

**Photoprozesse von Diphenyldiacetylen in  
Polymersystemen mit unterschiedlicher  
supramolekularer Ordnung**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Heike Lackmann**

geboren am 12. Mai 1967 in Rotenburg/Wümme

Januar 2001

Referent: Priv.-Doz. Dr. H. Menzel  
Korreferent: Prof. Dr. M.L. Hallensleben  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2001

Meinen Eltern  
und Henrik

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein diphenyldiacetylenhaltiger Chromophor auf sein Verhalten bei polarisierter Bestrahlung in verschiedenen supramolekularen Anordnungen untersucht. Dazu wurde ein diesen Chromophoren enthaltendes Amphiphil synthetisiert. Dieses Amphiphil bildet an der Luft/Wasser-Grenze Monoschichten aus, deren supramolekulare Ordnung durch Komplexierung mit Polyelektrolyten unterschiedlicher Struktur verändert werden kann. Die Monoschichten werden anhand von Schub-Flächen-Isothermen charakterisiert. Der Einfluß der Komplexierung kann durch BREWSTER-Winkel-Mikroskopie visualisiert werden. Für die Amphiphilmonoschicht auf reinem Wasser als Subphase und auf polyelektrolythaltiger Subphase ergeben sich unterschiedliche Domänenstrukturen.

UV/Vis-Spektren der Monoschichten deuten auf hochgeordnete Strukturen mit einer dichten Packung der Chromophore hin, aufgrund derer sich starke  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen ergeben. Die daraus resultierende Intensitätsumkehr der Absorptionsbanden und eine zusätzlich auftretende Verschiebung der Absorptionsmaxima läßt auf eine geneigte Anordnung der Chromophore schließen.

Die Monoschichten der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe lassen sich zu LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Filmen übertragen. Aufgrund der beim Transferprozeß wirkenden Scherkräfte sind die LB-Filme optisch anisotrop, die Chromophore besitzen eine Vorzugsorientierung in Tauchrichtung. Die Struktur der Monoschicht bleibt beim LB-Transfer annähernd erhalten, wie aus den UV/Vis-Spektren der LB-Filme geschlossen werden kann. Der anhand der UV/Vis-Spektren gemachte Strukturvorschlag wird durch die Ergebnisse der Röntgenreflexionsmessungen unterstützt. Die polarisierte Bestrahlung der LB-Filme führt zu Änderungen der optischen Eigenschaften, die jedoch nicht über eine in-plane- oder out-of-plane-Reorientierung der Chromophore erklärt werden können. Vielmehr muß eine Zerstörung des Chromophoren in Betracht gezogen werden. Eine vollständige Zerstörung kann jedoch ausgeschlossen werden, da in Lösungen abgelöster bestrahlter LB-Filme mehr als 80 % der Chromophore UV/Vis-spektroskopisch detektiert werden können. Es ist denkbar, daß die Chromophore bei Bestrahlung eine Reaktion mit den Polyelektrolyten eingehen. Dadurch wird die Packungsdichte der verbleibenden intakten Chromophore verringert, worauf die  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen ebenfalls verringert werden. Die verbleibenden Chromophore zeigen somit ein anderes spektrales Verhalten.

In polymeranalogen Veresterungen kann der Chromophor kovalent an ein Polymerrückgrat angebunden werden. So wird eine definierte Anordnung der Chromophore in der sie umgebenden Matrix erzielt. Die chromophorhaltigen Polymere sind schlechte Monoschichtbildner. Obwohl die Monoschichten nicht langzeitstabil sind, wurden sie zu LB-Filme übertragen. Die LB-Filme sind aufgrund der schlechten Übertragungsraten ungeordnet. Daraus resultieren nur sehr geringe  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen, so daß die UV/Vis-Spektren der LB-Filme annähernd dem der Lösung des Chromophoren gleichen. Bei polarisierter Bestrahlung der LB-Filme erfolgt eine Abnahme der Gesamtabsorption, aber es gibt keinen Hinweis in den UV/Vis-Spektren auf eine Änderung der Vorzugsorientierung der Chromophore. Somit kann eine Photoreorientierung des diphenyldiacetylenhaltigen Chromophoren bei polarisierter Bestrahlung ausgeschlossen werden.

**Stichworte:** Diphenyldiacetylen, Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplex, LB-Filme, Photoreorientierung

## Abstract

Photoprocesses occurring in different supramolecular assemblies containing diphenyldiacetylene as chromophore are investigated. Therefore, an amphiphilic diphenyldiacetylene derivative is synthesized which forms monolayers at the air/water interface. The supramolecular structure of these monolayers can be changed upon complexation with different polyelectrolytes.

The influence of the complexation can be visualized by pressure-area isotherms and BREWSTER angle microscopy. The latter reveals different domain structures for the amphiphile spread on pure water or on subphases containing the polyelectrolyte. UV/Vis spectra of the monolayers indicate a highly ordered structure with a dense packing of the chromophores leading to strong interactions between the delocalized  $\pi$ -electron orbitals which result in a change in the intensity of the absorption bands. From this change in intensity and an additional shift of the absorption maxima a tilted arrangement of the chromophores can be deduced.

Monolayers of the amphiphile/polyelectrolyte complex can be deposited as Langmuir-Blodgett (LB) films. Shear forces during the transfer process result in a preferred orientation of the chromophores in dipping direction and the LB films exhibit optical anisotropy. The densely packed monolayer structure is retained in the deposition process as can be seen from the comparison of UV/Vis spectra. X-ray reflectivity measurements are in accordance with the proposed structure.

Polarized irradiation of the LB film produce changes in the optical anisotropy. These changes can not be explained by an in-plane or an out-of-plane reorientation of the chromophores. However, a photoinduced, partial photoreaction which modifies the chromophores chemically has to be considered. Quantitative analysis of the solution of dissolved LB films by UV/Vis spectroscopy show that more than 80% of the chromophores are intact. It can be conjectured that the irradiation causes a photoreaction of some chromophores with the polyelectrolytes. Therefore, the densely packed arrangement of the remaining chromophores is reduced. This reduces the  $\pi$ - $\pi$  interactions as well and the remaining chromophores exhibit a different spectral behavior.

In polymer analogous esterification reactions the chromophore can be covalently bound to a polymer backbone. In this case, the chromophores should have a more defined arrangement in the surrounding matrix. However, the chromophore containing polymers do not form stable monolayers. Although the monolayers exhibit no long term stability they were deposited as LB films. Because of the poor transfer rate the LB films are not ordered. Therefore, weak  $\pi$ - $\pi$  interactions result, so that the UV/Vis spectra are similar to the UV/Vis spectra of a solution of the chromophore. Upon polarized irradiation the absorption decreases but in the UV/Vis spectra there is no indication for a change of the preferred orientation of the chromophores. Thus, based on these results and, additionally the observations in the amphiphile/polyelectrolyte complex a photoreorientation of the diphenyldiacetylene containing chromophore upon polarized irradiation can be excluded.

**Keywords:** Diphenyldiacetylene, Amphiphile/Polyelectrolyte complex, LB Films, Photoreorientation

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1997 bis Januar 2001 unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. Henning Menzel am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Henning Menzel für die Überlassung des interessanten Themas, für unzählige Diskussionen und seine Geduld auch bei schwierigeren Fragestellungen, sowie die mir gewährten Möglichkeiten.

Herrn Professor Dr. M.L. Hallensleben danke ich für die Übernahme des Korreferats und seine Unterstützung in vielerlei Hinsicht.

Ganz besonders möchte Herrn Dipl.-Chem. Henrik Böttcher für unzählige Anregungen und Diskussionen im Verlauf der Zeit danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Auch möchte ich mich für seine hervorragende Unterstützung besonders in der Endphase der Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Joachim Engelking danke ich für die Einweihung in die Geheimnisse des 'Trog-raums' und seine stete Hilfsbereitschaft sowie Geduld.

Weiterhin danke ich Frau Kerstin Janze für die Ausführung vieler Messungen und die Übernahme zahlreicher LB-Transfers.

Für die Durchführung der Röntgenreflexionsmessungen und die AFM-Aufnahmen danke ich Herrn Prof. Mark Foster und seinen Mitarbeitern (University of Akron, Ohio, USA). Herrn Dr. Stefan Zilker und seinem Arbeitskreis (Universität Bayreuth) danke ich für das Bedampfen der Objektträger mit Aluminium. Frau Dipl.-Chem. Anke Mosch (Institut für Kautschuk-technologie, Hannover) danke ich für die Durchführung der Massenspektrometrie an Lösungen abgelöster LB-Filme.

Für die Unterstützung in technischen Belangen, speziell der Ölpumpen, möchte ich Herrn Dr. Hellmuth Wurm danken.

Bei Frau Katja Peterkord bedanke ich mich für die Übernahme von Synthesen.

Herrn Dipl.-Chem. Volker Börger danke ich für das zur Verfügung stellen des Polymers. Herrn Dipl.-Chem. Stefan Nuß danke ich für das Korrekturlesen. Weiterhin danke ich allen MitarbeiterInnen und auch den ehemaligen MitarbeiterInnen für die gute Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima.

Bei Frau Hildegard Kuhlmann bedanke ich mich für die Durchsicht und Korrektur des Manuskripts.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und die Ermöglichung meines Studiums.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## **Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

### **Publikationen:**

H. Lackmann, J. Engelking, H. Menzel

‘Photoreorientation of non isomerizing diphenyldiacetylene chromophores in polyelectrolyte complex Langmuir-Blodgett films’, *Mat. Sci. Eng. C* **8-9**, 127 (1999)

H. Lackmann, H. Menzel

‘Change in the Orientational Distribution of Non-Isomerizing Diphenyldiacetylene Chromophores in LB films’, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **345**, 131 (2000)

H. Lackmann, M.D. Foster, H. Menzel

‘Photoprocesses in LB films containing non-isomerizing diphenyldiacetylene chromophores’, *Colloids Surf.*, eingereicht

### **Posterpräsentationen und Vorträge:**

H. Lackmann, J. Engelking, H. Menzel

‘Photoreorientation of non isomerizing diphenyldiacetylene chromophores in LB films of a polyelectrolyte complex’, *ECOF - 7<sup>th</sup> European Conference on Organized Films*, Potsdam, September 1998

H. Menzel, H. Lackmann, J. Engelking, Z. Chen, A. Pavia-Ramirez, M.D. Foster

‘Photoreorientation of non-isomerizing diphenyldiacetylene chromophores in polymeric LB films’, *BPS’99 - Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium*, Bayreuth, April 1999

H. Menzel, H. Lackmann, J. Engelking, Z. Chen, A. Pavia-Ramirez, M.D. Foster

‘Photoreorientation of non-isomerizing diphenyldiacetylene chromophores in polymeric LB films’, *UPS’99 - 9<sup>th</sup> International Conference on Unconventional Photoactive Systems*, Würzburg, September 1999

H. Lackmann, H. Menzel

‘Photoreorientierung von Diphenyldiacetylenen in LB-Filmen’, *GDCh-Fachgruppe Photochemie, 16. Vortragstagung mit Sonderforum Informationstechnologie*, München, Oktober 1999

H. Menzel, H. Lackmann

‘Photoreorientation of Non-isomerizing Diphenyldiacetylene Chromophores in LB Films of a Polyelectrolyte Complex’, *ISOP’99 - 3<sup>rd</sup> International symposium on Organic Photochromism*, Fukuoda, Japan, November 1999

H. Lackmann, H. Menzel

‘Photoprocesses in LB Films Containing Non-Isomerizing Diphenyldiacetylene Chromophores’, *LB9 - 9<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films*, Potsdam, September 2000

