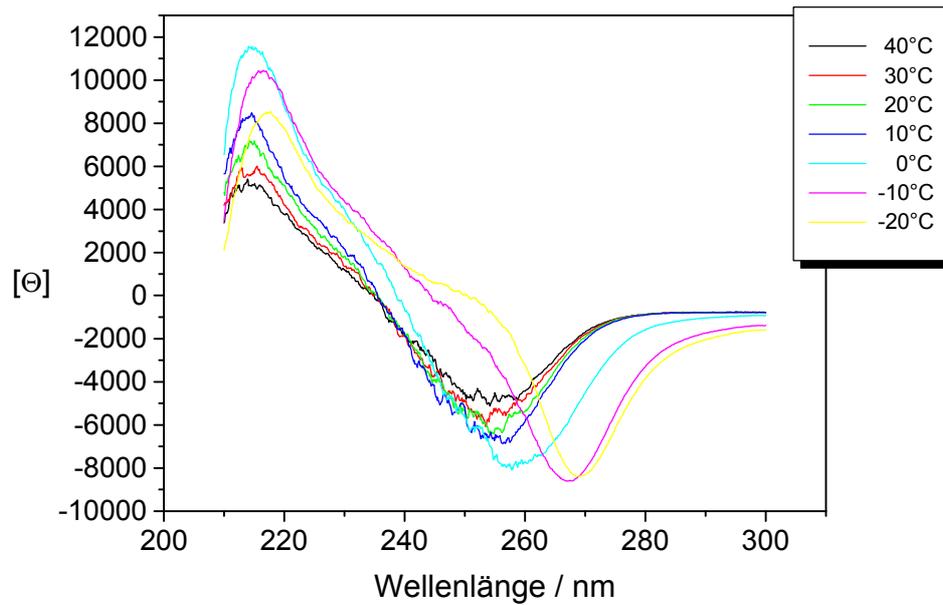
Diesen Lösungsmiteleinfluß erkennt man auch, wenn man die in Hexan gemessenen molaren Elliptizitäten mit denen in THF vergleicht (Abb. 8-3). In Hexan beeinflussen die chiralen Azo-Seitengruppen das Helix-Gleichgewicht stärker, d.h. die Bevorzugung des M-helikalen Helix-Drehsinns ist größer.



**Abb. 8-3:** Vergleich der molaren Elliptizitäten von **P2-4** im Bereich der Hauptkette für zwei verschiedene Lösungsmittel bei gleicher Konzentration (0,5 g/l).

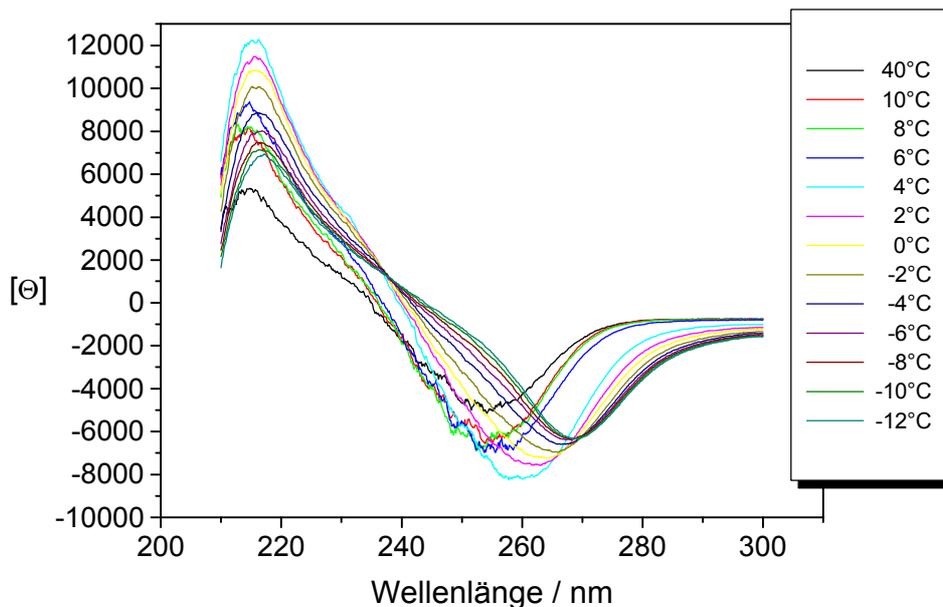
Eine Reihe von Faktoren könnten dafür verantwortlich sein, daß keine Aggregate beobachtet wurden. Der Anteil an sterisch anspruchsvollen Azogruppen ist möglicherweise zu hoch und behindert die Zusammenlagerung der Ketten. Außerdem könnten die Aggregate erst bei niedrigeren Temperaturen entstehen, die in unserem Temperiersystem nicht erreicht werden können. Bei einem von Green beobachteten System trat eine Aggregation in Hexan bei  $-10^{\circ}\text{C}$  auf, in n-Oktan schon bei  $15^{\circ}\text{C}$  <sup>[105],[106]</sup>.

Für ein weiteres Experiment wurde ein Polymer mit weniger Azogruppen ausgewählt (**P2-2**, 0,7 mol% Azogruppen). Es wurde in n-Oktan gelöst. Um die Aggregatbildung weiter zu begünstigen, wurde außerdem eine höhere Konzentration gewählt als bei der Hexan-Lösung (1 mg/ml). Die Lösung wurde beginnend bei  $40^{\circ}\text{C}$  in  $10^{\circ}$  Schritten abgekühlt. Der Betrag der Elliptizität nimmt zunächst wieder linear zu, aber ab  $0^{\circ}\text{C}$  beobachtet man eine auffällige Veränderung (Abb. 8-4). Die Elliptizität nimmt stärker zu und das Maximum der Bande verschiebt sich. Außerdem ändert sich die Bandenform. Die Bande wird schmaler.



**Abb. 8-4:** Temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus von **P2-2** in n-Oktan (1 g/l). Es wurde in 10° Schritten abgekühlt.

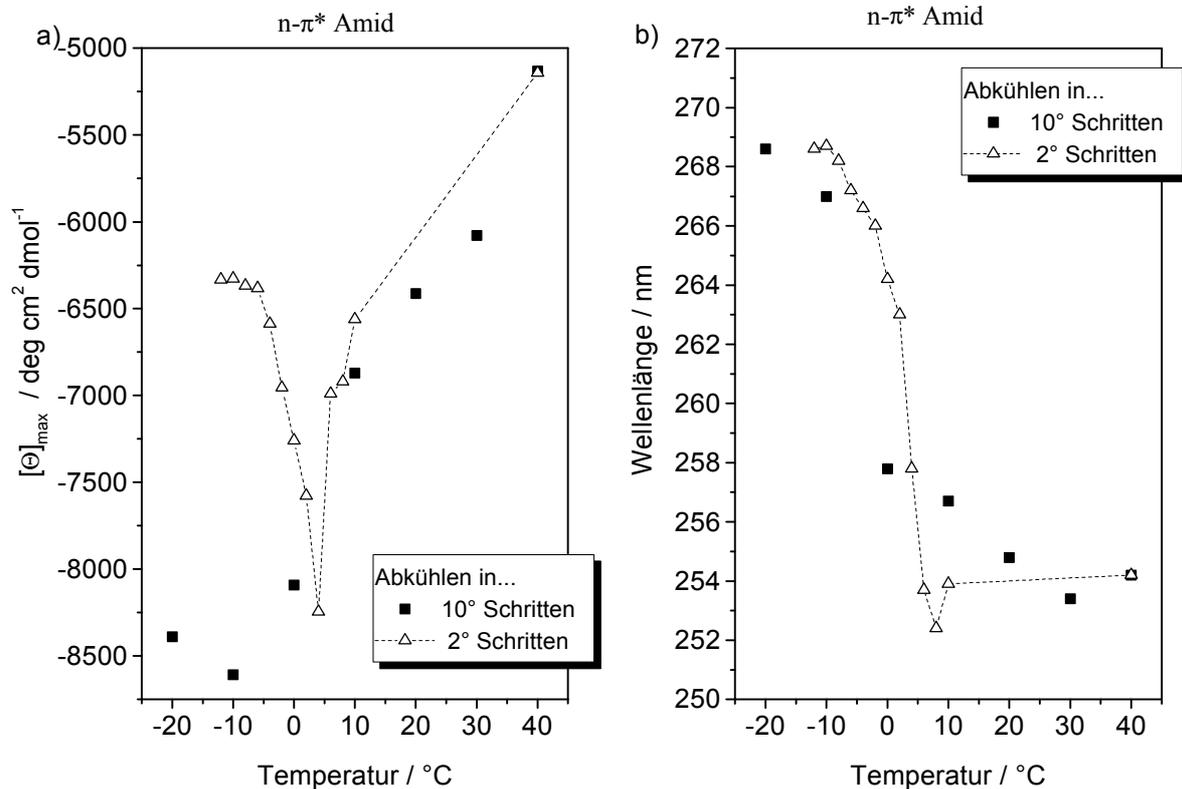
In einem zweiten Experiment wurde die Lösung langsamer abgekühlt, in 2° Schritten statt in 10° Schritten (Abb. 8-5). Wie beim schnelleren Abkühlen beobachtet man zunächst einen linearen Zunahme der Elliptizität, bei 4°C dann einen abrupten Anstieg mit gleichzeitiger Verschiebung des Maximums. Beim weiteren Abkühlen verschiebt sich das Maximum weiter zu höheren Wellenlängen, der Betrag der Elliptizität nimmt jedoch wieder ab.



**Abb. 8-5:** Temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus von **P2-2** in n-Oktan (1 g/l). Es wurde in 2° Schritten abgekühlt.

Auch hier ist die Bande bei tiefen Temperaturen schärfer als bei 0°C.

In beiden Experimenten beobachtet man bei ca. 5°C einen deutlichen Sprung beim Anwachsen der molaren Elliptizität (Abb. 8-6a) und eine Verschiebung der Form und Lage der Bande. Das Maximum der Bande verschiebt sich in beiden Fällen von 254 nm bei 40°C bis zum selben Endwert von 269 nm (Abb. 8-6b).

