

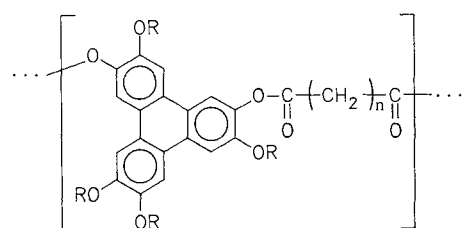
Feinstrukturanalyse eines diskotischen Polymers durch Elektronenbeugung und hochauflösende Elektronenmikroskopie

Von Ingrid Gisela Voigt-Martin*, Heinz Durst, Volker Brzezinski, Herbert Krug, Willi Kreuder und Helmut Ringsdorf

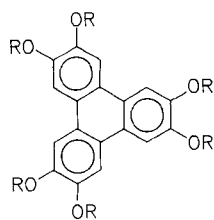
Die Elektronenmikroskopie hat sich zu einer leistungsfähigen Methode entwickelt, mit der sich Aussagen sowohl auf atomarer als auch auf molekularer Ebene treffen lassen^[1]. So wird die Elektronenmikroskopie seit einiger Zeit auch benutzt, um die Feinstruktur und somit auch Defekte in smektischen Flüssigkristallen zu untersuchen^[2-5]; Kontrastierungsverfahren, die Artefakte hervorrufen können, sind nicht erforderlich.

Polymere Flüssigkristalle eignen sich besonders gut für solche Untersuchungen, da sie nicht verdampfen und da ihre Mesophase unterhalb der Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann^[6]. Unter diesen Voraussetzungen können in solchen smektischen Schichten wohldefinierte Ondulationen und Einfach- sowie Mehrfach-Versetzungen beobachtet werden^[5].

Polymere mit scheibchenförmigen Mesogenen als Seitengruppen^[7] oder als Teile der Hauptkette^[8,9] bilden eine diskotische kolumnare Struktur, wie Röntgen-Streuuntersuchungen ergaben^[10]. Solche Feinstrukturen von Flüssigkristallen sind bei niedermolekularen Verbindungen seit 1977 bekannt^[11]. Diese Verbindungen enthalten flache, starre Scheibchen, z. B. Triphenylen, und mehrere flexible Alkylketten^[12]. Bei diskotischen Hauptkettenpolymeren^[8] sind etwa zehn bis hundert dieser Scheibchen durch flexible Alkyl-Spacer verbunden (Abb. 1).



1a, n = 14



1b

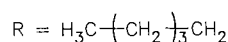


Abb. 1. Wiederholungseinheit des diskotischen Polymers 1a, schematisch, und Struktur der Modellverbindung 1b.

Das Polymer 1a^[8] zeigt in vollständiger Analogie zur niedermolekularen Modellverbindung 1b eine hexagonal geordnete kolumnare Mesophase (D_{ho}): Die Mesophase

des Polymers ist sogar ausgedehnter als die von Hexakis(pentyloxy)triphenylen 1b^[13]. Während 1b aber bei Abkühlung kristallisiert, kann die D_{ho} -Feinstruktur des Polymers unterhalb der Glasübergangstemperatur $T_g = 60^\circ C$ eingefroren werden (Abb. 2).

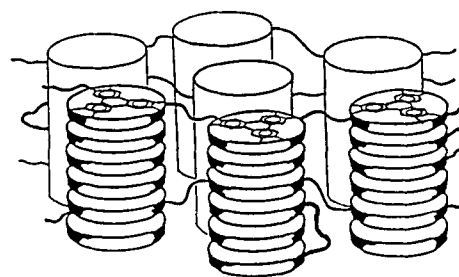


Abb. 2. D_{ho} -Mesophase des polymeren Triphenylenderivats 1a, schematisch.

Das Elektronenbeugungsbild (primäre Beugung) deutet auf eine hexagonale Feinstruktur. Die Beugungspunkte sind scharf, und es sind Reflexe erster und zweiter Ordnung zu erkennen (Abb. 3). Die gemessene Langperiode beträgt $d = 18.1 \text{ \AA}$, woraus eine hexagonale Gitterkonstante $a = 20.9 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Dies ist in Einklang mit Werten aus Röntgenmessungen (17.7 bzw. 20.4 \AA ^[10]).