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2</b>	<b>Allgemeine Einführung</b>	4
2.1	Photoreorientierung durch Photoisomerisierung	4
2.2	Das Modell der 'Reibung'	7
2.3	Das Modell der umgewandelten Anregungsenergie	10
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	12
<b>4</b>	<b>Synthesen und Materialien</b>	13
4.1	Synthese	13
4.2	Darstellung von Diacetylenen	14
4.3	Synthese des Chromophoren	15
4.3.1	<i>Synthese von 1-Brom-2-(4-dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)acetylen</i> <b>4</b>	15
4.3.2	<i>Synthese von 4-Hexylphenylacetylen</i> <b>12</b>	17
4.3.3	<i>Synthese von 4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenol</i> <b>14</b>	17
4.3.4	<i>Synthese von 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)-phenoxy)-hexansäure (DPDA)</i> <b>16</b>	18
4.4	Polymergebundener Chromophor	19
4.5	Polyelektrolyte	21
<b>5</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	24
5.1	Untersuchung der Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze	24
5.1.1	<i>Schub-Flächen-Isothermen</i>	24
5.1.2	<i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	26
5.1.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten</i>	27
5.2	Untersuchungen zur Struktur der LANGMUIR-BLODGETT-Filme	28
5.2.1	<i>LANGMUIR-BLODGETT-Filme</i>	28
5.2.2	<i>UV/Vis-Spektroskopie an LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	28
5.2.3	<i>Röntgenreflexionsmessungen</i>	29
5.2.4	<i>Atomic-Force-Mikroskopie</i>	29
5.3	Untersuchung bestrahlter LANGMUIR-BLODGETT-Filme	30
5.3.1	<i>UV/Vis-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	30
5.3.2	<i>FTIR-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	32
<b>6</b>	<b>Untersuchungen der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe</b>	33
6.1	Untersuchungen zur Monoschichtstruktur	33
6.1.1	<i>Schub-Flächen-Isothermen</i>	33
6.1.2	<i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	37
6.1.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten</i>	40
6.1.4	<i>Schlußfolgerung</i>	44
6.2	Struktur der LANGMUIR-BLODGETT-Filme	45



6.2.1	<i>UV/Vis-Spektroskopie an unbestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	45
6.2.2	<i>Röntgenreflexionsmessungen an unbestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	46
6.2.3	<i>Atomic-Force-Mikroskopie</i>	49
6.2.4	<i>Polarisierte UV/Vis-Spektroskopie</i>	50
6.2.5	<i>Schlußfolgerung</i>	52
6.3	<b>Bestrahlungsexperimente</b>	53
6.3.1	<i>UV/Vis-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	53
6.3.2	<i>FTIR-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	58
6.3.3	<i>Ablöseversuche bestrahlter LANGMUIR-BLODGETT-Filme</i>	60
6.3.4	<i>Stearinsäure/PEI-Komplex</i>	62
6.3.5	<i>Photoreaktionen von Diphenyldiacetylen</i>	63
6.3.6	<i>Nachweismöglichkeiten der Photoprodukte</i>	66
6.3.7	<i>Untersuchung des Rückstandes</i>	69
6.3.8	<i>Schlußfolgerung</i>	70
<b>7</b>	<b>Untersuchung des polymergebunden Chromophors</b>	72
7.1	Schub-Flächen-Isothermen	72
7.2	LANGMUIR-BLODGETT-Filme	74
7.3	Bestrahlungsexperiment	75
7.4	Schlußfolgerung	76
7.5	Ausblick	77
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	78
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	80
9.1	Verwendete Reagenzien	80
9.1.1	Lösungsmittel	80
9.1.2	Synthesereagenzien	80
9.1.3	Polyelektrolyte	81
9.2	Synthesen	82
9.2.1	<i>Schützen der Hydroxygruppe</i>	82
9.2.2	<i>Synthese des 1-Bromacetylen</i>	84
9.2.3	<i>Synthese des terminalen Acetylen</i>	87
9.2.4	<i>Diacetylenkupplung</i>	89
9.2.5	<i>Darstellung des Amphiphils</i>	91
9.2.6	<i>Polymeranaloge Veresterung</i>	94
9.3	Verwendete Geräte	96
<b>10</b>	<b>Literatur</b>	100

## Abkürzungsverzeichnis

$\Theta$	Winkel
$\alpha_B$	BREWSTER-Winkel
$A_0$	extrapolierter Platzbedarf pro Molekül (Schub-Flächen-Isothermen)
AFM	Atomic-Force-Mikroskopie
$A_K$	Platzbedarf pro Molekül am Kollapsdruck (Schub-Flächen-Isothermen)
BAM	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie
d	Schichtdicke
D	Dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DD	Doppeldublett (NMR)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPDA	6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäure
EtOH	Ethanol
FTIR	Fouriertransform-Infrarot (Spektroskopie)
GIR	Grazing Incidence Reflection
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
$\lambda$	Wellenlänge
LB	LANGMUIR-BLODGETT
LCD	Liquid Crystal Display
M	Multiplett (NMR)
m	mittel (IR)
MeOH	Methanol
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
n	Ordnung des Reflexes
NBS	N-Bromsuccinimid
NLO	Nicht-lineare Optik
$n_m$	Brechungsindex der Monoschicht
NMR	magnetische Kernresonanz
$\Pi$	Oberflächendruck
PAA	Poly(allylamin Hydrochlorid)
PAP	photoadressierbare Polymere
PEI	Poly(ethylenimin)
$\Pi_K$	Kollapsdruck
PVA	Poly(vinylalkohol)
Q	Quartett (NMR)
$R_f$	Laufwerte bei der Dünnschichtchromatographie
S	Singulett
$S^\lambda$	Ordnungsparameter bei der Wellenlänge $\lambda$
s	stark (IR)
SAXR	Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen

---

STM	Scanning-Tunneling-Microscopy
T	Triplett (NMR)
TBDMS	tert.-Butyldimethylsilylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
w	schwach (IR)

## 1 Einleitung

Durch polarisierte Bestrahlung kann in lichtempfindlichen Systemen eine optische Anisotropie induziert werden. Auf diesem als WEIGERT-Effekt /1/ bekannt gewordenem Phänomen beruht die erstmals 1984 von TODOROV beschriebene, reversible, photoinduzierte optische Doppelbrechung durch einen Azofarbstoff in einem Polymer /2/. Seit Bekanntwerden dieser Beobachtung gewinnt die Photoreorientierung von Chromophoren in polymeren Matrices immer mehr an wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Besonders gut untersucht ist die Erzeugung der optischen Anisotropie in azobenzolhaltigen Polymeren bei polarisierter Bestrahlung /3-5/. Durch die polarisierte Bestrahlung wird die Vorzugsorientierung von Azobenzolderivaten in der Matrix verändert, was eine Veränderung der optischen Eigenschaften zur Folge hat. Dieser Prozeß der Photoreorientierung wurde für eine Vielzahl von technischen Applikationen vorgeschlagen.

Eine dieser Anwendungsmöglichkeiten der Photoreorientierung besteht im Bereich der optischen Datenspeicherung. Durch den Bedarf an immer größerer Speicherkapazität und schnellerer Zugriffszeit stoßen die heutigen elektronischen und magnetischen Speichermedien durch ihre Zweidimensionalität an ihre Grenzen. Der Bedarf an größeren Kapazitäten könnte durch optische Speicher, basierend auf der Photoreorientierung von Chromophoren, gedeckt werden. Die optischen Speicher eröffnen die Möglichkeit, mit Hilfe der Holographie Informationen dreidimensional zu speichern /6/. In den durch photoreorientierte Chromophore erzeugten Hologrammen wird das Interferenzmuster eines Datenstrahls, der die Information einer zweidimensionalen Datenseite enthält, und eines Adressierungsstrahls gespeichert. Durch Variation des Winkels des Adressierungsstrahls können viele dieser Hologramme in das Volumen eines Polymers eingeschrieben werden /7-9/. Durch den Einschreibprozeß treten Unterschiede in den Brechungsindizes bestrahlter und unbestrahlter Bereiche auf, die auf unterschiedlichen Vorzugsorientierungen, hervorgerufen durch die Photoreorientierung, der Chromophore in diesen Bereichen beruhen.

Bisher fehlt allerdings noch das geeignete Speichermedium für diese Anwendung der Photoreorientierung. Von der BAYER AG wurden photoadressierbare Polymere (PAP) entwickelt, die in ihren Seitenketten Chromophore auf Azobenzolbasis sowie mesogene Gruppen zur Verstärkung der Effekte enthalten /7,8,10/. Bei polarisierter Bestrahlung erfahren die vormals ungeordneten Chromophore eine Ausrichtung bezüglich des eingestrahlten Lichtes, d.h. sie werden photoreorientiert. Die bisher entwickelten photoadressierbaren Polymere weisen im

geordneten und ungeordneten Zustand unterschiedliche Brechungsindizes auf, werden aber dennoch nicht allen an das neue Speichermedium gestellten Anforderungen gerecht. So müssen die Polymere lichtempfindlich sein, um den Einsatz leistungsschwacher und damit preisgünstiger Laser zu erlauben. Weiterhin müssen sie, um die Datensicherheit zu gewährleisten, langzeitstabil und auch temperaturbeständig sein /7/.

Die Änderung des Brechungsindex in Polymeren unter polarisierter Bestrahlung kann unter bestimmten Bedingungen mit der Ausbildung von Oberflächenreliefgittern einhergehen /11,12/. Das Phänomen der auf eine Photoreorientierung folgenden Ausbildung dieser Oberflächenreliefgitter wurde erstmalig von KUMAR beschrieben /13/. Hierbei entsteht zu Beginn der Bestrahlung ein Volumen hologramm, das auf den unterschiedlichen Brechungsindizes beruht, die durch die photoinduzierte Reorientierung der Chromophore hervorgerufen werden. Im Anschluß an die Photoreorientierung der Chromophore wird ein lichtinduzierter Massetransport festgestellt, der zur Ausbildung der Oberflächenreliefgitter führt. Derzeit werden in der Literatur verschiedene Mechanismen zur Erklärung dieses Phänomens diskutiert /14-18/, die jedoch nicht alle experimentellen Befunde ausreichend beschreiben.

Die Änderung der Vorzugsorientierung der Chromophore durch eine polarisierte Bestrahlung kann auch für andere optoelektronische Anwendungen genutzt werden. Die für nichtlineare optische (NLO)-Effekte notwendige Polung könnte beispielsweise auch durch die Photoreorientierung der Chromophore erzielt werden /19,20/. Auch können chromophorhaltige Polymere in reflektiven Flüssigkristallanzeigen (LCD) oder solchen LCDs, die mit Hintergrundlicht arbeiten, als optische Bauelemente verwendet werden /9/. Ebenso können photochrome Monoschichten von Seitenkettenpolymeren als Orientierungsschichten ('command surfaces') in Flüssigkristallschichten wirken /21/. Dabei wird die Orientierung der auf der Oberfläche immobilisierten Chromophore an die direkt benachbarten Flüssigkristallmoleküle durch Wechselwirkungen weitergeleitet, was die Ausrichtung der gesamten Flüssigkristallschicht zur Folge hat.

In allen hier vorgestellten möglichen Applikationen der Photoreorientierung sind die Chromophore von einer polymeren Matrix umgeben und liegen nicht isoliert vor. Über den Einfluß dieser polymeren Matrix und deren Ordnung auf die Effizienz der Photoreorientierung besteht allerdings eine Kontroverse. Während einerseits ein hoher Ordnungsgrad der Matrix als essentiell angesehen wird /22/, wurde andererseits festgestellt, daß eine supramolekulare Ordnung eine Barriere für die Photoreorientierung darstellen kann /23,24/.