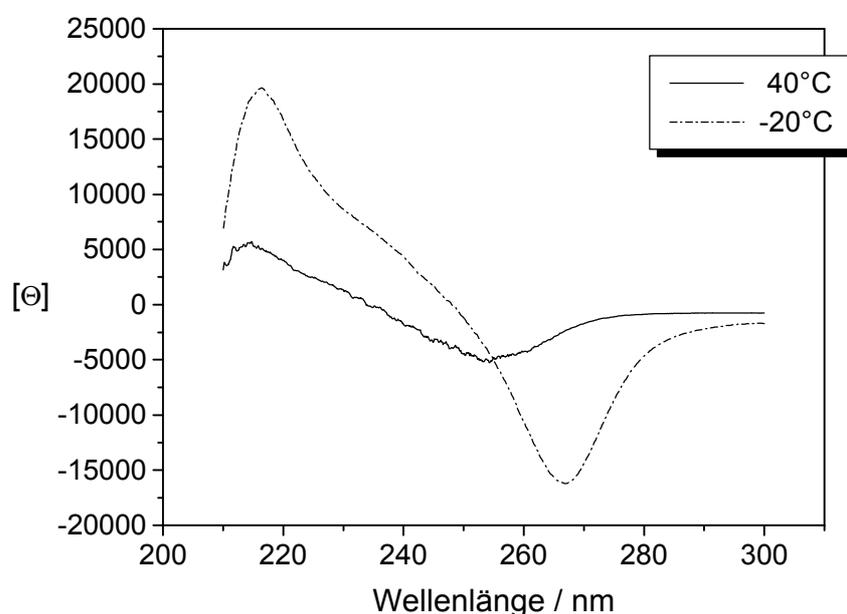


**Abb. 8-6:** a) Molare Elliptizität und b) Wellenlänge am Maximum der n-π\* Amid-Bande (240-280 nm) in Abb. 8-4 und Abb. 8-5

Die Zunahme der Elliptizität oberhalb 5°C kann als normale temperaturabhängige Abnahme der Anzahl der Reversals, wie sie auch bei **P2-4** in Hexan beobachtet wurde (Abb. 8-2), interpretiert werden. Die Beobachtungen unterhalb 5°C bedürfen einer anderen Erklärung. Aufgrund der Aggregatbildung in ähnlichen Systemen liegt es nahe, die Veränderung der Bandenform einer regelmäßigen Anordnung der Helices und einer Einschränkung der Segment-Bewegungen in einem Aggregat zuzuordnen. Eine enge Zusammenlagerung von Molekülen kann auch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber der verdünnten Lösung bewirken, was dann auch eine Verschiebung des Maximums der CD Bande zur Folge hätte. Für die starke Zunahme der molaren Elliptizität [Θ] unterhalb 5°C gibt es zwei mögliche Ursachen. Bei einer parallelen Lagerung der Ketten ist eine Verringerung

der Helix-Reversals energetisch begünstigt, wodurch die Größe der kooperierenden Bereiche weiter zunimmt. Bei einer helikalen Anordnung der Helices im Aggregat würde der Anstieg der molaren Elliptizität dadurch hervorgerufen, daß die Amidchromophore sich im Aggregat zusätzlich zur molekularen Helix in einer weiteren chiralen Umgebung (der helikalen Überstruktur) befinden. Die scheinbare Verschiebung des Maximums der CD Bande könnte in diesem Fall auch durch ein überlagertes Exciton-Couplet hervorgerufen werden. Es ist auch möglich, daß sowohl parallel als auch helikal geordnete Bereiche vorliegen. Um beide Theorien zu überprüfen, müßten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Durch temperaturabhängige UV/VIS Messungen ließe sich überprüfen, ob es sich tatsächlich um eine Verschiebung der Absorptionsbande des Amidchromophors handelt oder nicht. Elektronenbeugung könnte Informationen über die Art der Anordnung der Ketten (parallel oder chiral) liefern.

Die Wiederabnahme des Betrags der molaren Elliptizität beim weiteren langsamen Abkühlen ist wahrscheinlich auf die Zeitabhängigkeit der Bildung der Aggregate zurückzuführen. Die Aggregatbildung ist eine Vorstufe auf dem Weg zum Ausfallen des Polyisocyanats. Beim schnellen Abkühlen bilden sich nur kleine Aggregate, die lange in Lösung stabil bleiben. Wird sehr schnell abgekühlt, ist dann auch die molare Elliptizität maximal (Abb. 8-7).

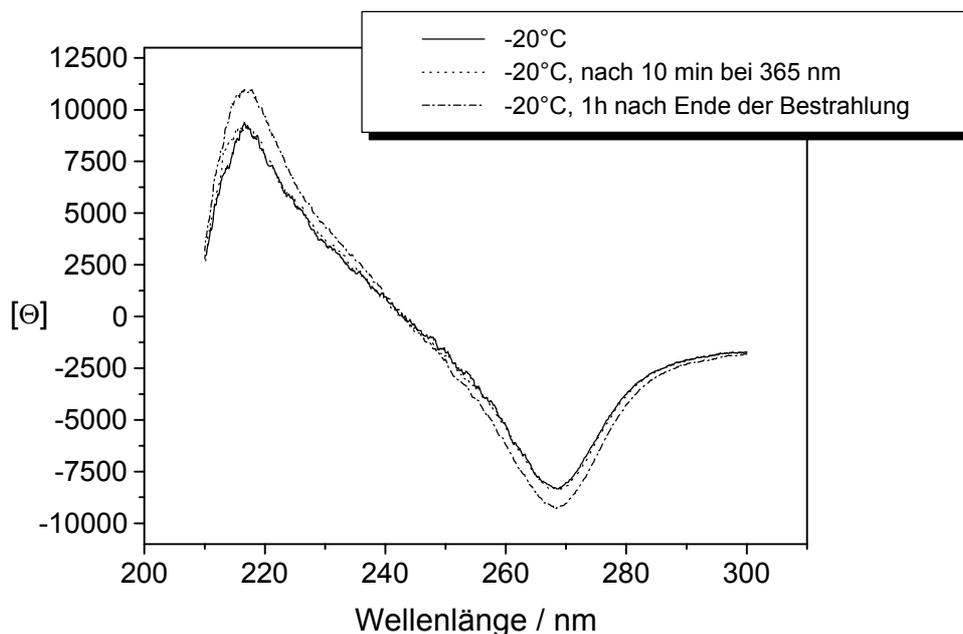


**Abb. 8-7:** Temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus von **P2-2** in n-Oktan (1 g/l). Es wurde so schnell wie möglich (ca. 3-4°/min) abgekühlt.

Beim langsameren Abkühlen bilden sich größere Aggregate, die zunehmend leichter ausfallen. Fällt ein Teil des Polymers aus, verringert sich die Konzentration des gelösten Polymers und damit auch die (konzentrationsabhängige) molare Elliptizität. Die Größe der Aggregate könnte mit temperaturabhängigen Lichtstreu-Experimenten genauer untersucht werden.

Alle temperaturabhängigen Veränderungen des Circular dichroismus sind reversibel, d.h. beim Erhitzen auf 40°C erhält man wieder das ursprüngliche Spektrum. Man muß jedoch einige Zeit temperieren, um die Aggregate wieder aufzulösen, bzw. das ausgefallene Polymer wieder in Lösung zu bringen.

Wird im aggregierten Zustand bestrahlt (365 nm, 0,6 mW/cm<sup>2</sup>, 10 min), beobachtet man zunächst keine Veränderung (Abb. 8-8). Hält man die Temperatur jedoch längere Zeit bei -20°C, so nimmt die molare Elliptizität zu (Abb. 8-8). Dies könnte auf eine langsame weitere Abnahme der Zahl der Helix-Reversals oder eine Umorientierung der Moleküle im Aggregat zurückzuführen sein.



**Abb. 8-8:** Bestrahlung im aggregierten Zustand. Nach Abkühlung auf -20°C ( in 10° Schritten) wurde 10 min bei 365 nm bestrahlt und dann eine weitere Stunde bei -20°C temperiert.

---

Bei den in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen handelt es sich um erste Ergebnisse in einem neuen Forschungsgebiet. Zu einer genaueren Interpretation müßten, wie oben erwähnt, unter denselben Bedingungen temperaturabhängige UV Spektren gemessen werden und die Größe der Aggregate durch Lichtstreuung bestimmt werden. Außerdem müßten die Abkühlexperimente nach einer Isomerisierung der Seitenketten in die cis-Form (bei Raumtemperatur) wiederholt werden.

Bei weitergehenden Untersuchungen könnten Art und Anteil des Farbstoffmonomers und das Lösungsmittel variiert werden. Denkbar ist auch die Synthese neuer Polymere, bei denen die Aggregatbildung durch ionische Wechselwirkungen oder Vernetzung gezielt beeinflußt wird.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Verwendete Geräte

UV-Spektroskopie:	Schimadzu UV2102 UV/VIS Spektrometer Hellma Quarzküvetten
CD-Spektroskopie:	Jasco J500A Spektropolarimeter mit Interface IF500 II Kryostat Julabo FP50 mit Kühlmittel Thermal H5S Hellma Quarz- und Thermoküvetten
Polarimetrie:	Perkin Elmer Polarimeter 241M
IR-Spektroskopie:	Jasco IR Report 100 (CW)
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie:	Bruker 200 MHz FT-NMR-Spektrometer AC 200 Bruker 400 Mhz FT-NMR-Spektrometer Aspect 3000
GPC:	Jasco HPLC System mit RI-Detektor mit Viskotheke Detektor TA60 und gleichzeitiger Lichtstreuungs-Viskositäts-Detektion Säulen von PSS: zweimal SDV linear M 5μ und SDV 5μ Vorsäule Lösungsmittel: THF
Kugelrohrdestillation	Büchi Kugelrohrdestille GKR51 mit Ölpumpe Leybold Trivac
Labor-Gelblicht:	Osram L58W/62 yellow

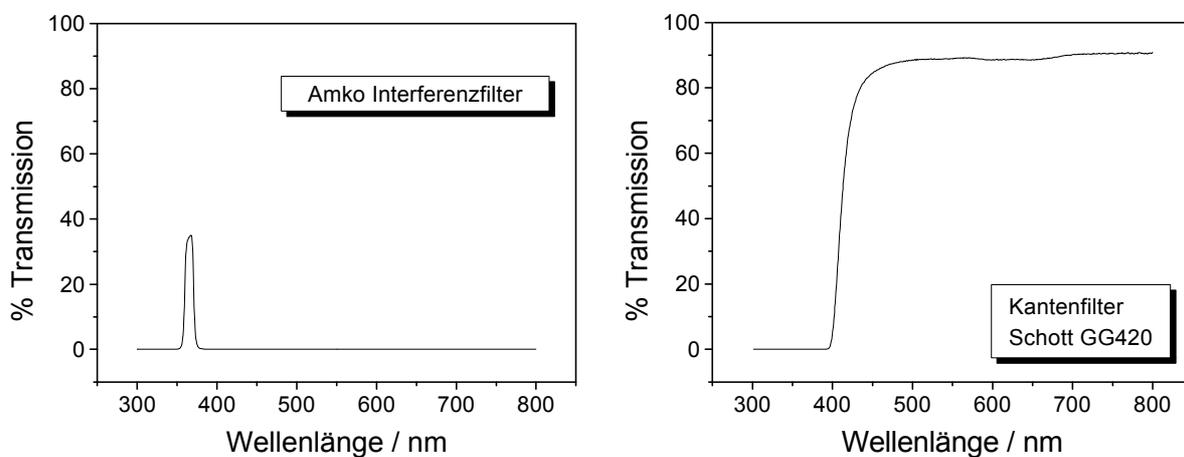
## 9.2 Lichtquellen

- (a) Osram HQV 125 W Quecksilberdampf-Birne (Niederdruck) mit integriertem 365 nm Filter. Da es sich hierbei nicht um eine Kaltlichtquelle handelt, wurden die Lösungen während der Bestrahlung mit Eiswasser gekühlt.
- (b) Amko 150 W Xenon Hochdruck Lampe mit Wasser-IR-Filter. Mithilfe eines Lichtleiters war bei 365 nm auch eine Bestrahlung im CD Spektrometer möglich.
- (c) L.O.T. Oriol 500 W Quecksilber Hochdruck Lampe mit Kondensator, 90°-Strahlumlenkung mit dichroitischem Spiegel (350-450 nm)