Abb. 3. Elektronenbeugungsbild des diskotischen Polymers 1a, D_{ho} -Phase, Blick entlang der Kolumnenachse.

Die Beugungspunkte sind als Sechseck angeordnet, jedoch nicht wie bei den Röntgenbeugungsbildern sichelförmig ausgebildet^[10]. Dafür können zwei Erklärungen gegeben werden: 1) Der Elektronenstrahl trifft auf eine sehr kleine Probenfläche von ca. $2 \mu m$ Durchmesser, in der die Orientierung näherungsweise perfekt ist; dagegen wird durch Röntgenbeugung eine mittlere Orientierung über einen Probenbereich von ca. $1 mm^2$ bestimmt. 2) Die Filmdicke beträgt bei der Elektronenmikroskopie nur einige hundert Ångström, was ungefähr hundert gestapelten Triphenylen-Scheibchen entspricht (siehe Abb. 2). Dies wiederum entspricht der typischen Korrelationslänge innerhalb der Kolumnen in diskotischen Flüssigkristallen^[17]. Die Untersuchung dünner Filme ermöglicht es somit, fast ungestörte Kolumnen zu beobachten, da diese sich über die gesamte Dicke der Polymerfilme erstrecken.

Während Beugungstechniken wichtige allgemeine Informationen über die molekulare Packung geben, ist es

[*] Dr. I. G. Voigt-Martin, H. Durst, V. Brzezinski, H. Krug
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Welder-Weg 15, D-6500 Mainz
Dr. W. Kreuder, Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

schwierig oder oft sogar unmöglich, mit dieser Methode ohne massive Annahmen zu genauen Aussagen über Defekte und Korrelationslängen zu gelangen. Der Grund dafür liegt im Verlust der Phaseninformation im Beugungsbild, so daß die Fourier-Transformation reine Amplitudeninformation enthält. Eine Methode, die diese Schwierigkeiten umgeht, ist die Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie, denn damit lassen sich molekulare Strukturen beobachten. In Abbildung 4 wird zum ersten Mal die zweidimensionale hexagonale Packung des diskotischen flüssig-kristallinen Polymers **1a** gezeigt. Die einzelnen Kolumnen der Triphenylen-Scheibchen sind sichtbar, wobei ihr Abstand (ca. 18 Å) mit den Ergebnissen der Elektronenbeugung (Abb. 3) und Röntgenbeugung^[10] übereinstimmt. In der gleichen Probe wurden auch Domänen (z. B. untere rechte Ecke in Abb. 4) beobachtet, in denen die Kolumnen-

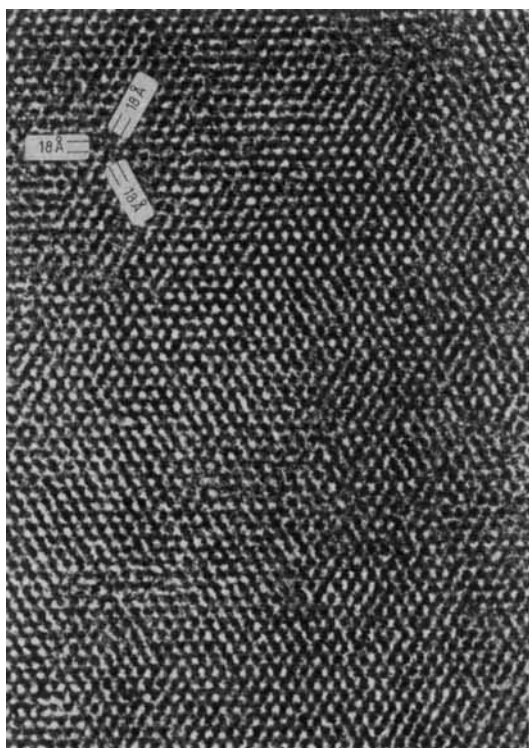


Abb. 4. Abbildung des diskotischen Polymers **1a** durch Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie. Mitte: D_{ho} -Phase, Blick entlang der Kolumnenachse; unterer Teil: Domänen, bei denen die Kolumnenachse leicht gegen die Strahlachse geneigt ist.