Für die genannten Anwendungen werden bisher überwiegend Chromophore mit Azobenzolstruktur eingesetzt, da für diese Klasse der Chromophore die Photoreorientierung unter polarisierter Bestrahlung gut untersucht ist. Auch gibt es für die Azobenzolchromophore einen weitgehend akzeptierten Mechanismus für die Photoreorientierung beruhend auf der reversiblen Photoisomerisierung /2-5/. Dabei führt eine wiederholte Anregung und Rotation bei der Rückisomerisierung zu einer neuen Orientierungsverteilung der Chromophore. Dieses mechanistische Modell kann auch für die Änderungen der optischen Eigenschaften von Stilbenen<sup>1</sup> /25/ und Cinnamaten<sup>2</sup> /25,26/ unter polarisierter Bestrahlung herangezogen werden. Im Fall der Stilbene und Cinnamate wird jedoch die Isomerisierung von nachfolgenden Reaktionen, die zur Dimerisierung führen, begleitet. Ebenso können Spiropyrane photoreorientiert werden /27/, wobei die Photoreorientierung in diesem Fall auf dem Wechsel zwischen der geschlossenen Spiropyran- und der offenen Merocyaninform beruht.

Dieses akzeptierte Modell der Photoreorientierung kann allerdings nicht auf andere Chromophore, die nicht isomerisieren, angewandt werden. Dennoch konnte Berichten zufolge in diphenyldiacetylenhaltigen LANGMUIR-SCHÄFER Filmen eine optische Anisotropie durch polarisierte Bestrahlung induziert werden /28/. Diphenyldiacetylene weisen in ihrer Molekülstruktur Dreifachbindungen auf, für die eine Isomerisierung ausgeschlossen ist. Infolge dieser Beobachtung wird der bisherige Erklärungsansatz zum Mechanismus der Photoreorientierung zum Teil in Zweifel gezogen. Diese Zweifel werden durch Berichte verstärkt, in denen eine Photoreorientierung von Azobenzolderivaten ohne Photoisomerisierung beschrieben wird /29/. Somit ergibt sich die Frage, ob es einen universellen Mechanismus für die Photoreorientierung gibt oder ob viele verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen Chromophor, Licht und Matrix zu einer Reorientierung führen. Zusätzlich besteht ein Interesse daran, neben den Azobenzolen weitere Chromophore für die technischen Anwendungen einsetzen zu können. Aus diesem Grund erscheint es vielversprechend, die bei polarisierter Bestrahlung in Diphenyldiacetylderivaten auftretenden Veränderungen näher zu untersuchen.

---

<sup>1</sup> 1,2-Diphenylethylen

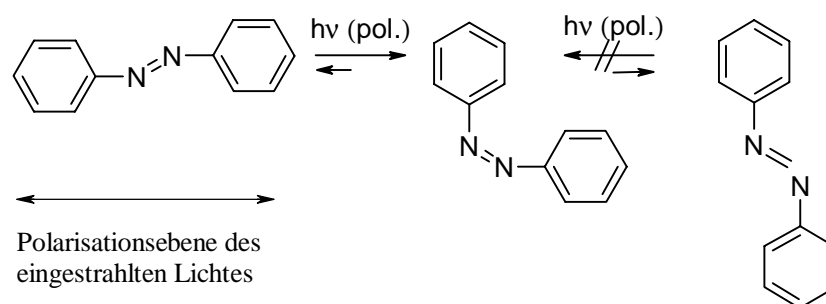
<sup>2</sup> Cinnamate sind Ester der Zimtsäure (3-Phenylpropensäure)

## 2 Allgemeine Einführung

Werden entsprechende Chromophore in einem zunächst isotropen Medium polarisiert bestrahlt, erhalten sie eine bevorzugte Ausrichtung in diesem Medium. Die über alle Chromophore gemittelte Ausrichtung wird als Vorzugsorientierung bezeichnet. Bei der Etablierung dieser Vorzugsorientierung durch Bestrahlung wird von einer Photoorientierung gesprochen. Wird hingegen die Vorzugsorientierung durch polarisierte Bestrahlung verändert, handelt es sich um eine Photo-re-orientierung.

### 2.1 Photoreorientierung durch Photoisomerisierung

Der für die Photoreorientierung von Azobenzolen weitgehend akzeptierte Erklärungsansatz beruht auf der Photoisomerisierung der Chromophore /1,3-5,23,30/. Bei polarisierter Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge erfolgt eine winkelabhängige Anregung der Moleküle. In Azobenzolen ist das Übergangsdipolmoment der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande entlang der Moleküllängsachse orientiert. Nur die Moleküle werden angeregt, die parallel zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes ausgerichtet sind. Es erfolgt eine Isomerisierung von der thermodynamisch stabileren trans- in die cis-Form (s. Schema 1).

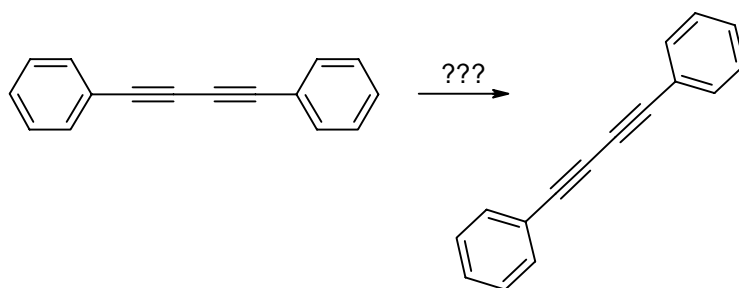


Schema 1: Schematische Darstellung der Photoisomerisierung von Azobenzolen

Dieser Vorgang ist reversibel und die Rückisomerisierung in die trans-Form erfolgt durch thermische Relaxation. Bei dem Übergang von der cis- zur trans-Form kann der Chromophor, sofern keine sterische Hinderung vorliegt /5/, in der Matrix eine neue Orientierung erhalten, in der er so ausgerichtet ist, daß er nicht mehr von dem einfallenden Licht angeregt werden kann. Die Moleküle jedoch, die weiterhin eine parallele Ausrichtung zum elektrischen Feldvektor besitzen, isomerisieren erneut. Erst wenn eine Orientierung des Übergangsdipolmomentes senkrecht zum elektrischen Vektor des Lichtes vorliegt, erfolgt keine Anregung mehr. Durch

wiederholte Isomerisierungszyklen wird die Anzahl an Chromophoren mit paralleler Ausrichtung verringert, während sich ein Überschuß an senkrecht zum einfallenden Licht orientierter Azobenzoleinheiten ergibt. Durch diesen Prozeß der Photoreorientierung wird eine neue Vorzugsorientierung der Chromophore etabliert. Die Photoreorientierung beruht auf der Photoisomerisierung einzelner, angeregter Moleküle. Deswegen wird sie von ANDERLE in flüssigkristallinen Polymeren mit azobenzolhaltigen Seitenketten als ein lokaler Vorgang betrachtet, in dem seiner Ansicht nach eine Kopplung des angeregten Chromophors mit der Matrix ausgeschlossen werden kann /4/. Bei polarisierter Bestrahlung der von ANDERLE untersuchten Polymere werden nur die Chromophore in der Seitenkette angesprochen, während zusätzlich vorhandene mesogene Gruppen am Photoreorientierungsprozeß unbeteiligt bleiben. Dieses Phänomen wird von den Autoren als 'molecular adressing' bezeichnet. NATANSOHN konnte in späteren Experimenten zeigen, daß dieses 'molecular adressing' ebenso wie ein kooperatives Verhalten von Chromophor und Mesogen bei polarisierter Bestrahlung möglich ist /31/. Sie führt das Auftreten beider Fälle auf eine unterschiedliche Substitution und damit unterschiedliche Polarität der Gruppen zurück.

Die Erklärung der Photoreorientierung über die Photoisomerisierung, wie sie bei azobenzolhaltigen Chromophoren auftritt, kann nicht für Chromophore herangezogen werden, die nicht isomerisieren können. Dennoch gibt es Berichte, wonach in diphenyldiacetylenhaltigen LANGMUIR-SCHÄFER-Filmen eine photoinduzierte optische Anisotropie durch polarisierte Bestrahlung erzeugt wurde /28/, die nicht durch Änderung der molekularen Konformation in Form einer trans-cis-Isomerisierung erklärt werden kann.



Schema 2: Schematische Darstellung einer möglichen Orientierungsänderung von Diphenyldiacetylen unter polarisierter Bestrahlung ohne Photoisomerisierung

Der Grund für die Orientierungsänderung in Diphenyldiacetylen (s. Schema 2) muß somit ein anderer als die Photoisomerisierung sein. Da auch weitere experimentelle Beobachtungen im Zusammenhang mit der Photoreorientierung nicht ausschließlich über das mechanistische Modell der Photoisomerisierung erklärbar sind, wird vermutet, daß der trans-cis-Übergang



nicht der alleinige bestimmende Prozeß der Photoreorientierung ist /28,29,32/. Zusätzlich besteht nach KUMAR /13/ Unklarheit über den Beitrag der trans-cis-Isomerisation zu dem möglicherweise auf eine Photoreorientierung folgenden lichtinduzierten Massetransport.

Frühe Arbeiten von BARNIK /33/ und PALTO /32/ legten nahe, daß möglicherweise andere Ansätze zur Interpretation der Photoreorientierung benötigt werden. In diesen Arbeiten erfolgte eine Bestrahlung von Azobenzolen mit längerwelligem Laserlicht, daß in die Flanke der Absorptionsbande einstrahlt, wobei nach Aussage der Autoren trotzdem nur eine Konfiguration angeregt werden sollte. Bei diesen Experimenten wurde ein hoher Wert für die Doppelbrechung erhalten /32,33/, was eigentlich nur bei wiederholter Anregung der Chromophore und daraus resultierender Veränderung der Vorzugsorientierung möglich ist. Dieses war aber in dem vorliegenden Fall nicht gegeben, denn die Dauer des ausgesendeten einzelnen Laserimpulses betrug nur ca. 15 ns. Dennoch kam es zu einer ausgeprägten Orientierung der Moleküle, wie die Werte der Doppelbrechung zeigten, obwohl die thermische Rückreaktion des cis-Konformeren sehr viel mehr Zeit (ca. 10 min) benötigt. Unter Berücksichtigung beider Zeitspannen wäre es nicht möglich, ein angeregtes Molekül mit dem ausgesendeten Einzelimpuls erneut anzuregen, damit dieses eine günstigere Ausrichtung bezüglich des elektrischen Vektors des Lichtes erhält. Jedoch bleibt fraglich, ob es nicht doch bei Verwendung des längerwelligen Lichtes zu einer elektronischen Anregung des cis-trans-Überganges kommt, der so den Isomerisierungszyklus beschleunigt. Weiterhin ist die für die hohen Doppelbrechungswerte erforderliche hohe Ordnung nach Ansicht von PALTO nicht über eine trans-cis-Isomerisierung zu erreichen /32/. Allerdings könnte auch vermutet werden, daß die hohen Doppelbrechungswerte von dem bis dahin weitgehend unbekanntem Phänomen der Oberflächenreliefgitter hervorgerufen wurde, das sich unter bestimmten Bedingungen bei polarisierter Bestrahlung ausbilden. So wird bei polarisierter Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen hoher Intensität von ZILKER eine Oberflächenmodulation beobachtet, die von ihm als ein thermischer Effekt erklärt wird /6,34/. Seine Erklärung basiert darauf, daß durch die lokale Erwärmung das zur Verfügung stehende freie Volumen vergrößert wird und zusätzlich die Moleküle eine erhöhte Beweglichkeit besitzen. Damit wäre eine kollektive Reorientierung von Chromophoren und vorhandenen Mesogenen möglich.

Die Ausbildung von Oberflächenreliefgittern könnte auch die in diesen Experimenten gemachte Beobachtung erklären, daß das Maximum der Doppelbrechung von der Lichtintensität und nicht von der absorbierten Gesamtenergie abhängt. Dieses würde bedeuten, daß der Photoreorientierungsprozeß einen Schwellencharakter besitzt, der einen hohen Grad an ko-

operativen nichtlinearem Verhalten erfordert /32/. Dieser Schwellencharakter wurde auch von ZILKER in flüssigkristallinen Polymeren mit mesogenen Seitenketten bei der Ausbildung von Oberflächenreliefgittern beobachtet /34/. ZILKER folgert aus seinen Resultaten, daß eine bestimmte Energiemenge notwendig ist, um die mesogenen Seitenketten in Richtung der bereits photoreorientierten Chromophore zu orientieren. Erst nach Überschreiten dieser Schwelle ist das modulierte Oberflächenreliefgitter stabil.