Für die Bestrahlung in einem ausgewählten Wellenlängenbereich wurden folgende Filter verwendet:

- 365 nm: (b) Amko Interferenzfilter (365 ± 1 nm, 10 nm Halbwertsbreite)  
(c) Andover 365FS10-50 (365 ± 2 nm, 10 nm Halbwertsbreite)

>420 nm: (b),(c) Kantenfilter, Schott GG 420

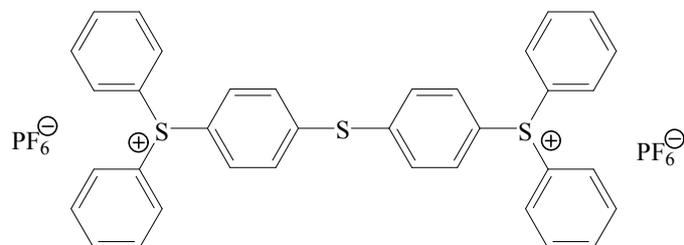


**Abb. 9-1:** UV/VIS Spektren der verwendeten Filter

### 9.3 Photoinitiatoren

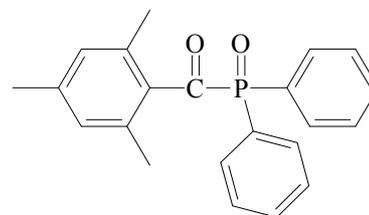
Für die Photopolymerisation der Polymerfilme wurden folgende Initiatoren verwendet:

kationisch:



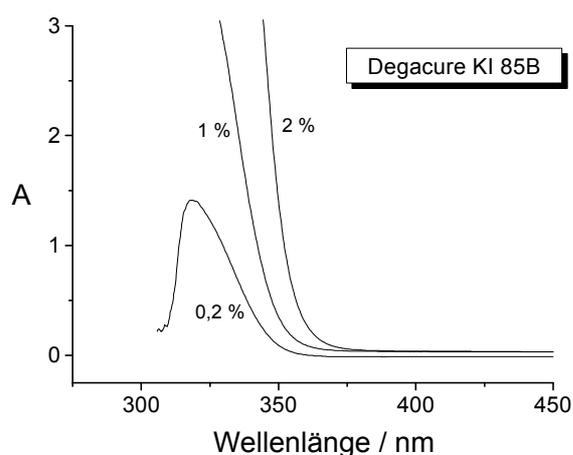
**Bis-(4-(diphenylsulfonio)-phenyl)-sulfid-  
bis-hexafluorophosphat**  
(Degacure KI 85B<sup>®</sup>, Degussa AG)

radikalisch:

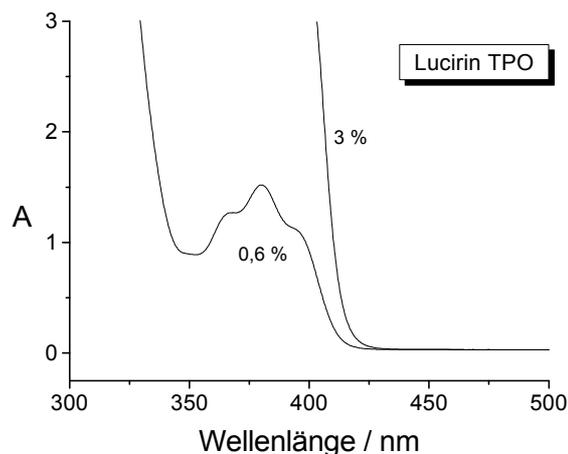


**Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)  
phosphinoxid**  
(Lucirin TPO<sup>®</sup>, BASF AG)

a)

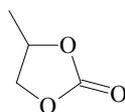


b)

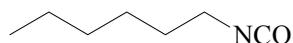


**Abb. 9-2:** UV/VIS Spektren der verwendeten Initiatoren a) Degacure KI 85B in Aceton  
b) Lucirin TPO in Chloroform (Konzentrationen in Gew.%)

Im Degacure KI 85B ist das Arylsulfoniumsalz in Propylencarbonat **32** gelöst. Die Mischung enthält 10 mol% Initiator (entspricht 50 Gew.%). Die Zusammensetzung wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft.



#### 9.4 *Synthese des Monomers Hexylisocyanat* 1



##### a) Heptanoylazid

Eine Lösung von 32,5 g (0,5 mol) Natriumazid in 100 ml Wasser und 100 ml Ligroin (Sdp. 80-100°C) wird im Eis/Kochsalz-Bad auf 3°C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung von 50 g (0,34 mol) Heptanoylchlorid in 100 ml trockenem Aceton innerhalb von 60 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 3 und 11°C gehalten wird. Nach einer Stunde Rühren bei 9-14°C und Abkühlen auf 1°C wird die wäßrige Phase im Scheidetrichter abgetrennt und zweimal mit je 50 ml Ligroin extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Phosphorpentoxid getrocknet.

##### b) Hexylisocyanat

In einer mit Blasenähler verschlossenen Apparatur wird die in a) erhaltene Azid-Lösung, die bis dahin permanent im Eisbad gekühlt wird, innerhalb von 1½ Stunden zu 75 ml schwach siedendem Ligroin getropft. Während der Zugabe, die von einer starken Gasentwicklung begleitet ist, werden 125 ml Lösungsmittel heraus destilliert. Anschließend werden innerhalb von 2 Stunden weitere 250 ml Lösungsmittel heraus destilliert. Nach vierstündigem Rühren über Calciumhydrid wird das Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum über eine 15 cm Vigreux Kolonne fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 62 % d. Th.

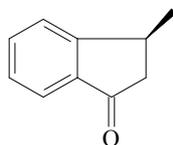
klare, farblose Flüssigkeit

Sdp.: 62-64°C (12 Torr)

IR (Film, NaCl):	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]:		
	2950, 2920, 2850	C-H	st (aliph.)
	2260	-N=C=O	st as
	1460	C-H	st $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	1350	C-H	st $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

## 9.5 Synthese des Monomers (S)-2-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-propylisocyanat<sup>[55]</sup> 2

### 9.5.1 (S)-3-Methyl-1-Indanon 6



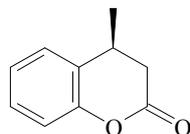
33 g Polyphosphorsäure werden bei 80°C vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wird 5,35 g (33 mmol) (S)-3-Phenylbuttersäure 5 zugetropft. Nach 3 Stunden Erhitzen bei 80°C wird die dunkelrote Mischung auf 150 ml Eiswasser gegeben. Nach vollständiger Hydrolyse der überschüssigen Polyphosphorsäure wird das sich abscheidende Öl einmal mit 100 ml und zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene rote Öl wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen destilliert.

Ausbeute: 57% d. Th.

klare, farblose Flüssigkeit

Sdp.: 47-48°C (0,023 mbar)

IR (Film, NaCl):	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]:		
	3020, 3060	C-H	m (arom.)
	2950, 2920, 2860	C-H	st (aliph.)
	1710	C=O	st
	1460	C-H	st $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ , $\delta_s(\text{CH}_2)$
	1400	C-H	st $\delta_s(\text{CH}_3)$
	760	C-H	oop (1,2-disubst. Aromat)

**9.5.2 (S)-4-Methyl-2-Chromanon 7****a) Trifluorperessigsäure**

Aus 3,8 ml (45 mmol) 35%iger Wasserstoffperoxid-Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei maximal 46°C Wasser bis zum Erhalt einer ca. 85%igen Lösung abdestilliert. Zur danach eisgekühlten konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösung wird 30 ml Methylenchlorid zugegeben. Zu dieser Mischung wird unter Rühren innerhalb von 20 Minuten 8 ml (54 mmol) Trifluorperessigsäureanhydrid zugetropft. Es wird weitere 10 Minuten unter Eiskühlung und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

**b) 4-Methyl-2-Chromanon**

In eine Lösung von 4,38 g (30 mmol) (S)-3-Methyl-1-Indanon 6 in Methylenchlorid wird 19,5 g feingepulvertes Dinatriumphosphat suspendiert. Unter Eiskühlung tropft man die Trifluorperessigsäure-Lösung zu und rührt eine Stunde bei 0°C. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird unter Kühlen und Rühren auf 100 ml gekühlte, gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen. Die festen Bestandteile werden abfiltriert und dreimal mit 50 ml Methylenchlorid gewaschen. Vom Filtrat wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen fraktioniert.

Ausbeute: 42% d. Th.

klare, farblose Flüssigkeit

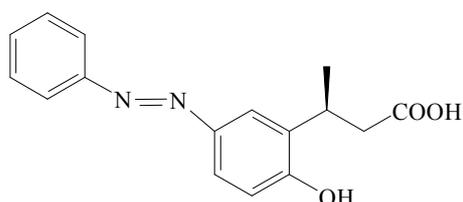
Sdp.: 50-52°C (1\*10<sup>-3</sup> mbar)

IR (Film, NaCl):	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]:		
	3060, 3030	C-H	m (arom.)
	2950, 2920, 2860	C-H	st (aliph.)
	1760	C=O	st (Lacton)
	1460	C-H	st $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	1340	C-H	st $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	760	C-H	oop (1,2-disubst. Aromat)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,23 (d, Ar-H, 2H,  $^3J = 7,6\text{Hz}$ ); 7,13 (d, Ar-H, 1H,  $^3J = 6,1\text{Hz}$ ); 7,05 (d, Ar-H, 1H,  $^3J = 8,0\text{Hz}$ ); 3,17 (m, -CH-, 1H); 2,83 (dd, -CH<sub>2</sub>-C=O, 1H,  $^2J = 15,8\text{Hz}$   $^3J = 5,4\text{Hz}$ ); 2,57 (dd, -CH<sub>2</sub>-C=O, 1H,  $^2J = 15,8\text{Hz}$   $^3J = 7,2\text{Hz}$ ); 1,33 (d, -CH<sub>3</sub>, 3H,  $^3J = 7,0\text{Hz}$ )

### 9.5.3 (S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure

9



#### a) Phenyldiazoniumchlorid

0,84 ml (9,2 mmol) Anilin wird in 2 ml konz. HCl und 4 ml Wasser gelöst und im Eis/Kochsalzbad gekühlt. Dazu wird eine Lösung von 0,64 g (9,2 mmol) Natriumnitrit zugegeben. Die Temperatur übersteigt dabei nicht  $0^\circ\text{C}$ . Die so erhaltene Mischung wird direkt weiter eingesetzt.