achse leicht gegen die Strahlachse gekippt ist. Eine solche hochauflösende Direktabbildung erfordert spezielle Techniken, die sich – anders als bei anorganischen Materialien – bei strahlenempfindlichen Proben wie diesem Polymer nur schwierig anwenden lassen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5 das computerverarbeitete Bild gezeigt (siehe^[16]). Denkt man dabei an Untersuchungen ultradünner Schichten^[18], so legen diese elektronenmikroskopischen Aufnahmen provokative Ideen für Anwendungen in Elektronik und Optoelektronik nahe^[19]. Die Strukturen im Submikrometerbereich in den dort verwendeten Systemen sind ungefähr hundert Mal größer als diejenigen im diskotischen Polymer **1a**. So könnten solche regulär geordneten Strukturen z. B. auf dem Gebiet der Datenspeicherung im Nanometerbereich zur Adressierung benutzt werden. Apparative Anordnungen ähnlich dem Tunnелеlektronenmikroskop könnten verwendet werden, um Elektronen in einzelne Kolumnen des diskotischen Polymers zu implantieren. Des

weiteren sind solche Kolumnen dichtgepackte π -Systeme, die von Paraffinketten umgeben sind. Diese wirken als Isolator gegen die sechs nächsten Nachbarkolumnen, so daß jede Kolumne als ein molekularer Leiter dienen könnte.

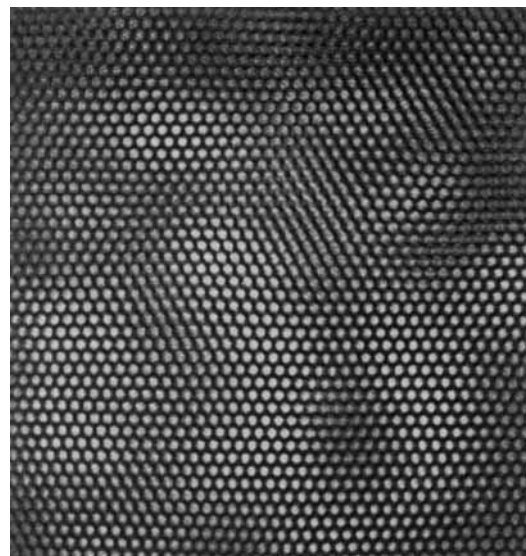


Abb. 5. Computerverarbeitetes hochauflöstes elektronenmikroskopisches Bild (vgl. Abb. 4) des diskotischen Polymers **1a**.

Die Leitfähigkeit^[20] in diesem dünnen Film könnte dabei durch eine Dotierung mit Elektronenacceptor-Molekülen noch weiter erhöht werden^[21].

Experimentelles

Um die Mesophase des Polymers **1a** elektronenmikroskopisch zu untersuchen, wurden durch Spreiten einer Lösung von **1a** in Chloroform (30/100 w/v) auf einer Wasseroberfläche Filme von 400 Å Dicke hergestellt. Der trockene Film wurde zwischen zwei Kohlenstoff-Filme gebracht und anschließend auf Kupfernetzchen für die Elektronenmikroskopie übertragen. Eine Orientierung wurde durch Tempern in einem Magnetfeld von 1.5 T gerade unterhalb der Phasenübergangstemperatur $D_{ho} \rightarrow$ isotrop erreicht. Dabei lag die Richtung des magnetischen Feldes in der Ebene des Films, so daß die Kolumnen senkrecht dazu orientiert wurden. Eine solche Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ist auch von einer ähnlichen niedermolekularen diskotischen Verbindung bekannt [14]. Durch anschließende Abkühlung des Films auf Raumtemperatur wurde die Orientierung eingefroren.

Herstellung und Interpretation hochauflösender elektronenmikroskopischer Aufnahmen sind keineswegs trivial, besonders bei strahlungsempfindlichen Proben. In diesem Fall müssen spezielle Kryo-Methoden in Verbindung mit Niederdosis-Techniken entwickelt und angewendet werden [3]. Wir wollen hier die Probleme der Interpretation ansprechen, aber nicht auf die mathematischen Hintergründe eingehen (siehe dazu z. B. [15]).