Ebenso hängt die Effizienz der Photoreorientierung entscheidend von den Substituenten des Azobenzols ab /35/, was als Argument gegen eine trans-cis-Isomerisierung für diesen Prozeß angeführt wird, da alle Azobenzole einer Isomerisierung unterliegen können. Andererseits sind die Isomerisierungsraten unterschiedlich substituierter Azobenzole verschieden, so daß das Ausmaß der Photoreorientierung möglicherweise auf einer unterschiedlichen Zeitdauer der thermischen Relaxation des cis-Isomers /35/ bzw. einer unterschiedlichen Anregung des cis-trans-Überganges beruht.

## 2.2 Das Modell der ‘Reibung’

Die in den frühen Arbeiten zur Photoreorientierung beobachteten, aber nicht vollständig verstandenen Phänomene, weckten zum Teil Zweifel an der Allgemeingültigkeit der Erklärung der Photoreorientierung über eine Photoisomerisierung. Dieses führte zu der von PALTO vertretenen Ansicht /36/, daß die Erklärung über die trans-cis-Isomerisierung in verdünnten Systemen, in denen der Chromophor in einer Polymermatrix dispergiert ist, zutreffen mag, sie aber nicht ausreicht, die Vorgänge in hochgeordneten Systemen wie LANGMUIR-BLODGETT-Filmen vollständig zu beschreiben. Daher wurde eingewendet, daß molekulare Wechselwirkungen mit einem angenommenen kristallinen molekularen Feld berücksichtigt werden müßten. Dieses erfolgt in dem von PALTO vorgeschlagenen Modell der ‘Reibung’ /36/, das aufgrund seiner Negierung der Photoisomerisierung als treibende Kraft der Photoreorientierung nur geringe Akzeptanz erfährt.

In diesem Modell besteht das behandelte molekulare System aus vielen mikroskopisch kleinen Domänen, die im Film verteilt sind. Jede Domäne wiederum besteht aus linearen stäbchenförmigen Molekülen, die entlang der Längsachse polarisierbar sind. Sie sind in Richtung der Domänenachse angeordnet, so daß ein gewisser Grad an Anisotropie erreicht wird. Eine makroskopische optische Achse kann durch Rotation der mikroskopischen optischen Achsen dieser kleinen Domänen erzeugt werden (s. Abb. 1).

Die Rotation ist in der Modellvorstellung des Autors durch Wechselwirkung angeregter Moleküle mit dem vorherrschenden molekularen Feld und der Matrix möglich. Die Basis des 'Reibungs'-Modells stellt die von PALTO gemachte Annahme dar, daß die Reibung der Moleküle, d.h. die Zusammenstöße aufgrund der thermischen Bewegung, mit der Matrix im angeregten und nicht angeregten Zustand unterschiedlich ist.

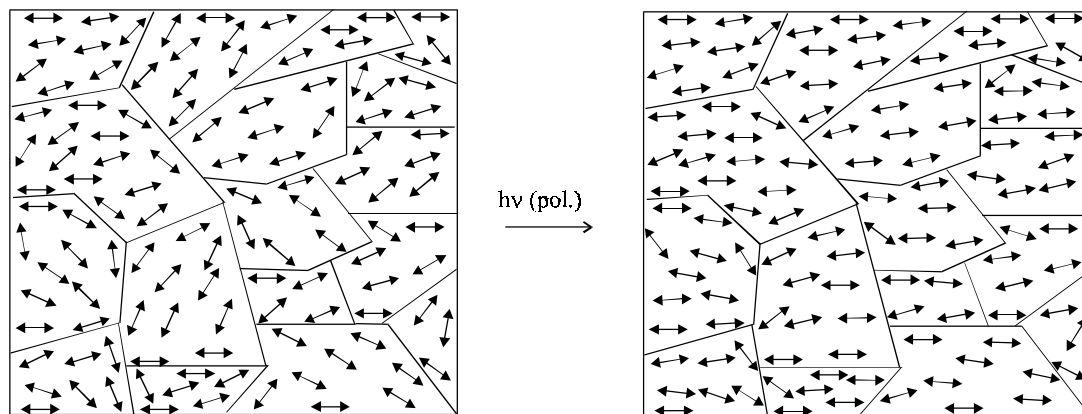


Abb. 1: Schematische Darstellung der Erzeugung einer makroskopischen optischen Achse in einem Multidomänensystem

Die Ausrichtung der Chromophore in den Domänen wird durch eine symmetrische Ausgangsverteilungsfunktion beschrieben. Bei polarisierter Bestrahlung werden einige Chromophore angeregt und sie erhalten eine neue Verteilungsfunktion, woraus eine Asymmetrie in der Ausgangsverteilungsfunktion entsteht. Hier überwiegen die Moleküle, die so ausgerichtet sind, daß sie nicht von dem einfallenden Licht angeregt werden. Da sich die angeregten Moleküle in einem molekularen Feld befinden, wird ihre Neuverteilung aus der Sicht des Autors durch Wechselwirkungen mit diesem bestimmt. Das Maximum ihrer Verteilungsfunktion müßte sich somit während der Neuverteilung in Richtung des Maximums der asymmetrischen Verteilungsfunktion verschieben, die ihre Gestalt in dieser Zeit nicht verändern sollte. Basierend auf der von PALTO gemachten Annahme, daß die Reibung angeregter Moleküle mit der Matrix verringert ist (s.o.), wird die Neuverteilung der angeregten Chromophore durch das vorherrschende molekulare Feld bestimmt. Diese Annahme wird nach Ansicht des Autors durch die Tatsache gestützt, daß die Moleküle bei Anregung ihre Konformation und auch die Energie der Wechselwirkung mit dem vorherrschenden molekularem Feld ändern können. Nachdem die Moleküle wieder in den Grundzustand zurückgekehrt sind, ergibt sich aus der Summe beider Verteilungsfunktionen eine neue, deren Maximum im Vergleich zu der Ausgangsverteilungsfunktion verschoben ist /28,36/. Die Chromophore entziehen sich somit der Lichtabsorption.

Da das Maximum der Verteilungsfunktion verschoben ist, sollte sich die Richtung des molekularen Feldes nach der Modellvorstellung ebenfalls verschieben, so daß auch nicht angeregte Moleküle eine Neuverteilung erfahren. Bei fortgesetzter Bestrahlung würde dann daraus eine Rotation der Domänenachsen resultieren und das System wäre ohne trans-cis-Isomerisierung, sondern nur durch die von PALTO angenommenen Reibungskräfte photoreorientiert.

Eine unterschiedliche Reibung im angeregten und nicht angeregten Zustand der Moleküle mit dem Substrat kann nach Aussage von PALTO drei verschiedene Ursachen haben /28,36/. Zum einen kann das Trägheitsmoment der Moleküle verändert werden. Dieses ist z.B. bei der trans-cis-Isomerisierung der Fall. Diese Ursache kann aber bei nicht isomerisierbaren Chromophoren wie Diphenyldiacetylen ausgeschlossen werden. Zum anderen kann es aber auch zu Änderungen in der Energie der Wechselwirkungen kommen, wenn Molekülparameter wie Polarisierbarkeit oder das Dipolmoment im angeregten und Grundzustand unterschiedlich sind. Da z.B. Diphenyldiacetylene für ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften bekannt sind /37/, wird deswegen dieser Aspekt von PALTO als durchaus bedeutsam erachtet /28/.

Bei geringen Bestrahlungsintensitäten ist die Erwärmung des Systems geringfügig. Liegt die Temperatur weit genug von Phasenübergängen (z.B. in die isotrope Phase) entfernt, sollte sich die Anzahl der thermischen Zusammenstöße der Moleküle nicht verändern. In einem System, das aus vielen Domänen aufgebaut ist, kann die Phasenübergangstemperatur im Bereich der Domänengrenzen erniedrigt sein /28,36/. Dort herrscht eine höhere Unordnung in der molekularen Verteilung vor. Hier könnte es nach Ansicht von PALTO zu Veränderungen in der Kollisionsrate der Moleküle aufgrund der thermischen Bewegung kommen, die zu einer 'Rekristallisation' in Form einer Neuordnung der Domänen führt. Einschränkend wird angeführt, daß diese Aussagen nicht mehr für hohe Bestrahlungsintensitäten gelten, wenn die gesamte Domäne aufgeschmolzen wird /36/. Die thermische Relaxation führt zu einer Rekristallisation, durch die eine andere Orientierung in der Domäne als zuvor erhalten wird und das restliche System würde dann diese neue Orientierung übernehmen /28/.

Die Photoreorientierung in flüssigkristallinen azobenzolhaltigen Seitenkettenpolymeren kann jedoch nicht ausschließlich über das von PALTO vorgeschlagene Modell erklärt werden. Es ist weitgehend akzeptiert, daß hier die Photoisomerisierung eine dominierende Rolle spielt. Dennoch kann das Polymer nicht als eine Ansammlung unabhängiger Moleküle, die einer trans-cis-Isomerisierung unterliegen, betrachtet werden. Vielmehr wird von PEDERSEN für diesen Fall eine Kombination der Photoisomerisierung mit dem Modell von PALTO vorgeschlagen /15/. Für diese Kombination wird das Polymer aus vielen kleinen Domänen bestehend betrachtet,

wobei die Chromophore in den Domänen verteilt sind. Bei polarisierter Bestrahlung erfolgt eine Photoisomerisierung der Chromophore innerhalb der Domänen. Da eine Wechselwirkung der Domänen untereinander angenommen wird, könnte nach Ansicht von PEDERSEN die über einen langen Zeitraum stabile Neuordnung der Chromophore erklärt werden.

### 2.3 Das Modell der umgewandelten Anregungsenergie

Ein weiteres Modell zur Erklärung der Photoreorientierung unabhängig von der Photoisomerisierung wurde von SCHÖNHOF entwickelt. Hierbei handelt es sich um das Modell der umgewandelten Anregungsenergie /35/. Wird die Photoreorientierung als ein kollektiver Prozeß betrachtet, hängt die Reorientierung der Moleküle stark von der Anregungswahrscheinlichkeit benachbarter Moleküle ab /32/. In diesem kollektiven Prozeß müssen die Moleküle sterische Hinderungen in den Domänen überwinden. Es könnte die Vermutung angestellt werden, daß der dabei auftretende mechanische Streß durch das Aufbrechen der Domänen in Subdomänen gemindert wird, wie signifikante strukturelle Veränderungen bei Bestrahlung durch kraftfeldmikroskopische (AFM) Aufnahmen nahelegen /35/.

Die Isomerisierung von Azobenzoleinheiten wird in einer dichten Packung aggregierter Chromophore in LB-Filmen effektiv unterdrückt /35/, denn durch lokale räumliche Einschränkungen wird das freie Volumen der Moleküle so reduziert, daß eine Änderung der Konformation in Form einer trans-cis-Isomerisierung nach Anregung anders als in Polymeren oder Flüssigkristallen nicht mehr möglich ist. Vielmehr müßte die nachfolgende Reorientierung durch einen anderen Mechanismus, der ein cis-Isomer nicht beinhaltet, erfolgen. SCHÖNHOF konnte in dünnen Filmen eines Aminoazobenzols durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen das Auftreten eines cis-Isomeren bei polarisierter Bestrahlung nahezu ausschließen /29/. Zwar wird einschränkend angemerkt, daß das Auftreten von cis-Isomeren mit einer sehr kurzen Halbwertszeit auf Basis der experimentellen Ergebnisse nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, aber diesem Aspekt wird von der Autorin eine sehr geringe Bedeutung beigemessen. Aufgrund der dichten Packung der Chromophore und damit der einhergehenden sterischen Hinderung in dem untersuchten System sowie den Berichten über die Photoreorientierung von nicht isomerisierbaren Diphenyldiacetylen geht SCHÖNHOF davon aus, daß eine Isomerisierung für die Photoreorientierung nicht zwingend notwendig ist, sondern vielmehr ein anderer Mechanismus relevant ist.