#### b) 3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure

1,11 g (27,7 mmol) NaOH werden in 10 ml Wasser gelöst. Die Apparatur wird evakuiert und mit Stickstoff belüftet. 1,5 g (9,2 mmol) (S)-4-Methyl-2-Chromanon **7** wird im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach 4 Stunden Kochen unter Rückfluß wird die Lösung im Eisbad auf  $4^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die gekühlte Diazoniumlösung aus a) wird langsam zugegeben. Gegen Ende der Zugabe wurde 1,5 g NaOH in 15 ml Wasser zum Erhalt des alkalischen pH zugegeben. Die Temperatur übersteigt bei der gesamten Zugabe nicht  $5^\circ\text{C}$ . Die dunkelrote Lösung wird nach 45 min Rühren unter Eiskühlung einmal mit 50 ml und zweimal mit 25 ml

Diethylether extrahiert. Dann wird die wäßrige Phase im Eisbad vorsichtig mit halbkonz. HCl bis pH 2 angesäuert. Es scheidet sich ein dunkelrotes Öl ab, das mit einmal 100 ml und zweimal 25 ml Methylenchlorid extrahiert wird. Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein dunkelrotes Öl. Zeigt im IR-Spektrum ein Peak bei  $1800\text{ cm}^{-1}$ , daß der Lacton-Ring sich nicht vollständig geöffnet hat, wird das Öl in 25 ml 15%iger Natronlauge gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Ansäuern mit halbkonz. HCl und Extrahieren mit Methylenchlorid, wie oben beschrieben.

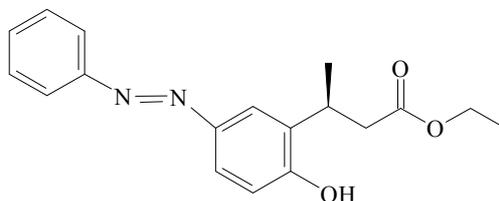
Ausbeute: 98 % d. Th.

dunkelrotes Öl

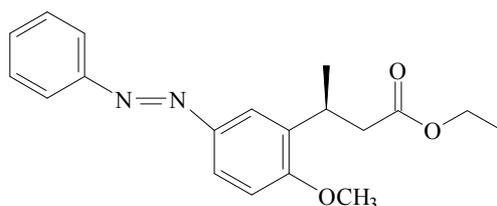
IR (Film, NaCl): C=O -Valenzschwingung der Carbonsäure bei  $1700\text{ cm}^{-1}$   
keine Bande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  (Lacton) mehr

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,86 (m, Ar-H, 3H); 7,68 (m, Ar-H, 1H); 7,46 (m, Ar-H, 3H); 7,04 (d, Ar-H, ortho zu -OH, 1H,  $^3J=8,9\text{Hz}$ ); 3,7 (m, -CH-, 1H); 2,84 (dd, - $\underline{\text{CH}}_2$ -COOH, 1H,  $^2J=15,8\text{Hz}$   $^3J=6,8\text{Hz}$ ); 2,63 (dd, - $\underline{\text{CH}}_2$ -COOH, 1H,  $^2J=15,8\text{Hz}$   $^3J=7,9\text{Hz}$ ); 1,38 (d, -CH<sub>3</sub>, 3H,  $^3J=7,4\text{Hz}$ )

#### 9.5.4 (S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester 10



3,4 g (12 mmol) (S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure **9** wird in 14 ml Ethanol, 80 ml Chloroform und 0,5 g konz. Schwefelsäure gelöst und 12 Stunden im inversen Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wird zweimal mit 50 ml Wasser, zweimal mit 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und noch dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene rote Öl wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

**9.5.5 (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester 11**

3,9 g (12 mmol) (S)-3-(2-Hydroxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester **10** werden in 60 ml trockenem Aceton gelöst und mit 10 g (72 mmol) Kaliumcarbonat und 2,23 g (12 mmol) Toluolsulfonsäuremethylester versetzt. Nach 4 Tagen Kochen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 250 ml 5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen und dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie am System Kieselgel-Petrolether/Essigsäureethylester (1:1) gereinigt. In diesem Lösungsmittelgemisch ist das Laufverhalten der beiden Isomere ähnlich genug, daß nicht auf Lichtausschluß geachtet werden muß.

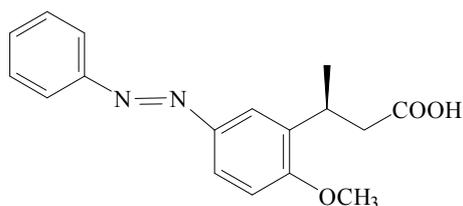
Ausbeute: 90% d. Th.

tiefrote Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,83 (m, Ar-H, 4H); 7,49 (m, Ar-H, 3H); 6,95 (d, Ar-H, ortho zu -OCH<sub>3</sub>, 1H, <sup>3</sup>J=9,1Hz); 4,1 (q, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 2H, <sup>3</sup>J=7,1Hz); 3,91 (s, -OCH<sub>3</sub>, 3H); 3,7 (m, -CH-, 1H); 2,73 (dd, -CH<sub>2</sub>-C=O, 1H, <sup>2</sup>J=14,8Hz <sup>3</sup>J=6,0Hz); 2,55 (dd, -CH<sub>2</sub>-C=O, 1H, <sup>2</sup>J=14,8Hz <sup>3</sup>J=8,8Hz); 1,32 (d, -CH-CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J=7,2Hz); 1,19 (t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J=7,1Hz)

FD-MS: 326,1 (M); 327,1 (M)

## 9.5.6 (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure

12

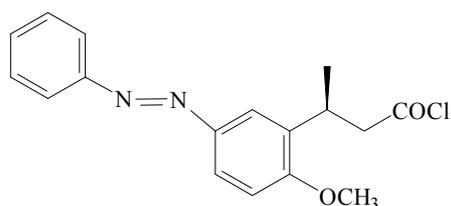
1,0 g (3 mmol) (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäureethylester **11** wird in 0,6 g (15 mmol) NaOH, 6 ml Wasser und 6 ml Ethanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es werden 6 ml Ethanol abdestilliert und mit 2 ml konz. HCl bis pH 1 angesäuert. Ein oranges Öl scheidet sich ab, das mit einmal 20 ml und viermal 10 ml Chloroform extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein rotes Öl, das nach Stehenlassen über Nacht bei 1°C kristallisiert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird.

Ausbeute: 98 % d. Th.

tiefrote Kristalle

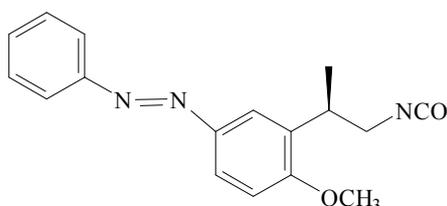
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,83 (m, Ar-H, 4H); 7,47 (m, Ar-H, 3H); 6,95 (d, Ar-H, ortho zu  $-\text{OCH}_3$ , 1H,  $^3J = 8,4\text{Hz}$ ); 3,89 (s,  $-\text{OCH}_3$ , 3H); 3,69 (m,  $-\text{CH}-$ , 1H); 2,78 (dd,  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , 1H,  $^2J = 16,9\text{Hz}$   $^3J = 6,3\text{Hz}$ ); 2,59 (dd,  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , 1H,  $^2J = 16,9\text{Hz}$   $^3J = 8,5\text{Hz}$ ); 1,35 (d,  $-\text{CH}_3$ , 3H, 6,8Hz)

FD-MS: 298,2 (M); 299,2 (M); 597,4 (2M)

**9.5.7 (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäurechlorid 13**

800 mg (2,7 mmol) (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäure **12** wird in 8 ml trockenem Toluol gelöst und 1,8 ml (21 mmol) Oxalylchlorid zugegeben. Im leichten Stickstoffstrom wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei man eine Gasentwicklung beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde bei 60°C gekocht. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile wird noch zweimal je 5 ml Toluol zugegeben und abdestilliert. Das erhaltene dunkelrote Öl wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

IR (in Toluol, NaCl): starke Bande bei 1800  $\text{cm}^{-1}$  (C=O des Säurechlorids)  
sonst keine weiteren Peaks zwischen 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$   
außer Aromatenschwingung von Toluol bei 1730  $\text{cm}^{-1}$

**9.5.8 (S)-2-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-propylisocyanat 2**

805 mg (2,7 mmol) (S)-3-(2-Methoxy-5-phenylazo-phenyl)-buttersäurechlorid **13** wird in 4 ml Toluol gelöst. Man gibt 0,7 ml (5 mmol) Trimethylsilylazid zu und rührt bei 80-90°C. Nach 30 min. ist die Gasentwicklung beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man weitere 30 min unter Rückfluß, dann werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Es werden nochmals 10 ml Toluol zugegeben und abdestilliert. Dann wird unter Zugabe einer kleinen Menge Calciumhydrid im Kugelrohr fraktioniert. Man erhält eine klare rote Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur langsam kristallisiert.

Ausbeute: 40% d. Th.

rote Kristalle

$[\alpha]_{20}^D$  -9,8 (in THF)

Sdp.: 215°C (0,5 mbar)

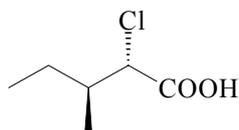
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,84 (m, Ar-H, 4H); 7,44 (m, Ar-H, 3H); 6,98 (d, Ar-H, ortho zu  $-\text{OCH}_3$ , 1H,  $^3J=8,1\text{Hz}$ ); 3,92 (s,  $-\text{OCH}_3$ , 3H); 3,53 (m,  $-\text{CH-CH}_2-$  Methyleneprotonen sind nicht aquivalent, 2H); 3,43 (m,  $-\text{CH-}$ , 1H); 1,37 (d,  $-\text{CH}_3$ , 3H,  $^3J=6,9\text{Hz}$ )

IR (Film, NaCl):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

2960, 2930, 2830	C-H	st (aliph.)
2260	-N=C=O	st as
1590, 1480	C=C	st (arom.)
1240	C-O	st as
1010	C-O	st sy
800	C-H	oop (1,3,4-subst. Aromat)
750, 670	C-H	oop (monosubst. Aromat)

## 9.6 *Synthese des Monomers 2-(1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo-2-phenyl)ethylisocyanat*<sup>[68]</sup> 3

### 9.6.1 (2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentansäure 15



26,2 g (0,2 mol) L-Isoleucin **14** werden in 480 ml 5N Salzsäure gelöst und in einem Eis/Kochsalz-Bad auf 0°C abgekühlt. Die Apparatur wird mit Stickstoff gespült. Unter kräftigem Rühren wird innerhalb von 6 Stunden eine vorgekühlte Lösung aus 22,0 g (0,32 mol) Natriumnitrit in 80 ml Wasser hinzuge tropft. Nach einer weiteren 30 Minuten Rühren bei 0°C läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Unter kräftigem Rühren werden 40 g Natriumcarbonat zugegeben. Die so erhaltene schwach gelbe Lösung wird viermal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Nach Einengung der organischen Phase auf etwa 50 ml wird mit 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Anschließend wird im Vakuum fraktioniert.