Die Bildentstehung gliedert sich prinzipiell in zwei Schritte, die mathematisch durch zwei Fourier-Transformationen dargestellt werden können. Der erste Schritt besteht in der Transformation des Objekts im Realraum in ein Elektronenbeugungsbild im reziproken Raum (primäre Beugung, erste Fourier-Transformation). Anschließend wird durch eine zweite Fourier-Transformation aus dem Beugungsbild eine Abbildung des Objekts hergestellt. Dabei ist zu beachten, daß die Objektivlinse des Mikroskops eine Phasenverschiebung hervorruft, so daß bei der mathematischen Formulierung der Phasen und Amplituden im reziproken Raum eine oszillierende Übertragungsfunktion des Mikroskops berücksichtigt werden muß. Diese Übertragungsfunktion hängt sowohl vom Defokussierungswert [4] als auch von Änderungen der Objektivaperturbende im reziproken Raum ab. Deshalb muß, um im Objekt Einzelheiten bestimmter Raumfrequenzen abbilden zu können, eine ganz spezielle Übertragungsfunktion gewählt werden. Im Kleinwinkelbereich, der für die hier beschriebenen Proben von Bedeutung ist, werden durch die geringe Bandbreite nur sehr wenige Frequenzbereiche übertragen. Außerdem kann durch die schnell oszillierende Übertragungsfunktion für Reflexe höherer Ordnung ein Phasensprung auftreten, so daß der zugehörige Ortsfrequenzbereich mit umgekehrtem Kontrast übertragen wird.

Der zweite Schritt besteht in einer Bildrekonstruktion, bei der die elektronenmikroskopische Abbildung selbst nun als Objekt dient. Die Filterung von Fourier-Frequenzen im reziproken Raum (sekundäres Beugungsbild) wird dabei üblicherweise mit einem leistungsstarken Personal-Computer durchgeführt. Die Frequenzfilterung umfaßt sehr komplizierte Schritte, bei denen die physikalischen Grundlagen genauestens berücksichtigt werden müssen, um keine Artefakte zu produzieren. Der sicherste Weg ist der direkte Vergleich des Originalbildes (welches von sehr hoher Qualität sein muß) mit dem computerverarbeiteten Bild, um sicherzustellen, daß keine Defekte eingeführt wurden (genaue Beschreibung der Methode siehe [16]).

Eingegangen am 22. September,
ergänzte Fassung am 2. Dezember 1988 [Z 2974]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 118891-82-0 / 1b: 69079-52-3.

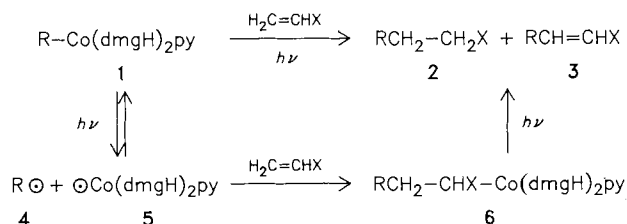
- [1] L. D. Marks, D. J. Smith, *Nature (London)* 303 (1983) 316; J.-O. Malm, J.-O. Bovin, A. Petford-Long, D. J. Smith, G. Schmid, N. Klein, *Angew. Chem.* 100 (1988) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 555.
[2] H. Durst, I. G. Voigt-Martin, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 785; I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 585; I. G. Voigt-Martin, H. Durst, H. Krug, *Macromolecules*, im Druck.
[3] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 601.
[4] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, B. Reck, H. Ringsdorf, *Macromolecules* 21 (1988) 1620.
[5] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, *Macromolecules* 22 (1989) 168.
[6] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816; H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.* 60/61 (1984) 174.
[7] W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807.
[8] Synthese und Charakterisierung von 1: W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367.
[9] G. Wenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 577.
[10] O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 97.
[11] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 30566y.
[12] J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 535; C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, Nguyen Huu Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 121.
[13] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81.
[14] D. Goldfarb, R. Poupko, Z. Luz, H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4035.
[15] J. L. Amorós, M. Amorós: *Molecular Crystals: Their Transforms and Diffuse Scattering*, Wiley, New York 1983; J. M. Cowley: *Diffraction Physics*, North Holland, Amsterdam 1986.
[16] I. G. Voigt-Martin, H. Durst, H. Krug, *Macromolecules*, im Druck.
[17] M. Gharbia, M. Cagnon, G. Durand, *J. Phys. Lett.* 46 (1985) 683; vgl. A. M. Levelut, *J. Chem. Phys.* 80 (1983) 149.
[18] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113; H. Ringsdorf, G. Schmidt, J. Schneider, *Thin Solid Films* 152 (1987) 207.
[19] T. Iwayanagi, T. Ueno, S. Nonogaki, H. Ito, C. G. Willson: „Materials and Processes for Deep U. V. Lithography“, *Adv. Chem. Ser.*, im Druck.
[20] L. Y. Chiang, J. P. Stokes, C. R. Safinya, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 279; B. Mourey, J. N. Perbet, M. Hareng, S. Le Berre, *ibid.* 84 (1982) 193.
[21] P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecki, V. Gionis, *J. Phys. Lett.* 44 (1983) 823.