In dem Modell nach SCHÖNHOF ist für die Photoreorientierung eine lichtinduzierte Anregung erforderlich, aber eine Photoisomerisierung wird durch sterische Hinderung unter benachbarten

Molekülen in den molekularen Aggregaten unterbunden. Die angeregten Moleküle müssen zwar durch Abgabe von Energie wieder in den Grundzustand zurückkehren, wobei der Weg über die Konformationsänderung aber nicht zur Verfügung steht. Somit könnte ein anderer Mechanismus zur Deaktivierung der elektronischen Anregungsenergie für die Photoreorientierung relevant sein, zumal, wenn neben der elektronischen Anregung auch die thermische Besetzung der Vibrationsniveaus als wesentlich erachtet wird /29/. Der entscheidende Punkt in diesem Modell ist hierbei, daß zwei angeregte Zustände miteinander koppeln, um eine strahlungslose Deaktivierung zu ermöglichen, bei der die elektronische Anregungsenergie in thermische Energie umgewandelt wird. Diese wird auf die dem angeregten Chromophoren benachbarten Moleküle verteilt. Die Umwandlung in thermische Energie kann SCHÖNHOF zufolge örtlich die Beweglichkeit erhöhen und eine geringfügige Rotation des angeregten Moleküls in seiner Umgebung zulassen. Diese Rotation erfolgt solange, bis die Chromophore eine Orientierung senkrecht zum einfallenden Licht erreicht haben.

Die vorgestellten Modelle bezüglich der Photoreorientierung können die Vorgänge bei polarisierter Bestrahlung nicht vollständig erklären. Bisher ist es nicht gelungen, alle experimentellen Beobachtungen in Einklang zu bringen und einen umfassenden Mechanismus für die Photoreorientierung zu entwickeln. Eine Kombination der einzelnen Ansätze würde zum Teil zu Widersprüchen führen. Zwar ist die Photoisomerisierung als Bestandteil der Photoreorientierung in den meisten Fällen akzeptiert, aber über weitere Einflüsse bei diesem Prozeß besteht nach wie vor Unklarheit.

### 3 Aufgabenstellung

Literaturberichten zufolge wird ein diphenyldiacetylenhaltiger Chromophor bei polarisierter Bestrahlung photoreorientiert. Diese Beobachtung ist mit dem für Azobenzole weitgehend akzeptierten Erklärungsansatz der Photoisomerisierung nicht vereinbar, so daß von PALTO ein neues Modell für die Photoreorientierung aufgestellt wurde. In diesem neuen Modell ist die Ordnung der Matrix und die Wechselwirkung der Matrix mit den angeregten Molekülen für die Photoreorientierung essentiell. Nach PALTO sollte dieses Modell unter Berücksichtigung der von ihm gemachten Annahmen einen universell gültigen Charakter besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitergehende Experimente mit einem diphenyldiacetylenhaltigen Chromophoren erfolgen, um die Gültigkeit dieses von PALTO als universell betrachteten Modells zu überprüfen. Hierzu soll ein amphiphiles Diphenyldiacetylderivat synthetisiert werden, daß zur Herstellung wohldefinierter LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Filme mit unterschiedlicher supramolekularer Ordnung dienen soll. Diese unterschiedliche supramolekulare Ordnung kann durch Komplexierung des Amphiphils mit verschiedenen Polyelektrolyten erfolgen.

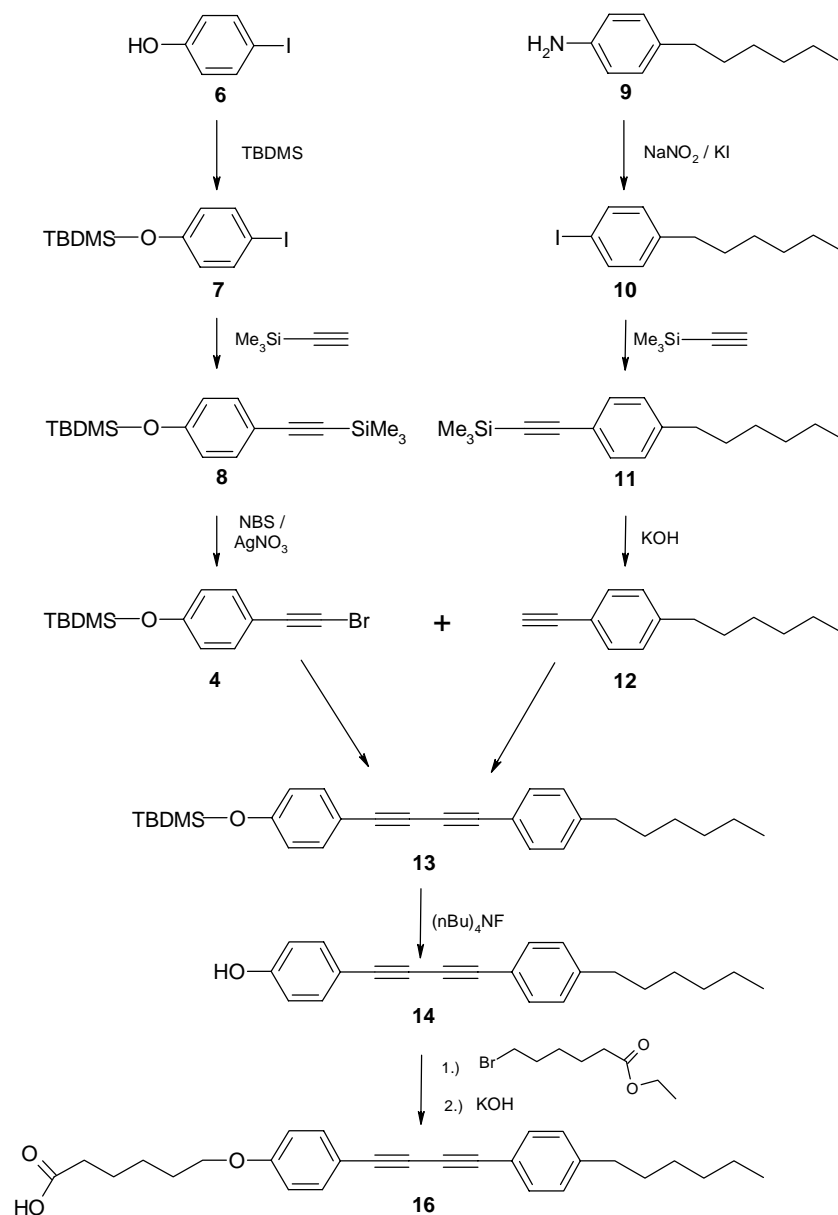
Eine weitere Möglichkeit, unterschiedliche supramolekulare Strukturen zu erzeugen, stellt die polymeranaloge Reaktion der diphenyldiacetylenhaltigen Fettsäure mit hydroxygruppentragenden Polymeren dar. Durch diese Umsetzung wird eine definierte Anordnung der Chromophore in der Seitenkette entlang des Polymerrückgrates erzielt.

Die für den LB-Transfer benötigten Monoschichten der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe sowie der Polymere mit den kovalent gebundenen Chromophoren werden bezüglich ihrer Monoschichteigenschaften untersucht. Die daraus hergestellten LB-Filme werden hinsichtlich ihrer Struktur und Ordnung charakterisiert. Der Einfluß der unterschiedlichen Matrices mit ihren verschiedenen supramolekularen Ordnungen auf die bei polarisierter Bestrahlung ablaufenden Prozesse des Diphenyldiacetylen wird in Bestrahlungsexperimenten verfolgt.

## 4 Synthesen und Materialien

### 4.1 Synthese

In dieser Arbeit soll der Chromophor Diphenyldiacetylen auf sein Verhalten bei polarisierter Bestrahlung in Matrizes unterschiedlicher supramolekularer Ordnung untersucht werden. Eine große Auswahl unterschiedlicher supramolekularer Ordnungen erhält man durch Komplexierung eines Amphiphils mit verschiedenen strukturierten Polyelektrolyten in LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Filmen.



Schema 3: Syntheseroute zur Darstellung des chromophorhaltigen Amphiphils **16**



Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit ein amphiphiles Diphenyldiacetylderivat hergestellt werden, daß sich zur Herstellung von LB-Filmen eignet. Hierzu bietet sich die Synthese einer Fettsäure **16** an, die den Chromophoren Diphenyldiacetylen enthält (s. Schema 3, S. 13). Um optimale Eigenschaften zur Herstellung der LB-Filme zu erzielen, wird eine Hexylflügelgruppe sowie zwischen chromophorer Einheit und Carbonsäurekopfgruppe ein Spacer etabliert. Die Chromophorkomponente **13** mit ihren beiden konjugierten Dreifachbindungen wird in einer CADIOT-CHODKIEWICZ-Reaktion synthetisiert. Als Ausgangsprodukt zur Erzeugung des in dieser Kupplungsreaktion benötigten terminalen Acetylen **12** dient 4-Hexylanilin **9**. Die zweite in der Kupplungsreaktion eingesetzte Komponente ist ein bromiertes Acetylen **4**. Dieses wird aus 4-Iodphenol **6** generiert, dessen Hydroxygruppe mit der tert.-Butyldimethylsilyl-Gruppe (TBDMS) geschützt wird.

## 4.2 Darstellung von Diacetylenen

Der zentrale Schritt in der vorgestellten Syntheseroute (s. Schema 3, S. 13) zur Darstellung des chromophorhaltigen Amphiphils stellt die CADIOT-CHODKIEWICZ-Reaktion dar. Di- und Polyacetylene besitzen eine große synthetische Bedeutung. Aus diesem Grund etablierten sich verschiedene Kupplungsreaktionen zu ihrer Darstellung /38/. Die bekannteste unter ihnen ist die oxidative Kupplung terminaler Alkine nach GLASER in Gegenwart von Kupfersalzen und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel /38/. Die GLASER-Kupplung wird fast nur zur Darstellung symmetrisch substituierter Diacetylene verwendet. Eine Abwandlung dieser Reaktion stellt die EGLINTON-Kupplung dar. Bei dieser Kupplung werden Kupfersalze und Pyridin als Synthesereagenzien eingesetzt. Die EGLINTON-Kupplung kann speziell für die Synthese großer Polyacetylenringe herangezogen werden /38/.

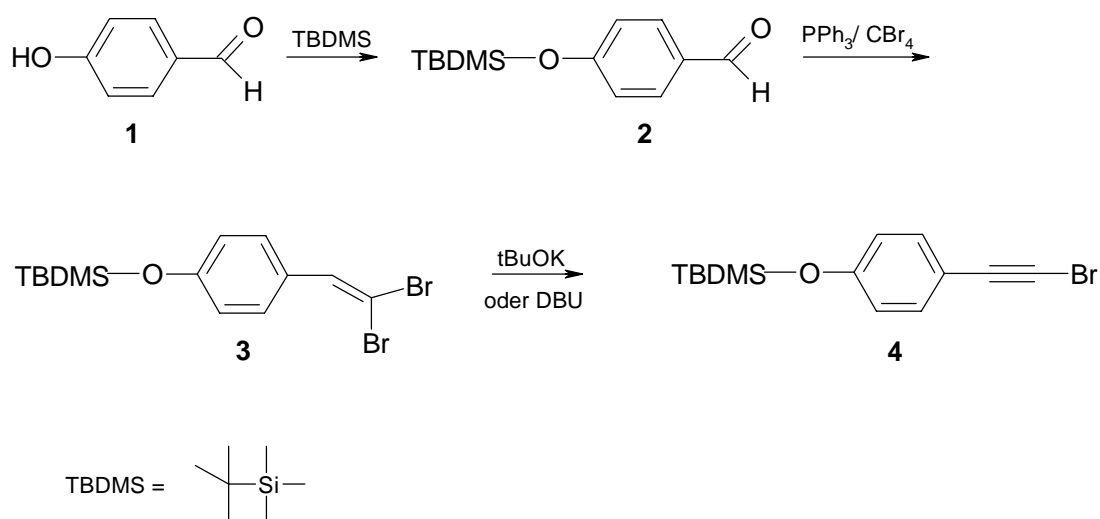
Die einzige Möglichkeit, unsymmetrisch substituierte Diacetylene in guten Ausbeuten zu erhalten, stellt die CADIOT-CHODKIEWICZ-Reaktion dar. In dieser Synthese wird ein terminales Acetylen mit einem Halogenacetylen in Gegenwart katalytischer Mengen eines Kupfer(I)salzes und eines Amins als Base umgesetzt /38/. Eine synthetisch einfach durchzuführende Variante, die auch höhere Ausbeuten an unsymmetrischem Kupplungsprodukt liefert, wurde von ALAMI entwickelt /39/. Sie beruht auf dem Einsatz eines Co-Katalysators auf Palladiumbasis neben dem katalytisch aktiven Kupfer(I)salz.