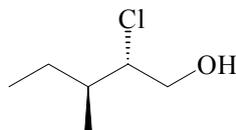
Ausbeute: 56% d. Th.

klare, ölige Flüssigkeit

Sdp.: 68-71°C (0,04 mbar) (Lit.: 75 - 77°C (13 mbar))

$[\alpha]_{20}^D$  : -4,72° (Lit.: -4,78°)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 11,1 (bs, -COOH, 1H); 4,2 (d, Cl-CH-, 1H); 2,1 (m, -CH-, 1H); 1,65 (m, -CH<sub>2</sub>-, 1H); 1,35 (m, -CH<sub>2</sub>-, 1H); 1,05 (d, CH<sub>3</sub>-CH-, 3H); 0,95 (t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, 3H).

9.6.2 (2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanol 16

In einer mit Stickstoff gespülten Rückflußapparatur werden vorsichtig 5,1 g (135 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in etwa 200 ml absolutem Diethylether aufgeschlämmt. Nach dem Abkühlen der Suspension auf  $0^\circ\text{C}$  wird unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 16,7 g (110 mmol) (2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentansäure 15 in 80 ml absolutem Diethylether so schnell zugetropft, daß der Ether leicht am Sieden bleibt. Nach Abklingen des Siedens werden vorsichtig ca. 13 ml Wasser zugegeben. Ein grauer Niederschlag fällt aus. Dieser wird durch Zugabe von 320 ml 2N Schwefelsäure fast vollständig aufgelöst. Die wässrige Phase wird viermal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit je 25 ml Wasser,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat, zieht den Ether ab und fraktioniert im Vakuum.

Ausbeute: 75% d. Th.

klare, ölige Flüssigkeit

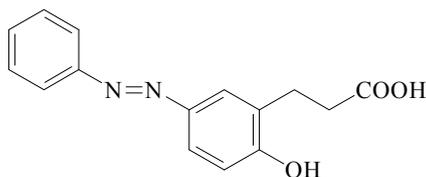
Sdp.: 73-75°C (10 mbar) (Lit.: 75°C (10 mbar))

$[\alpha]_{20}^D$  -7,26° (Lit.: -7,60)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3,9 (m, Cl-CH-, 1H); 3,75 (m, -O-CH<sub>2</sub>-, 2H); 2,8 (bs, -OH, 1H); 1,75 (-CH-, 1H); 1,5 (m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, 1H); 1,25 (m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, 1H); 0,95 (d, -CH-CH<sub>3</sub>, 3H); 0,85 (t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 3H).

IR (Film, NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3370	OH	st
2975, 2930, 2875	C-H	st (aliph.)
1455, 1380	CH <sub>2</sub>	$\delta$
	CH <sub>3</sub>	$\delta$ sy
1070, 1030	C-O	st

**9.6.3 3-(1-Hydroxy-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäure 19****a) 3-(1-Hydroxyphenyl)-propansäure**

29,6 g (0,2 mol) Dihydrocumarin **17** und 24 g (0,6 mol) Natriumhydroxyd werden in 200ml Wasser 2½ Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird ohne weitere Aufarbeitung weiter eingesetzt.

**b) Phenyldiazoniumchlorid**

20,5 g (0,22 mol) frisch destilliertes Anilin werden in 100 ml (0,6 mol) halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und in einem Eis/Kochsalz-Bad auf 2°C abgekühlt. Man tropft nun eine vorgekühlte Lösung aus 17,2 g (0,25 mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser langsam hinzu, so daß die Temperatur stets 0-5°C beträgt. Nach Beendigung der Zugabe wird eine Spatelspitze Harnstoff zugesetzt. Die so erhaltene Mischung wird ohne weitere Aufarbeitung weiter eingesetzt.

**c) 3-(1-Hydroxy-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäure**

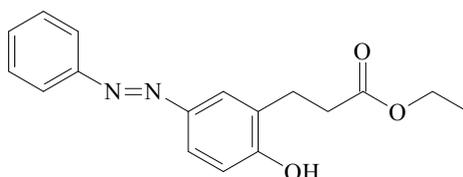
Zu der in a) dargestellten 3-(1-Hydroxyphenyl)-propansäure-Lösung wird bei 5-10°C die unter b) dargestellte Phenyldiazoniumchlorid-Lösung langsam zugetropft. Man muß darauf achten, daß das Reaktionsgemisch nicht neutral wird; in diesem Fall setzt man einige NaOH-Plätzchen zu, so daß die Lösung basisch bleibt. Man filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure, dabei fällt ein voluminöser orangefarbener Niederschlag aus. Der so erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und aus 500 ml Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Man trocknet das Produkt bei 60°C im Vakuum.

Ausbeute: 92% d. Th.

feine orange Kristalle

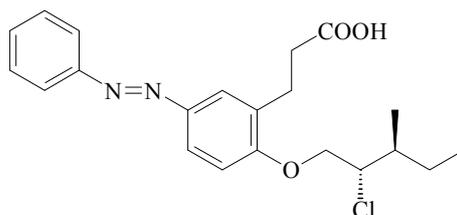
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12,15 (bs,  $-\text{COOH}$ , 1H); 10,45 (s, Ar-OH, 1H); 7,4-8,0 (m, Ar-H, 7H); 7,0 (d, 2-Ar-H, 1H); 2,85 (t, Ar- $\text{CH}_2$ -, 2H); 2,6 (t, OC- $\text{CH}_2$ -, 2H).

### 3-((1-Hydroxy-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäureethylester 20



21,6 g (80 mmol) 3-((1-Hydroxy-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäure 19, 30 ml (0,5 mol) Ethanol und 0,6 g (3 mmol) p-Toluolsulfonsäure werden mit 100 ml Chloroform etwa 7 Stunden im inversen Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wäscht man die Reaktionslösung mit 50 ml Wasser, 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 ml Wasser. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert mehrfach aus Ethanol/Wasser (1:1) um. Die erhaltenen orangen Kristalle werden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

### 9.6.4 3-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäure 24



4,0 g (29,3 mmol) (S)-2-Chlor-3-methylpentanol 16 werden in 20 ml absolutem Dichlormethan unter Stickstoff-Atmosphäre vorgelegt. Durch ein Septum werden über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten 8,27 g (29,3 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid injiziert. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot und kommt zum Sieden. Nach etwa 15 Minuten wird eine Mischung aus 7,9 g (26,4 mmol) 3-((1-Hydroxy-4-(phenylazo))-2-phenyl)-propansäureethylester 20 mit 8,9 g (58,6 mmol) DBU (Diazabicycloundecen) in 20 ml Dichlormethan innerhalb von etwa 30 Minuten zugetropft. Dabei kommt es erneut zum Sieden und nach etwa der Hälfte der Zugabe entfärbt sich die Reaktionsmischung wieder. Nach einer Stunde wird auf Eis gegossen und mit Wasser ausgeschüttelt. Man trocknet über

Nacht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird unverändert weiter eingesetzt. Das Rohprodukt wird mit 5,5 g Natriumhydroxyd in 55 ml Ethanol/Wasser (1:1) für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure fällt ein dunkelbraunes Öl aus. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie am System Kieselgel-Petrolether/Essigsäureethylester (8:1). Diese wird wegen des unterschiedlichen Laufverhaltens der beiden Isomere (cis-trans) im Dunkeln durchgeführt.

Ausbeute: 92% d. Th.

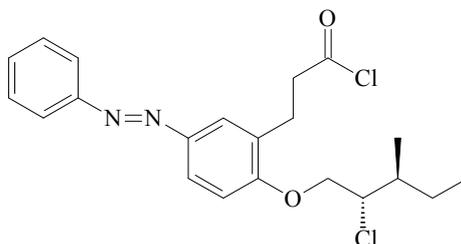
feine orangerote Kristalle

$[\alpha]_{20}^D$  21,3 (in  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,7-8,0 (m, Ar-H, 4H); 7,3-7,6 (m, Ar-H, 3H); 6,95 (d, 2-Ar-H, 1H); 3,05 (t, Ar- $\text{CH}_2$ -, 2H); 2,7 (t, CO- $\text{CH}_2$ -, 2H); 2,0 (m, -CH-, 1H); 1,6 (m,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -, 1H); 1,4 (m,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -, 1H); 1,1(d, -CH- $\text{CH}_3$ , 3H); 0,95 (t, - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ , 3H).

IR (Film, NaCl)	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]:		
	3070	C-H	st (arom.)
	2970, 2930, 2875	C-H	st (aliph.)
	1730	C=O	st
	1600, 1580, 1490	C=C	st (arom.)
	1250	C-O	st as
	1100	C-O	st sy
	820	C-H	oop (1,3,4-subst.Aromat)
	770, 690	C-H	oop (monosubst. Aromat)

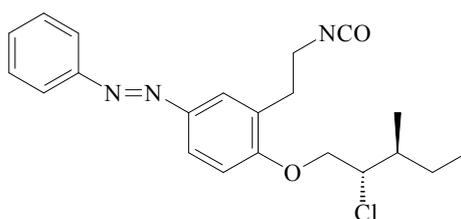
**3-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenyl)-propansäurechlorid 25**



1,7 g (4 mmol) 3-(1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo-2-phenyl)-propansäure 24 werden im leichten Stickstoffstrom mit 3,8 g (30 mmol) Oxalylchlorid und 10 ml absolutem Toluol 2 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 1 Stunde bei 50°C gerührt, wobei man eine Gasentwicklung beobachtet. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum bleibt ein tiefrotes Öl zurück, das sofort weiter umgesetzt wird.

IR (in Toluol, NaCl): starke Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  (C=O des Säurechlorids)  
sonst keine weiteren Peaks zwischen  $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$   
außer Aromatenschwingung von Toluol bei  $1730\text{ cm}^{-1}$

**9.6.5 2-((1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo)-2-phenylethyl)-isocyanat 3**



1,8 g (4 mmol) 3-(1-[(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoxy]-4-phenylazo-2-phenyl)-propansäurechlorid 25 werden in etwa 6 ml absolutem Toluol aufgelöst und mit 800 mg (7 mmol) Trimethylsilylazid 1 Stunde auf 90°C erhitzt. Anschließend kocht man nochmals eine Stunde unter Rückfluß. Nach Entfernen aller Lösungsmittelreste wird in der Kugelrohrdestille im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 51% d. Th.

orangerotes Öl

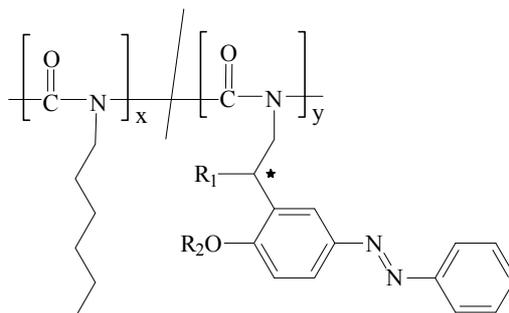
Sdp.: 210°C (0,015 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,85 (m, Ar-H, 4H); 7,5 (m, Ar-H, 3H); 6,95 (d, 2-Ar-H, 1H); 4,05-4,4 (m, Cl-CH-, Ar-O-CH<sub>2</sub>-, 3H); 3,6 (d, Ar-CH<sub>2</sub>-, 2H); 3,05 (d, -CH<sub>2</sub>-NCO, 2H); 2,0 (m, -CH-, 1H); 1,65 (m; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, 1H); 1,4 (m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, 1H); 1,15 (d, -CH-CH<sub>3</sub>, 3H); 1,0 (t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 3H).