Zum Auftreten „freier Radikale“ aus Alkylcobalt-Komplexen**

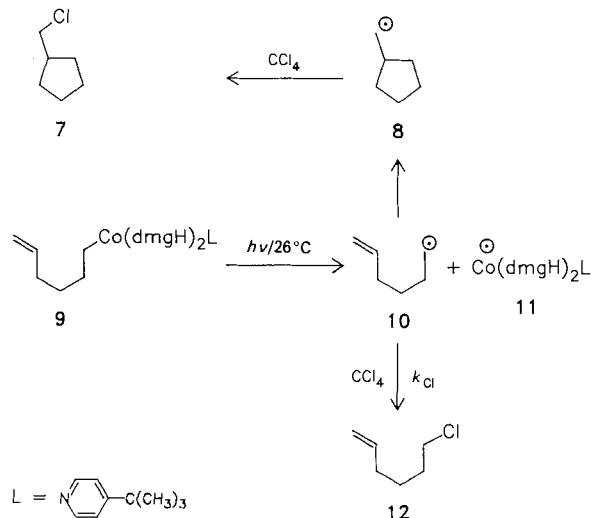
Von Bernd Giese*, Jens Hartung, Jianing He,
Ottmar Hüter und Andreas Koch

Alkylcobaloxime vom Typ 1 gewinnen in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung, weil bei ihrer Bestrahlung Radikale auftreten, die sich für den Aufbau

von Kohlenstoff-Kohlenstoff-^[1], aber auch von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen^[1c,2] eignen. Präparativ nutzen lassen sich neben Cyclisierungsreaktionen^[1a] auch intermolekulare Additionen an Olefine^[1b-d], bei denen je nach Reaktionsbedingungen und Substituenten Alkane 2 und/oder Alkene 3 entstehen (H₂dmg = 2,3-Butandiondioxim).



Aus ESR-Messungen wurde geschlossen, daß die aus Alkylcobaloximen erzeugten Alkyl-Radikale noch in Wechselwirkung mit dem Co^{II}-Komplex 5 stehen^[3]. Wir konnten nun zeigen, daß unter den Bedingungen der CC-Verknüpfung freie Radikale reagieren, die sich nicht von den aus anderen Quellen erzeugten Radikalen unterscheiden. Hierzu führten wir Reaktivitäts- und Selektivitätsmessungen an Alkylcobaloximen in organischen Lösungsmitteln durch.



Zur Bestimmung der Reaktivität wurde das Hexenylcobaloxim 9 in Gegenwart unterschiedlicher Mengen von CCl₄ mit einer 300-Watt-Tageslichtlampe bei 26°C bestrahlt. Aus dem Verhältnis der Produkte 12 und 7 und der bekannten Cyclisierungsgeschwindigkeit des Hexenyl-Radikals 10^[4] wurde die Geschwindigkeit der Chlorabstraktion aus CCl₄ zu $6.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert deckt sich erstaunlich genau mit dem Literaturwert für das Hexenyl-Radikal, das aus der entsprechenden Azoverbindung erzeugt wurde^[5].

Auch bei der intermolekularen Addition an Alkene 16 stimmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenstufen, die durch Reduktion des Cyclohexylquecksilbersalzes 13^[6] und durch Photolyse des Cyclohexylcobaloxims 14 gebildet wurden, innerhalb der Fehlergrenze überein (Tabelle 1). Weil aus den Quecksilbersalzen freie, unkomplexierte Radikale entstehen, kann aus diesen Reaktivitätsexperimenten auf das Auftreten freier Radikale bei der Photolyse von Cobaloximen geschlossen werden.

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Ing. J. Hartung, Dipl.-Ing. J. He, Dipl.-Ing. O. Hüter, Dipl.-Ing. A. Koch
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.