### 4.3 Synthese des Chromophoren

Das zu synthetisierende Amphiphil enthält als Chromophor ein unsymmetrisch substituiertes Diphenyldiacetylen. Voraussetzung für die Durchführung der CADIOT-CHODKIEWICZ-Reaktion ist, daß eine der Acetylenkomponenten als terminales Halogenacetylen vorliegt. Am besten eignen sich 1-Bromacetylene, die eine ausreichende Reaktivität aufweisen. 1-Chloracetylene sind zu reaktionsträge, während 1-Iodacetylene zu stark oxidierend gegenüber den Kupfer(I)-ionen wirken und stärker zur Selbstkupplung tendieren /38,40/.

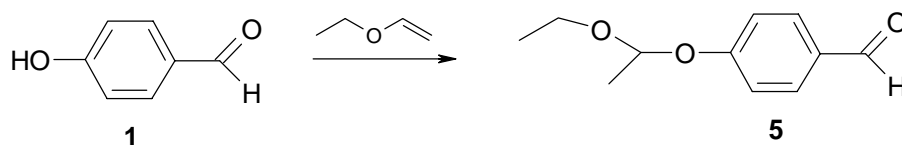
#### 4.3.1 Synthese von 1-Brom-2-(4-dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)acetylen 4

Die Synthese des bromierten Acetylens kann auf zwei verschiedenen Synthesewegen erreicht werden. Für die erste Variante (s. Schema 4) dient 4-Hydroxybenzaldehyd **1** als Ausgangsmaterial, das mit tert.-Butyldimethylsilylchlorid unter Schutzgas umgesetzt wird. Es ist zu beachten, daß das gebildete 1-Bromacetylen-derivat ohne das Einführen einer Schutzgruppe für die Hydroxygruppe nicht beständig ist. Die eingeführte Schutzgruppe muß unter den Bedingungen der nachfolgenden Reaktionen stabil bleiben. Auch darf sie nicht während der Aufarbeitung sowie Reinigung der in den Zwischenstufen erhaltenen Reaktionsprodukte abgespalten werden, allerdings muß sie sich im Anschluß an die Kupplungsreaktion leicht entfernen lassen. Die gestellten Anforderungen werden von der tert.-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe (TBDMS) erfüllt /41/. Aus diesem Grund ist sie für den weiteren Syntheseverlauf die Schutzgruppe der Wahl.



Schema 4: Syntheseweg 1 zur Darstellung des 1-Bromacetylen-derivates **4** aus 4-Hydroxybenzaldehyd **1**

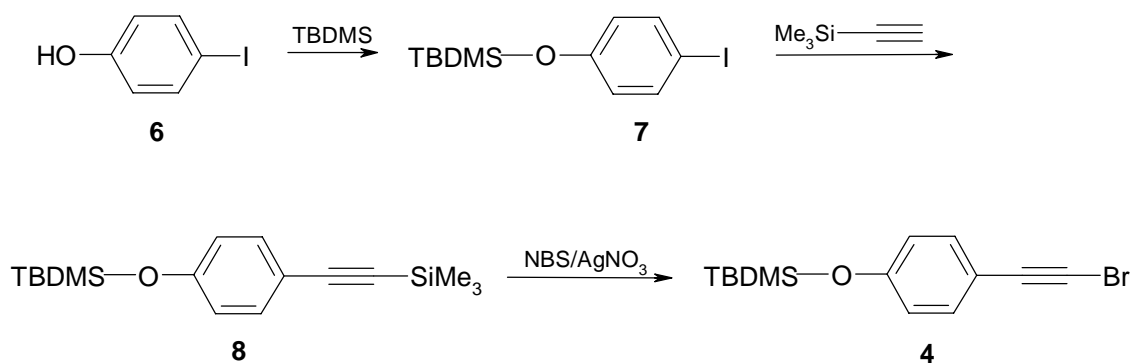
Die Kriterien für die Wahl der Schutzgruppe werden nicht von der Acetalschutzgruppe (s. Schema 5), wie sie von GRANT durch Reaktion der Hydroxygruppe mit Ethylvinylether generiert wird /42/, erfüllt. Die Acetalgruppe wird bereits teilweise während der Reinigung der Zwischenprodukte abgespalten, so daß dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.



Schema 5: Einführen der Acetalschutzgruppe in 4-Hydroxybenzaldehyd **1**

Aus der Aldehyd-Funktion wird in einer WITTIG-Reaktion mit Tetrabrommethan das Dibromstyrolderivat **3** synthetisiert /43/. Die Reaktion wird in Gegenwart von Triphenylphosphin und Zink durchgeführt, wobei sie nur nach Aktivierung des Zinks mit guten Ausbeuten verläuft. 1-Brom-2-(4-dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)acetylen **4** wird durch Eliminierung aus diesem Dibromstyrolderivat **3** erhalten. Die Eliminierung kann mit Kalium-tert.-butanolat /44/ oder mit 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undec-7-en (DBU) /45/ ausgeführt werden, jedoch sind in beiden Fällen die Ausbeuten mit 48 bzw. 33 % unbefriedigend.

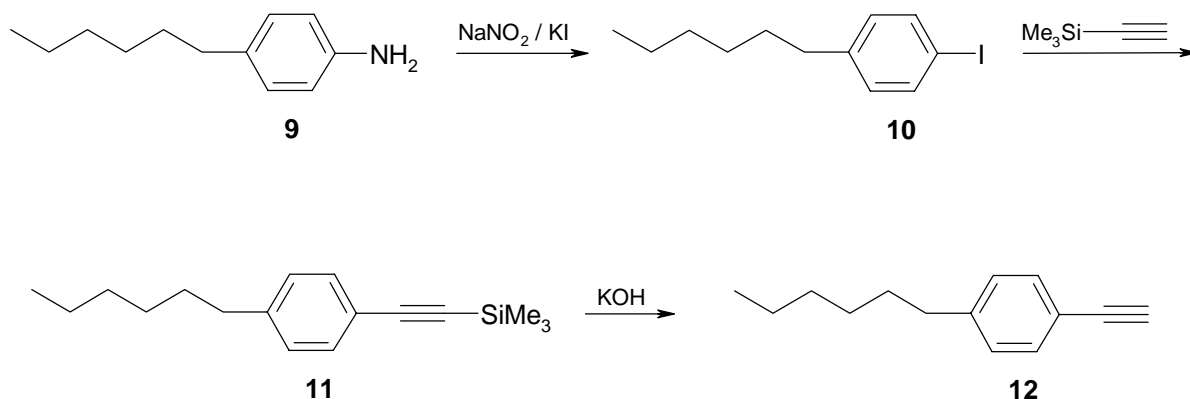
Verbesserte Ausbeuten an **4** liefert Syntheseroute 2 (s. Schema 6). Hier dient 4-Iodphenol **6** als Edukt. Die Hydroxygruppe wird analog zu Variante 1 geschützt. Der iodierter Aromat wird nach TAKAHSHI mit Trimethylsilylacetylen ethyliert /46/. Das durch eine Trimethylsilylgruppe geschützte Acetylderivat **8** kann durch Einsatz von N-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart katalytischer Mengen Silbernitrat bromiert werden /47/ und **4** wird in hohen Ausbeuten (89 %) erhalten.



Schema 6: Syntheseweg 2 zur Darstellung des 1-Bromacetylderivates **4** ausgehend von 4-Iodphenol **6**

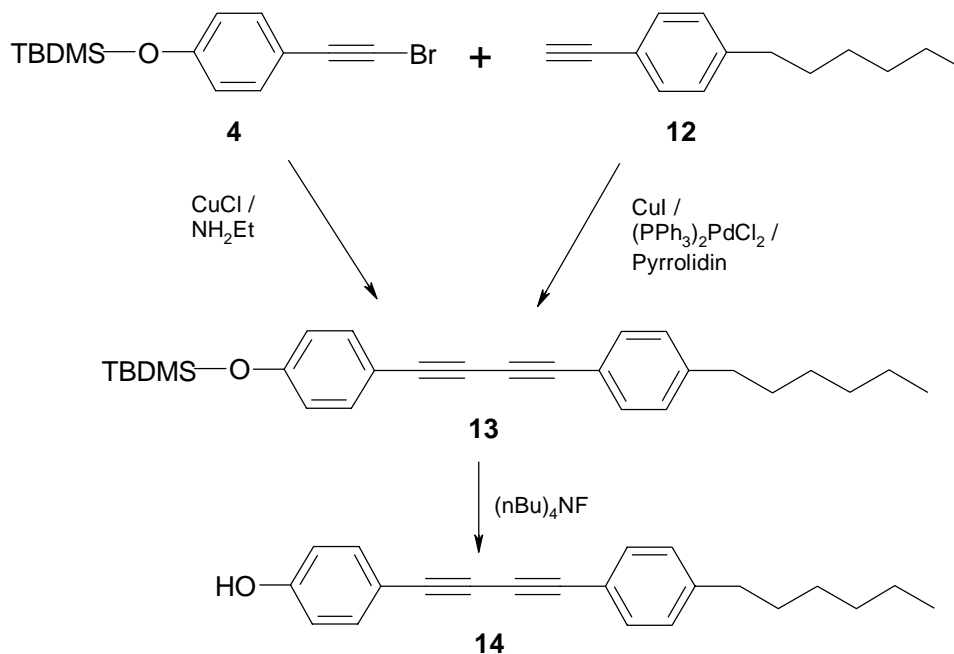
### 4.3.2 Synthese von 4-Hexylphenylacetylen **12**

Die für die Kupplung benötigte zweite Acetylenkomponente, das 4-Hexylphenylacetylen **12**, wird durch Ethinylierung von 4-Iodphenylhexan **9** mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Silylschutzgruppe erhalten /46,47/. 4-Iodphenylhexan wird in einer SANDMEYER-Reaktion /48/ aus 4-Hexylanilin **8** dargestellt (s. Schema 7).