IR (Film, NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

3070	C-H	st (arom.)
2970, 2930, 2875	C-H	st (aliph.)
2270	-N=C=O	st as
1600, 1580, 1490	C=C	st (arom.)
1250	C-O	st as
1110	C-O	st sy
820	C-H	oop (1,3,4-subst.Aromat)
770, 690	C-H	oop (monosubst. Aromat)

### 9.7 Synthese der Polymere



#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die anionische Polymerisation von Polyisocyanaten*

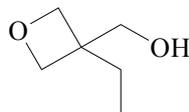
Hexylisocyanat wird unmittelbar vor der Verwendung über Calciumhydrid destilliert. Das Farbstoffmonomer wird am Tag der Herstellung eingesetzt. Die Polymerisationen werden in vorher ausgeheizten (mindestens 1 h bei 100°C) 10 ml Rundkolben durchgeführt. Das Farbstoffmonomer wird in die Kolben eingewogen, dann wird mit einem Septum verschlossen. Über Injektionsnadeln werden die Kolben mehrmals evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Hexylisocyanat und das Lösungsmittel (0,8 ml DMF pro mmol Monomer) werden über Injektionsspritzen zugegeben. Die Kolben werden noch dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Die Ansätze werden im Aceton/Trockeneisbad 15 Minuten auf -70°C abgekühlt. Anschließend wird 0,025 ml Initiatorlösung (10 mg/ml NaCN in DMF) pro mmol Monomer zugegeben. Die Polymere fallen wenige Sekunden nach der Initiatorzugabe aus. Nach 45 Minuten bei -65°C wird die Polymerisation durch Zugabe von 2 ml kaltem Methanol abgebrochen. Die Ansätze werden je nach Größe in 150-200 ml Methanol gegeben. Die Polymere werden durch Absaugen und Waschen mit Methanol isoliert. Zur Reinigung werden die Polymere einmal umgefällt. Als Lösungsmittel dienen je nach Ansatzgröße 25-75 ml THF und als Fällungsmittel 100-200 ml Methanol. Die Polymere werden bei 30°C im Vakuum getrocknet.

**Tabelle 9-1**

	Hexylisocyanat		Farbstoffmonomer			$\Sigma n$ [mmol]	$V_{\text{DMF}}$ [ml]	$V_{\text{ini}}$ [ml]	Ausbeute [mg] / % d.Th.
	m [mg]	n [mmol]	m [mg]	n [mmol]	x [mol%]				
<b>P1-1</b>	409,6	3,22	159,8	0,41	11,3	3,63	2,9	0,091	470 / 82
<b>P1-2</b>	357,4	2,81	265,0	0,69	19,7	3,50	2,8	0,088	530 / 85
<b>P1-3</b>	248,0	1,95	311,3	0,81	29,4	2,76	2,2	0,069	330 / 59
<b>P1-4</b>	78,9	0,62	161,7	0,42	40,5	1,04	0,8	0,026	120 / 50
<b>P1-5</b>	153,9	1,21	345,3	0,90	42,6	2,11	1,7	0,053	260 / 52
<b>P2-1</b>	1.556,0	12,23	17,7	0,06	0,5	12,29	7	0,31	570 / 36
<b>P2-2</b>	1.508,8	11,86	35,2	0,12	1,0	11,98	7	0,30	630 / 41
<b>P2-3</b>	1.250,3	9,83	61,3	0,21	2,1	10,04	8	0,25	330 / 25
<b>P2-4</b>	635,2	4,99	79,0	0,27	5,1	5,26	4,2	0,13	450 / 64
<b>P2-5</b>	416,4	3,27	108,3	0,37	10,1	3,64	2,9	0,091	250 / 48
<b>P2-6</b>	264,0	2,07	144,0	0,49	19,0	2,56	2,1	0,064	220 / 54

## 9.8 Synthese der Oxetan-Monomere

### 9.8.1 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan<sup>[96],[98]</sup> 26



In eine Rührapparatur mit Rückflußkühler und Destillationsaufsatz gibt man 67,0 g (0,5 mol) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, 59,0 g (0,5 mol) Diethylcarbonat, 0,05 g Kaliumhydroxid und 2 ml absoluten Ethanol. Die Mischung wird unter Rückfluß gekocht, bis die Temperatur in der Lösung unter 110°C gefallen ist. Dann wird Ethanol abdestilliert (Kopftemperatur unter 80°C), bis in der Lösung die Temperatur auf 145°C gestiegen ist. Der Druck wird langsam auf 21 mbar verringert, während die Temperatur in der Lösung bei 145°C gehalten wird. Nach vollständiger Entfernung des gebildeten Ethanols wird die Temperatur in der Lösung auf über 200°C erhöht. Man beobachtet ein starkes Schäumen ( Kohlendioxid-Entwicklung) und das Produkt destilliert bei 30-60 mbar und 160-180°C Kopftemperatur. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

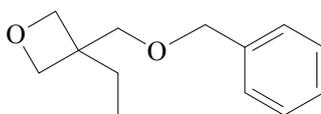
Ausbeute: 66% d. Th. [Lit. 76%]

klare, farblose Flüssigkeit

Sdp.: 53-55°C (0,018 mbar) [Lit. 114-115°C (16 mmHg)]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4,4-4,5 (dd, -O-CH<sub>2</sub>- am Oxetan-Ring, 4H, <sup>2</sup>J = 11,7Hz <sup>3</sup>J = 5,9Hz); 3,71 (s, -CH<sub>2</sub>-OH, 2H); 2,5 (s, -OH, 1H); 1,69 (q, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5Hz); 0,86 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J = 7,5Hz).

### 9.8.2 3-Ethyl-3-benzyloxymethyl-oxetan<sup>[98]</sup> 28



Zu 11,6 g (0,1 mol) 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan gibt man 34,1 g (0,2 mol) Benzylbromid und 50 g 50%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung. Unter kräftigem Rühren wird 1,0 g Tetra-n-butylammoniumbromid zugegeben. Nach 24 Stunden gibt man 100 ml

Wasser und 100 ml Dichlormethan zu. Die organische Phase wird zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert im Vakuum.

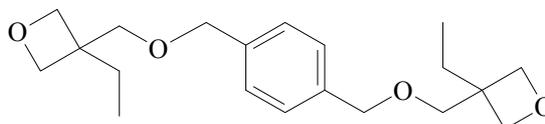
Ausbeute: 80% d. Th. [Lit. 95%]

farbloses Öl

Sdp.: 82°C (4·10<sup>-3</sup> mbar) [Lit. 150°C (0,6 mmHg)]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,3-7,4 (m, Ar-H, 5H); 4,6 (s, -O-CH<sub>2</sub>-Ar, 2H); 4,4-4,5 (dd, -O-CH<sub>2</sub>- am Oxetan-Ring, 4H, <sup>2</sup>J=15,1Hz <sup>3</sup>J=5,9Hz); 3,6 (s, -CH<sub>2</sub>-O-, 2H); 1,75 (q, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, 2H, <sup>3</sup>J=7,3Hz); 0,86 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H, <sup>3</sup>J=7,3Hz).

### 9.8.3 3,3'-(1,4-Xylenyl-bis(oxymethylen)-bis(3-ethyloxetan))<sup>[97]</sup>

**29**

Zu 5,8 g (50 mmol) 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan gibt man 6,0 g (23 mmol) Dibromxylyl und 50 g 50%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung. Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung wird 1,0 g Tetra-n-butylammoniumbromid zugegeben. Nach 48 Stunden gibt man 100 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan zu. Die organische Phase wird zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das erhaltene farblose Öl wird durch Säulenchromatographie am System Kieselgel-Petrolether/Essigsäureethylester (3:2) gereinigt.

Ausbeute: 61% d. Th. [Lit. 92%]

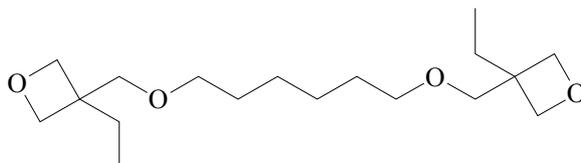
farblose Kristalle

Sdp.: 82°C (4·10<sup>-3</sup> mbar) [Lit. 150°C (0,6 mmHg)]

Smp.: 41°C [Lit.<sup>[94]</sup>. 41°C]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,3 (s, Ar-H, 4H); 4,55 (s, -O-CH<sub>2</sub>-Ar, 2H); 4,4-4,5 (dd, -O-CH<sub>2</sub>- am Oxetan-Ring, 4H,  $^2J = 15,2\text{Hz}$   $^3J = 5,9\text{Hz}$ ); 3,6 (s, -CH<sub>2</sub>-O-, 2H); 1,75 (q, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, 2H,  $^3J = 7,3\text{Hz}$ ); 0,86 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H,  $^3J = 7,3\text{Hz}$ ).

#### 9.8.4 1,6-Hexyl-bis-((3-oxymethylen-)-(3-ethyloxetan))<sup>[94]</sup> **30**



Zu 2,7 g (23 mmol) 3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan gibt man 2,4 g (10 mmol) Dibromhexan und 50 g 50%ige wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung. Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung wird 1,0 g Tetra-n-butylammoniumbromid zugegeben. Nach 100 Stunden gibt man 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether zu. Die wäßrige Phase wird mit 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert im Vakuum.

Ausbeute: 45% d. Th. [Lit. 45,6%]

farbloses Öl

Sdp.: 135°C ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) [Lit. 135°C ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar)]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4,4-4,5 (dd, -O-CH<sub>2</sub>- am Oxetan-Ring, 4H,  $^2J = 15,1\text{Hz}$   $^3J = 5,6\text{Hz}$ ); 3,5 (s, -CH<sub>2</sub>-O-, 2H); 3,4 (t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, 4H,  $^3J = 6,8\text{Hz}$ ); 1,75 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H); 1,7 (q, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, 2H,  $^3J = 7,5\text{Hz}$ ); 1,4 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H); 0,9 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H,  $^3J = 7,5\text{Hz}$ ).

### 9.9 Photoisomerisierung der Farbstoffseitenketten

#### A) in Lösung

Die Bestrahlung erfolgt mit Lichtquelle (a). Die Polymerlösungen (ca. 0,5 mg/ml THF) befinden sich in 10-15 ml Maßkolben. Wegen der starken Wärmeentwicklung wird die Isomerisierung unter ständiger Kühlung der Proben in einem Becherglas mit Eiswasser durchgeführt. Eine erhöhte Temperatur würde die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomeren begünstigen. Die Bestrahlungsquelle ist in einem Abstand von 10 cm unter der Probe angebracht. Zwischen Bestrahlungsquelle und Becherglas befindet sich eine Kristallisierschale, um die Lampe vor Kondenswasser zu schützen. Es können Glasgeräte aus Borsilicatglas verwendet werden, da dieses erst unterhalb von 300 nm seine Transparenz verliert. Das Bestrahlen bewirkt eine deutliche Farbvertiefung der gelben Farbstofflösungen.