Schema 7: Darstellung von 4-Hexylphenylacetylen **12**

### 4.3.3 Synthese von 4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenol **14**

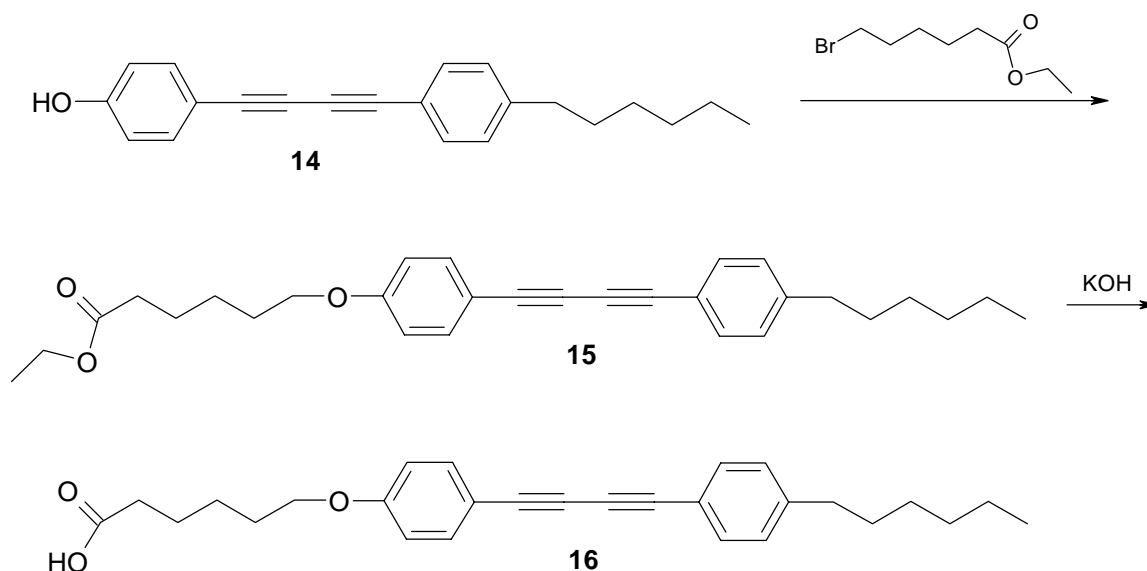


Schema 8: Darstellung von 4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenol **14**

Das Kupplungsprodukt 1-(4-Dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)-4-(4-hexylphenyl)butadiin **13** wird aus dem 1-Bromacetylderivat **4** und dem terminalen Acetylen **12** in einer CADIOT-CHODKIEWICZ-Reaktion /40/ synthetisiert, wobei die Ausbeute unter 50% lag. Als zweite Variante bietet sich die Synthese nach ALAMI an /39/. Dabei werden  $(PPh_3)_2PdCl_2$  als Co-Katalysator und Pyrrolidin als Base eingesetzt. Diese Synthese zeichnet sich durch eine einfache Durchführung mit einer kurzen Reaktionszeit aus. Zusätzlich erfolgt eine Steigerung der Ausbeute an dem Kupplungsprodukt **13** auf 70 %. Das unsymmetrisch substituierte Diacetylen 4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenol **14** wird nach Abspalten der Schutzgruppe aus dem Kupplungsprodukt **13** erhalten (s. Schema 8, S. 17).

#### 4.3.4 Synthese von 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäure (DPDA) **16**

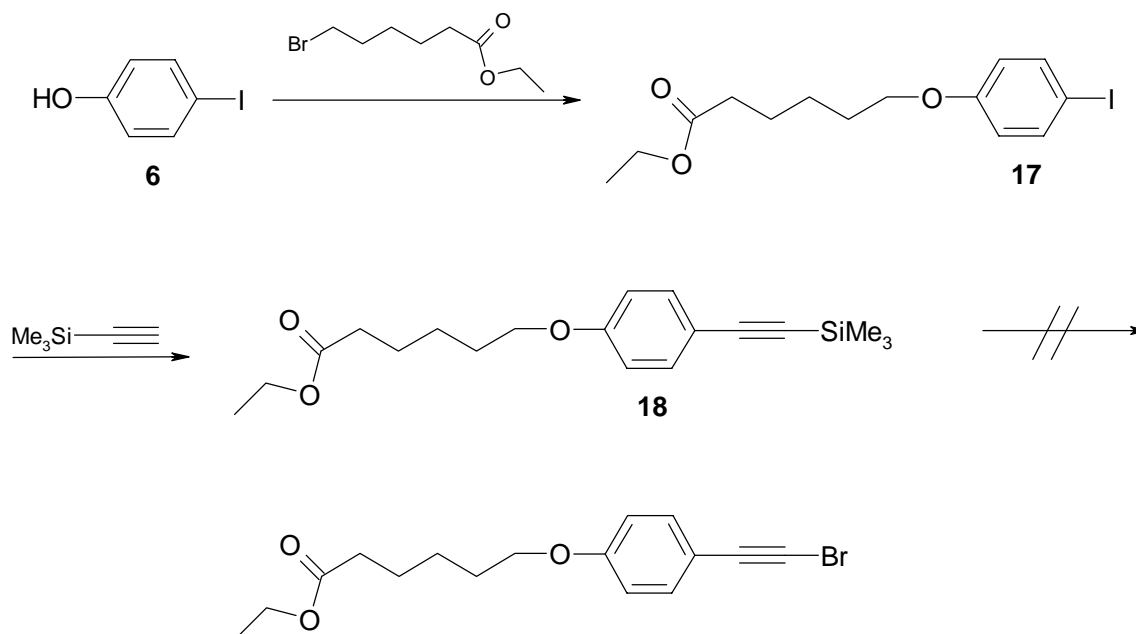
Zur Darstellung des Carbonsäureamphiphils **16** wird **14** mit  $\omega$ -Bromcapronsäureethylester in einer WILLIAMSON'schen-Ethersynthese umgesetzt /49/. Der Ester **15** wird anschließend mit KOH zur Carbonsäure **16** verseift (s. Schema 9), die in den folgenden Untersuchungen als Amphiphil eingesetzt werden kann.



Schema 9: Darstellung von 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäure (DPDA) **16**

Es wäre wünschenswert gewesen, die Veretherung mit  $\omega$ -Bromcapronsäureethylester zum Schützen der Hydroxygruppe des Eduktes p-Iodphenol **6** einzusetzen, um das Etablieren und spätere Abspalten einer Schutzgruppe zu umgehen. Das resultierende Produkt dieser Veretherung kann zwar noch nach der Methode von TAKAHASHI /46/ ethinyliert werden (s. Schema 10, S. 19), aber eine Bromierung mit N-Bromsuccinimid nach NISHIKAWA /47/ wie in Schema 6 ( Kap. 4.3.1, S. 16) erwies sich als nicht durchführbar. Die Abspaltung der

Trimethylsilylschutzgruppe zur Erzeugung eines terminalen Acetylens würde zu einem instabilen Produkt führen, da die Estergruppe unter den zu wählenden Bedingungen ebenfalls abgespalten würde.

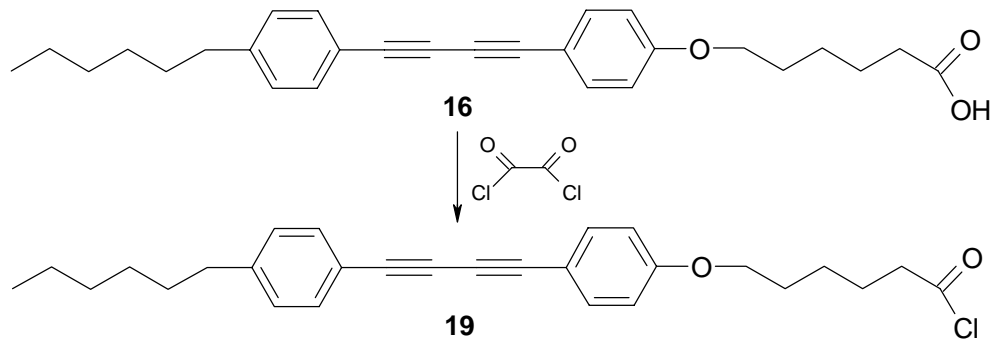


Schema 10: Schützen der Hydroxygruppe des p-Iodphenols **6** und weitere Umsetzung

#### 4.4 Polymergebundener Chromophor

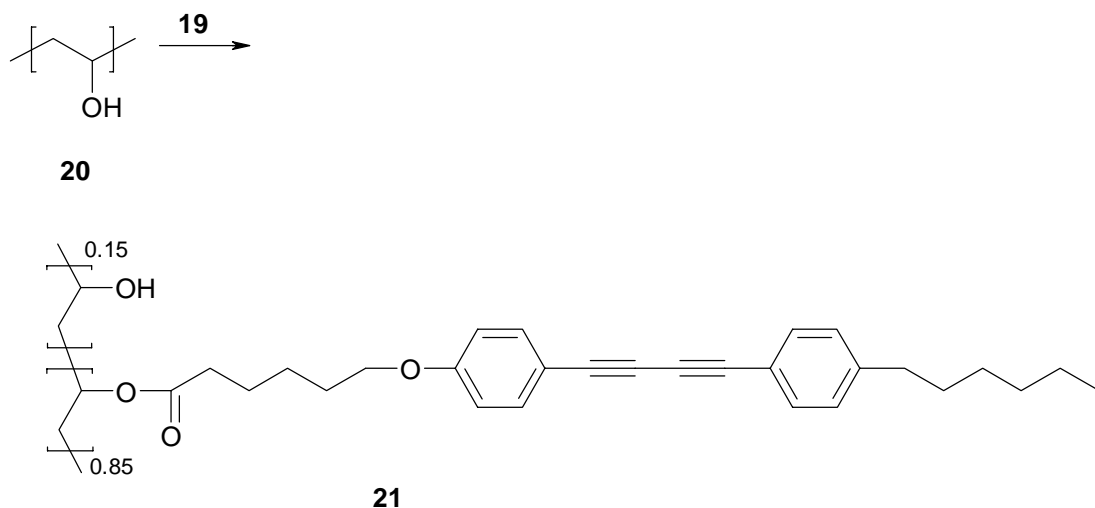
Die Carbonsäure **16** kann in weiteren Reaktionsschritten kovalent an Polymere gebunden werden. Durch Variation in der Dichte der definierten Anordnung entlang der Polymerkette wird der Aufbau unterschiedlich geordneter Strukturen ermöglicht. Die Synthesen erfolgen als polymeranaloge Veresterung von Poly(vinylalkohol) (PVA) ( $M_w = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$ ; Verseifungsgrad 99%) und Poly(methylmethacrylat-co-hydroxyethylmethacrylat)<sup>3</sup> (Poly(MMAcoHEMA)) ( $M_w = 19.000 \text{ g mol}^{-1}$ ; 30% Hydroxygruppen). PVA-Derivate mit azobenzolhaltigen Seitenketten wurden bereits von SEKI erfolgreich hergestellt /50/ und auf ihre Eigenschaften als 'command surfaces' (s. Kap. 1) untersucht. RINGSDORF stellte azobenzolhaltige Seitenkettenpolymere auf der Basis von Poly(HEMA) dar /51/. In beiden Fällen waren die erhaltenen Polymere gute Monoschichtbildner, die für den LB-Transfer eingesetzt werden konnten.

<sup>3</sup> Das Polymer wurde mir freundlicherweise von Dipl.-Chem. V. BÖRGER, Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover, zur Verfügung gestellt.



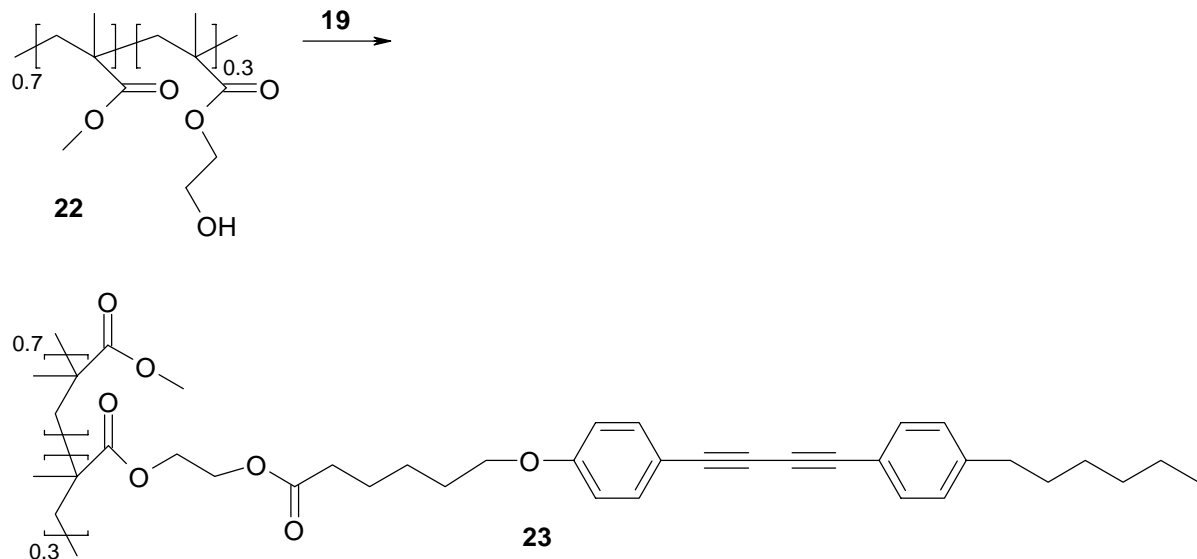
Schema 11: Überführung der Carbonsäure **16** in das Säurechlorid **19**

Für die Veresterung kann die chromophorhaltige Carbonsäure **16** durch Einsatz von Oxalylchlorid in das Säurechlorid **19** überführt werden (s. Schema 11) /52,53/. Das gebildete Säurechlorid **19** reagiert mit den hydroxygruppentragenden Polymeren zu den gewünschten Estern (s. Schema 12 und 13, S. 21).