Da die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Banden der *cis*-Azobenzole weniger intensiv sind und ihre Bandenmaxima bei kürzeren Wellenlängen liegen als bei den entsprechenden *trans*-Isomeren, lassen sich die Ausbeuten der Photoisomerisierung über die UV-Spektren durch folgende Gleichung abschätzen:

$$(1) \quad a = (A_{v,\lambda} - A_{n,\lambda}) / A_{v,\lambda} \quad a \quad \text{Ausbeute}$$

$A_{v,\lambda}$  Extinktion bei  $\lambda$  vor der Bestrahlung  
 $A_{n,\lambda}$  Extinktion bei  $\lambda$  nach der Bestrahlung

Die Wellenlänge wird so gewählt, daß die Differenz zwischen den Extinktionen  $A_{v,\lambda}$  und  $A_{n,\lambda}$  möglichst groß ist. Da auch das *cis*-Isomer bei dieser Wellenlänge etwas absorbiert, sind die realen Ausbeuten noch etwas größer als die durch Gleichung (1) bestimmten.

#### B) im Film

Die Filme werden mit Lichtquelle (b) oder (c) bestrahlt, je nachdem ob eine niedrige oder hohe Bestrahlungsintensität gewünscht wird. Die Bestrahlungsquelle ist in einem Abstand von 5 cm über der Probe angebracht.

#### C) im CD Spektrometer

Bei den temperaturabhängigen Messungen in Kapitel 8 wurde die Lösung direkt in der Thermoküvette Mithilfe eines Lichtleiters bestrahlt. Diese Bestrahlung ist nur bei 365 nm möglich.

### **9.10 Temperaturabhängige CD-Spektroskopie**

Für die temperaturabhängigen Messungen wird eine Thermoküvette (Schichtdicke 1 mm), die an einen Kryostaten angeschlossen ist, verwendet. Die aktuelle Temperatur wird direkt hinter der Küvette im Kühlmittel gemessen. Die Küvettenfenster werden mit Stickstoff gespült, um ein Beschlagen bei tiefen Temperaturen zu vermeiden. Die maximale Abkühlrate beträgt 4°/min.

### **9.11 Materialien**

Degacure KI 85B wurde von der Degussa AG zu Verfügung gestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien, die nicht im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestellt wurden, sind bei den Firmen Fluka, Merck und Aldrich Chemicals kommerziell erhältlich. Zur Überprüfung der Reinheit der Vorstufen wurden DC-Platten der Firma Merck verwendet. Für die Säulenchromatographie kam Flash-Gel (30-60µm/60Å) der Firma Baker zur Anwendung.

## 10. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, photochrome Polyisocyanate herzustellen, bei denen das helikale Polymerrückgrat die Chiralität der Seitenkette verstärkt, und ihre spektroskopischen Eigenschaften in Lösung und geeigneter fester Form zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden zwei chirale Azofarbstoffe synthetisiert und jeweils mit verschiedenen Anteilen an Hexylisocyanat copolymerisiert. Das eine Monomer mit einem Stereozentrum in großer Entfernung zur Isocyanat-Funktionalität wurde zur Copolymerserie **P1** umgesetzt, mit Anteilen an Farbstoffmonomer zwischen 8 und 20 mol%. Das andere Monomer hat ein Stereozentrum in  $\beta$ -Stellung zur Isocyanat-Gruppe, auch für geringe Konzentrationen an chiraler Gruppe wurde hier ein hoher Verstärkungseffekt erwartet; für Serie **P2** wurden 0,4 bis 16 mol% Farbstoffmonomer einpolymerisiert.

Messungen des Circular dichroismus im Absorptionsbereich der Hauptkette erlauben eine Untersuchung der helikalen Konformation unabhängig vom Isomerisierungszustand der Farbstoff-Seitenketten. Durch die chirale Induktion der Seitenketten wird ein Überschuss an M-helikalem Drehsinn in der Hauptkette erzeugt. Die optische Aktivität nimmt vom Monomer zum Polymer durch den Verstärkungseffekt stark zu (für **P2-5** von  $[\alpha]_D^{20} = -9,8 \text{ deg}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$  beim Monomer zu  $[\alpha]_D^{20} = -380 \text{ deg}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$ ). Die Stärke der chiralen Induktion ist dabei bei **P2** deutlich höher, bei einem Anteil von 0,7 mol% wird eine molare Elliptizität von  $[\Theta] = -5.200 \text{ deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$  erreicht, wozu bei **P1** 15 mol% notwendig sind.

UV-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Photoisomerisierung der Azo-Seitengruppen bei 365 nm zu einer Ausbeute von >95% an cis-Isomer führt. Bei einer Bestrahlung mit sichtbarem Licht (>420 nm) erhält man ca. 80% an trans-Isomer zurück. Dieser Bestrahlungszyklus ist reversibel, er kann ohne Nebenreaktionen mehrmals wiederholt werden. Für die thermische Reversion zur stabilen trans-Form wurde eine Halbwertszeit von ca. einem Tag für **P1** und ca. zwei Tagen für **P2** bestimmt.

Durch die Photoisomerisierung in die cis-Form nimmt bei Polymerserie **P1** die Bevorzugung des M-helikalen Drehsinns ab. In Abhängigkeit von der Azo Konzentration findet man ein unterschiedliches Verhalten. Bei hohen Anteilen an Farbstoff beobachtet man eine Racemisierung der helikalen Konformation, bei niedrigen Anteilen eine Umkehrung der Bevorzugung der Helix-Konformation (Überschuss an P-Helices). Bei **P2** nimmt die ohnehin schon sehr hohe Bevorzugung der M-Helix weiter zu. Die helikale Polymerkette wirkt als photochemisch schaltbares Verstärkungselement für die Chiralität der Seitenkette. Die Veränderung der chiroptischen Eigenschaften kann auch außerhalb des Absorptionsbereichs

anhand des Drehwerts verfolgt werden. Das Helix-Gleichgewicht folgt jeder Veränderung im Isomerisierungszustand der Seitengruppen reversibel nach, auch nach mehreren Schaltzyklen und bei den geringen Veränderungen, wie sie bei der thermischen Reiserisierung auftreten. Die Halbwertszeiten liegen dabei in derselben Größenordnung wie bei der Azo-Seitengruppe. Der Zusammenhang von molarer Elliptizität (Bevorzugung einer helikalen Konformation) und Anteil an trans-Isomer ist bei **P1** linear, bei **P2** nicht linear.

Nachdem die Eigenschaften in Lösung umfassend untersucht waren, wurde nach einer festen Polymermatrix gesucht. Es gelang, **P2-6** (16 mol% chirale Azogruppen) molekulardispers in eine Polymermatrix aus Polymethylmethacrylat einzupolymerisieren. Die photochemische Isomerisierung war auch in der festen Matrix unterhalb der Glasübergangstemperatur möglich. Nach längerer Bestrahlung wurde durch Messungen des Circular dichroismus eine Veränderung des Helix-Gleichgewichts nachgewiesen. Die lokale Umorientierung von Azogruppen in einer glasigen Matrix unterhalb der Glasübergangstemperatur war aus der Literatur bekannt. Eine Veränderung an der Helix ist dagegen ungewöhnlich, da sie eine Bewegung der Helix-Reversals und damit die Reorganisation eines großen Volumenelements beinhaltet. Offenbar erzeugen die Azogruppen im photostationären Gleichgewicht zusätzliche Mobilität im Bereich der Polymerkette, was einen Zustand oberhalb der Glasübergangstemperatur simuliert und eine Konformationsänderung der Helix ermöglicht. Nach Ende der Bestrahlung beobachtet man eine thermische Reiserisierung der Azogruppen, aber keine weitere Veränderung im Helix-Gleichgewicht. Die photochemisch induzierte Änderung der optischen Aktivität ist damit trotz Relaxation der Azo-Chromophore stabil, was die Voraussetzung für einen Einsatz als optischer Speicher ist.

Erstmals wurden temperaturabhängige Messungen des Circular dichroismus an Polyisocyanaten durchgeführt. Dabei interessierte insbesondere eine mögliche Bildung von Aggregaten. Die untersuchten Polyisocyanate zeigen in THF und Hexan zwar eine starke Temperaturabhängigkeit der chiroptischen Eigenschaften. Die molare Elliptizität nimmt mit fallender Temperatur linear zu. Dies läßt sich aber mit einer Veränderung der Anzahl an Helix-Reversals erklären. Es wurde kein Hinweis auf eine Aggregatbildung gefunden. In n-Okтан wird dagegen bei **P2-2** (0,7 mol% chirale Azogruppen) beim Abkühlen ein abruptes Anwachsen der molaren Elliptizität bei ca. 5°C, verbunden mit einer Veränderung von Form und Lage der CD-Bande, beobachtet. Dies ist - aller Wahrscheinlichkeit nach - auf die Zusammenlagerung der Helices zu Aggregaten zurückzuführen.

---

Polyisocyanate wurden in Lösung umfassend untersucht. Das Helix-Gleichgewicht folgt Änderungen in der Konfiguration der chiralen Azo-Seitengruppen, die photochemisch oder thermisch ausgelöst wurden, vollständig reversibel nach. In der festen Polymermatrix ist dies (unterhalb der Glas temperatur !) aufgrund der durch die Azogruppen erzeugten Mobilität ebenfalls möglich. Die Untersuchungen zeigen eine prinzipielle Eignung für die optische Datenspeicherung. Durch eine Variation des Matrix-Polymers könnten hier weitere interessante Einsichten gewonnen werden.

Darüber hinaus wurden mittels temperaturabhängiger Messungen des Circular dichroismus erste Untersuchungen zur Aggregatbildung von photochromen Polyisocyanaten durchgeführt, die einen ersten Einblick in ein neues Forschungsgebiet für diese Polymere gaben.

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, „Organic Materials for Reversible Optical Data Storage“, *Tetrahedron* **49**, 8267 (1993)
- [2] Übersichtsartikel über grundlegende Untersuchungen an Polyisocyanaten: A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **76**, 727 (1976)
- [3] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3156 (1959)
- [4] V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 866 (1960)
- [5] S. M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*, Wiley, New York, Kap. 2.1 (1997)
- [6] U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 515 (1969)
- [7] A. E. Tonelli, *Macromolecules* **7**, 628 (1974)
- [8] Eine Helix wird allgemein charakterisiert durch eine Achse, den Schraubensinn und die Ganghöhe. Zur Bestimmung des Schraubensinns betrachtet man die Drehung entlang der Achse vom Beobachter weg; man unterscheidet P-Helix (Rechtsdrehung, im Uhrzeigersinn) und M-Helix (Linksdrehung, gegen den Uhrzeigersinn). Zur Benennung von helikalen Strukturen siehe auch R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, „Spezifikation der molekularen Chiralität“ *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966)
- [9] A. J. Bur, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.* **51**, 406 (1969)
- [10] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **111**, 3328 (1999)
- [11] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8850 (1989)
- [12] Dissertation T. E. Patten, UC Berkeley USA 1994
- [13] Diese Abbildung wurde mit CS Chem3D Pro V5.0 erstellt. Die Bindungswinkel wurden aus S. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green, *Macromolecules* **25**, 4142 (1992) entnommen.
- [14] Zur ersten Synthese eines optisch aktiven Polyisocyanats siehe: a) M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **3**, 398 (1970), b) M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **4**, 625 (1971)
- [15] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4063 (1988)
- [16] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4941 (1993)
- [17] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **268**, 1860 (1995)
- [18] M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O’Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6452 (1989)
- [19] M. Müller, Dissertation Mainz, 1995

- [20] M. Müller, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **194**, 101 (1993)
- [21] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4181 (1995)
- [22] M. M. Green, R. A. Gross, R. Cook, F. C. Schilling, *Macromolecules* **20**, 2636 (1987)
- [23] F. Ciardelli, O. Pieroni, A. Fissi, C. Carlini, A. Altomare, „Photoresponsive Optically Active Polymers - A Review“ *Brit. Polym. J.* **21**, 97 (1989)
- [24] A. Ueno, J. Anzai, T. Osa, Y. Kadoma, *Bull. Chem. Soc.* **52**, 549 (1979)
- [25] A. Ueno, K. Takahashi, J. Anzai, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6410 (1981)
- [26] F. Ciardelli, O. Pieroni, A. Fissi, J. L. Houben, *Biopolymers* **23**, 1423 (1984)
- [27] O. Pieroni, A. Fissi, J. L. Houben, F. Ciardelli, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2990 (1985)
- [28] A. Fissi, J. L. Houben, N. Rosato, S. Lopes, O. Pieroni, F. Ciardelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3**, 29 (1983)
- [29] A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, R. Solaro, J. L. Houben, N. Rosato, *Polymer* **24**, 1267 (1983)
- [30] A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, M. Panttoni, R. Solaro, J. L. Houben, *Macromolecules* **18**, 729 (1985)
- [31] J. P. Chen, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci., Part A*, **35**, 9 (1997)
- [32] M. Müller, R. Zentel, *Macromolecules* **27**, 4404 (1994)
- [33] M. Müller, R. Zentel, *Macromolecules* **29**, 1609 (1996)
- [34] Römpp Chemie Lexikon, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York 9. Auflage 1989, S. 327
- [35] G. S. Hartley, „The cis-Form of Azobenzene“ *Nature* **140**, 281 (1937)
- [36] J. Griffiths, „Photochemistry of Azobenzene and its Derivatives“ *Chem. Soc. Rev.* **1**, 481 (1972)
- [37] M. B. Robin, W. T. Simpson, „Assignment of Electronic Transitions in Azo Dye Prototypes“ *J. Chem. Phys.* **36**, 580 (1962)
- [38] G. Kortüm, G. Rau, „Spektroskopische Untersuchungen an der Azogruppe“ *Ber. Bunsengesellschaft phys. Chem.* **68**, 973 (1964)
- [39] E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **23**, 1367 (1955)
- [40] G. Zimmermann, L. Chow, U. Park, „The Photochemical Isomerization of Azobenzene“ *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3528 (1958)
- [41] D. Schulte-Frohlinde, „Über die thermische und katalytische cis-trans-Umlagerung substituierter Azobenzole“ *Justus Ann. Chem.* **612**, 138 (1958)
- [42] A. Albin, E. Fasani, S. Pietra, *J. Chem. Soc. Perkin* **2**, 1021 (1983)

- 
- [43] M. Klessinger, J. Michl *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Weinheim, 1989, S.129ff.
- [44] M. Klessinger, J. Michl *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH Weinheim, 1989, S.2
- [45] G. Snatzke, „Chirooptische Methoden in der Stereochemie, Teil I“, *Chemie in unserer Zeit* **15**, 78 (1981)
- [46] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **80**, 15 (1968)
- [47] H. R. Christen, F. Vögtle *Organische Chemie, Von den Grundlagen zu Forschung, Band II* Salle+Sauerländer, Frankfurt/Main, 1990, S.301
- [48] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH Weinheim, 1994, S.336
- [49] G. Snatzke, „Chirooptische Methoden in der Stereochemie, Teil II“, *Chemie in unserer Zeit* **16**, 160 (1982)
- [50] M. Müller, Dissertation Mainz, 1995
- [51] S. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green *Macromolecules* **25**, 4142 (1992)
- [52] Römpp Chemie-Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995
- [53] Autorenkollektiv, *Organikum* Dt. Verlag d. Wiss., Berlin 1990, S. 573
- [54] S. M. Aharoni, „Rigid Backbone Polymers. 2. Polyisocyanates and Their Liquid-Crystal Behavior“ *Macromolecules* **12**, 94 (1979)
- [55] S. Mayer, Diplomarbeit, Mainz 1996
- [56] J. Grimshaw, P. G. Millar, *J. Chem. Soc. C* 2324 (1970)
- [57] E. H. Vickery, J. D. Weaver, E. J. Eisenbraun, A. R. Tylor, M. C. Hamming, G. W. Keen, *Org. Prep. Proced. Internat.* **11**, 255 (1979)
- [58] J. Koo, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1891-1894 (1953)
- [59] M. Clerc-Bory, C. Mentzer, *C. r.* **241**, 1316 (1955)
- [60] R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **560**, 127 (1948)
- [61] Hoeben-Weyl Bd. VI/2 S. 707
- [62] W. F. Sager, A. Duckworth, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 188 (1955)
- [63] R. Huisgen, H. Ott, *Tetrahedron* **6**, 253 (1959)
- [64] Autorenkollektiv, *Organikum* Dt. Verlag d. Wiss., Berlin 1990, S. 549
- [65] Autorenkollektiv, *Organikum* Dt. Verlag d. Wiss., Berlin 1990, S. 539
- [66] L. Claisen, O. Eisleb, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **401**, 21 (1913)

- [67] H. R. Kricheldorf, „Synthese von Isocyanaten aus Carbonsäurechloriden und Trimethylsilylazid“ *Synthesis* **10**, 551 (1972)
- [68] G. Maxein, Diplomarbeit Mainz 1995
- [69] B. Kloppenhöfer, V. Schurig, *Org. Synth.* **66**, 151 (1988)
- [70] B. Kloppenhöfer, V. Schurig, *Org. Synth.* **66**, 160 (1988)
- [71] R. Zentel, G. Reckert, S. Bualek, H. Kapitza, *Makromol. Chem.* **190**, 2869 (1989)
- [72] J. H. Saunders, R. J. Slocombe, *Chem. Rev.* **43**, 203 (1948)
- [73] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbane, *Chem. Rev.* **57**, 47 (1957)
- [74] M. N. Berger „Addition Polymers of Monofunctional Isocyanates“ *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C9**, 269 (1973)
- [75] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **76**, 727 (1976)
- [76] H. Sobue, Y. Tabata, M. Hiraoka, K. Oshima, *J. Polym. Sci., Part C*, **4**, 943 (1964)
- [77] G. S. Shapoval, E. M. Skobets, N. P. Markova, *Chem. Abstr.* **67**, 11894d (1967) und **70**, 4677u (1969)
- [78] S. M. Aharoni *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*, Wiley New York 1997
- [79] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5065 (1991)
- [80] T. E. Patten, B. M. Novak, *Macromolecules* **26**, 436 (1993)
- [81] S. H. Hoke, R. G. Cooks, B. Munoz, H. Chang, M. M. Green, *Macromolecules* **28**, 2955 (1995)
- [82] H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974, S. 305
- [83] H.-H. Perkampus, R. Kaufmann, *Kinetische Analyse mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie*, VCH Weinheim 1991, S. 5ff.
- [84] K. Ute, Y. Fukunishi, S. K. Jha, K. S. Cheon, B. Munoz, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **32**, 1304 (1999).
- [85] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Macromolecules* **31**, 2488 (1998)
- [86] C. A. Khatri, M. M. Vaidya, K. Levon, S. K. Jha, M. M. Green, *Macromolecules* **28**, 4719 (1995)
- [87] G. Maxein, Dissertation Mainz, 1998
- [88] M. Dumont, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **282**, 437 (1996)
- [89] X. Meng, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Macromolecules* **29**, 946 (1996)
- [90] A. Natansohn, P. Rochon *Adv. Mat.* **11**, 1387 (1999)

- 
- [<sup>91</sup>] T. S. Lee, D. Y. Kim, X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, S. Tripathy, *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, 283 (1998)
- [<sup>92</sup>] J. W. Park, M. M. Green, *Polym. Prepr.* **39(2)**, 707 (1998)
- [<sup>93</sup>] J. V. Crivello, J. H. W. Lam *Macromolecules* **10**, 1307 (1977)
- [<sup>94</sup>] C. Erdmann, Dissertation München, 1996
- [<sup>95</sup>] O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann *Macromol. Symp.* **107**, 125 (1996)
- [<sup>96</sup>] D. B. Pattison *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3455 (1957)
- [<sup>97</sup>] H. Sasaki, J. V. Crivello *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A29**, 915 (1992)
- [<sup>98</sup>] J. V. Crivello, H. Sasaki *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A30**, 189 (1993)
- [<sup>99</sup>] J. V. Crivello, persönliche Mitteilung
- [<sup>100</sup>] T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, *Polymer* **26**, 141 (1985)
- [<sup>101</sup>] M. Müller, R. Zentel, H. Keller *Adv. Mater.* **9**, 159 (1997)
- [<sup>102</sup>] M. Müller, Diplomarbeit, Düsseldorf 1991
- [<sup>103</sup>] M. M. Green, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, *Macromol. Symp.* **101**, 363 (1996)
- [<sup>104</sup>] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8850 (1989)
- [<sup>105</sup>] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6452 (1989)
- [<sup>106</sup>] J. M. Guenet, H. S. Jeon, C. Khatri, S. K. Jha, N. P. Balsara, M. M. Green, A. Brulet, A. Thierry *Macromolecules* **30**, 4590 (1997)
- [<sup>107</sup>] C. Bustamante, B. Samori, E. Builes *Biochemistry* **30**, 5661 (1991)
- [<sup>108</sup>] S. Yue, G. C. Berry, M. M. Green *Macromolecules*, **29**, 6175 (1996)

## Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- (1) „A new chiral polyisocyanate: an optical switch triggered by a small amount of photochromic side groups“ S. Mayer, R. Zentel *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1675-1682 (1998).
- (2) „Photosensitive chiral polyisocyanates“ S. Mayer, R. Zentel *Polym.Prepr.* **39 (2)**, 285-286 (1998).
- (3) „Correlation between the Isomerization of Side Groups and the Helical Main Chain in Chiral Polyisocyanates“ S. Mayer, G. Maxein, R. Zentel *Macromolecules* **31**, 8522-8525 (1998).
- (4) „Photosensitive chiral polyisocyanates“ S. Mayer, G. Maxein, R. Zentel *Macromol. Symp.* **137**, 67-73 (1999).
- (5) „Switching of the helical polymer conformation in a solid polymer film“ S. Mayer, R. Zentel *Macromol. Rapid. Comm.* **21**, 927-930 (2000).