Schema 12: Darstellung des Poly(vinylalkohol)esters **21** (DPDA-PVA)

Der Chromophorgehalt wird UV/Vis-spektroskopisch bestimmt und beträgt im Poly(vinylalkohol)derivat **21** 85%, während bei Poly(MMAcoHEMA) **22** eine vollständige Veresterung aller Hydroxygruppen erfolgte.



Schema 13: Darstellung des Poly(MMAcoHEMA)esters **23** (DPDA-Poly(MMAcoHEMA))

Andere Veresterungsvarianten wie eine Aktivierung der Carbonsäure mit Carbonyldiimidazol oder Dicyclohexylcarbodiimid und anschließende Umsetzung mit PVA führten nicht zum Erfolg, da der eingesetzte Alkohol zu reaktionsträge ist und so die aktivierte Carbonsäure in Nebenreaktionen abreagiert /53/.

#### 4.5 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die kovalent gebundene ionische dissoziierbare Gruppen tragen. Durch die hohe Zahl dissoziierbarer Gruppen sind die Polymere wasserlöslich. Liegen diese Gruppen in der wässrigen Phase vollständig dissoziiert vor, spricht man von starken Polyelektrolyten. In diese Klasse fallen Polymere mit Sulfonsäure- oder quartären Ammoniumgruppen, wohingegen Polymere mit Carbonsäure- oder Aminogruppen nur schwach dissoziieren und damit schwache Polyelektrolyte darstellen /54/.

Polyelektrolyte können mit entgegengesetzt geladenen Amphiphilen durch Salzbildung Komplexe ausbilden. Die Struktur der so entstandenen Komplexe wird durch verschiedene Formen der Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyten und Amphiphil bestimmt. Hierzu gehören zum einen die reinen elektrostatischen Wechselwirkungen der ionischen Gruppen des Polymers mit der Kopfgruppe des Amphiphils, zum anderen spielen aber auch die Hydrophobie und Flexibilität des Polyelektrolyten bei der Komplexbildung eine Rolle /54,55/. Ebenso haben die Wechselwirkungen der Amphiphilmoleküle untereinander und der sterische Anspruch der Kopfgruppe einen Einfluß auf die Struktur des gebildeten Komplexes /54/.



Die Komplexbildung aus Amphiphil und Polyelektrolyten kann nicht nur in Lösung erfolgen, sondern auch direkt an der Wasseroberfläche. Diese Tatsache kann man sich zur Stabilisierung von Amphiphilmonoschichten zunutze machen. In Monoschichten der reinen Amphiphile erfolgt eine Abstoßung der gleichartig geladenen Kopfgruppen, die eine dichte Packung der Moleküle verhindert /54/. Zusätzlich führt die Wechselwirkung der Kopfgruppe mit dem Wasser zu einer erhöhten Löslichkeit. Durch Zugabe entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte werden diese Probleme umgangen. Die Ladung der Kopfgruppe wird kompensiert und die Amphiphile können entlang der Polymerkette des Polyelektrolyten dichter gepackt werden, was eine Stabilisierung der Monoschicht zur Folge hat /54,56/. So sollen kationische Polyelektrolyte im Rahmen dieser Arbeit zur Stabilisierung und zur Einstellung der supramolekularen Ordnung der Monoschicht des chromophorhaltigen Amphiphils **16** eingesetzt werden (s. Kap. 6.1.1, S. 33). In Abb. 2 sind die verwendeten Polyelektrolyte dargestellt, die unterschiedliche Abstände ihrer kationischen Gruppen am Polymerrückgrat aufweisen. Aus diesen unterschiedlichen Abständen sollten unterschiedliche Strukturen in den Komplexen und damit auch eine veränderte Anordnung der Chromophore resultieren.

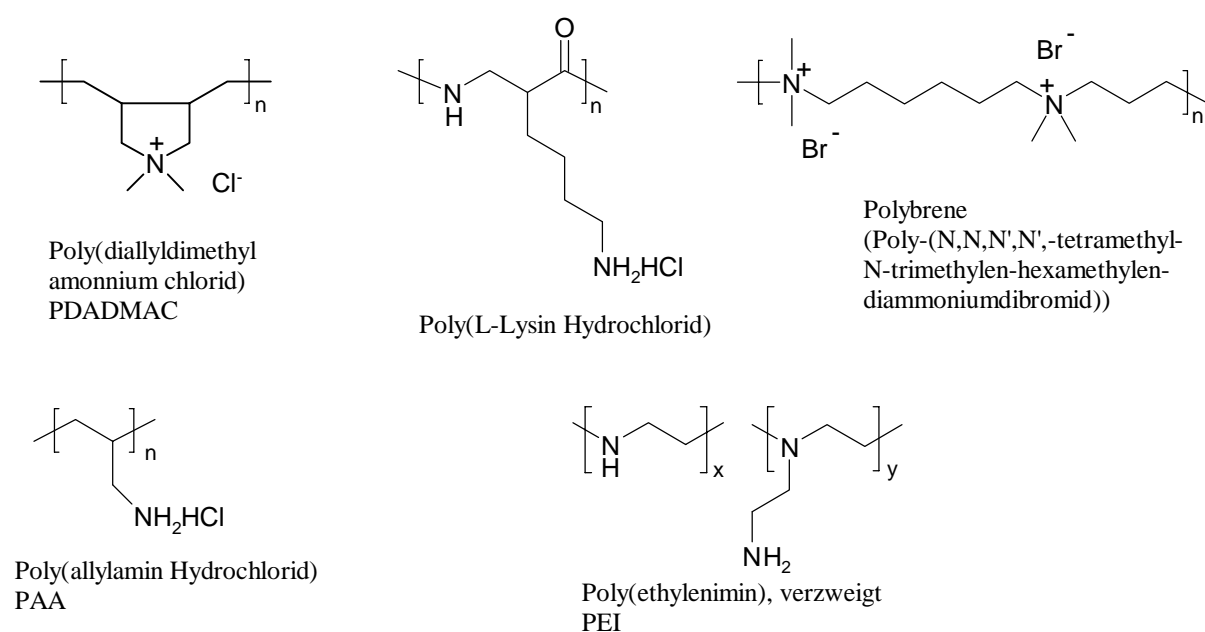


Abb. 2: Verwendete kationische Amphiphile

Auf diese Anordnung der Chromophore sollte nicht nur der Abstand der Aminogruppen einen Einfluß haben, sondern auch die gesamte Struktur des Polyelektrolyten. So handelt es sich bei Poly(allylamin Hydrochlorid) (PAA) um ein lineares Polymer, das entlang seines Polymerrückgrates nur primäre Aminogruppen aufweist. Dahingegen besitzt Poly(ethylenimin) (PEI)

eine hochverzweigte Struktur, in der die primären, sekundären und tertiären Aminogruppen im Verhältnis von ca.1:2:1 vorliegen /57/. Die tertiären Aminogruppen stellen die Verzweigungspunkte dar, die statistisch nach 3 bis 3,5 Stickstoffatomen in der linearen Kette auftreten /58/. Aufgrund der Verzweigungen ist PEI flexibler als das lineare PAA. Neben PEI und PAA werden auch noch weitere Polyelektrolyte (s. Abb. 2, S. 22), die sich in den Abständen zwischen ihren ionischen Gruppen unterscheiden, zur Komplexierung des Amphiphils in der Monoschicht eingesetzt.

## 5 Untersuchungsmethoden

In dieser Arbeit werden LANGMUIR-BLODGETT-Filme mit unterschiedlichen supramolekularen Ordnungen auf ihr Verhalten bei polarisierter Bestrahlung untersucht. Um diesbezüglich Aussagen treffen zu können, ist es notwendig, detaillierte Informationen über Ordnung und Struktur der zugrunde liegenden Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze und den daraus hergestellten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen zu erhalten. Die hierfür zur Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

### 5.1 Untersuchung der Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze

#### 5.1.1 Schub-Flächen-Isothermen

Durch Auftropfen ('Spreiten') einer verdünnten Lösung der zu untersuchenden Substanz, meist Amphiphile aber auch Polymere, auf ein mit einer wässrigen Subphase gefülltes Bassin, dem LANGMUIR-Trog, bilden sich an der Luft/Wasser-Grenze nach dem Verdampfen des organischen Lösemittels Monoschichten aus. Mit Hilfe beweglicher Barrieren kann die Monoschicht komprimiert werden, wobei mit abnehmendem Platzangebot der Oberflächendruck ansteigt.

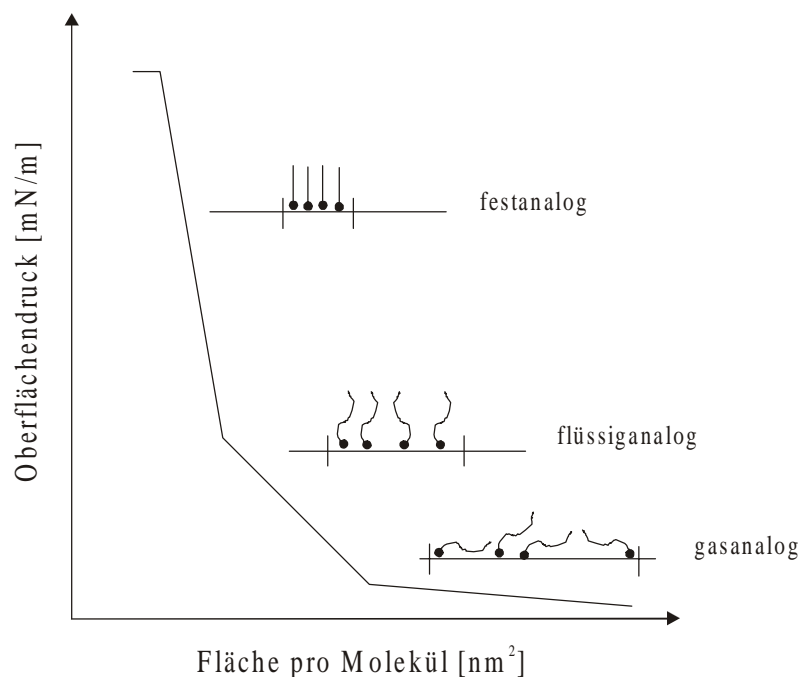


Abb. 3: Schematischer Verlauf einer Schub-Flächen-Isotherme /59/ und Modellvorstellung der zugehörigen Aggregatzustände /60/

Die gängigste und auch wichtigste Methode zur Charakterisierung von Monoschichten stellt die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen dar. Dabei wird bei konstanter Temperatur die Änderung des Oberflächendrucks bei Verringerung der Fläche aufgezeichnet. Sie sind für die jeweilige Substanz bei den gewählten Bedingungen wie Temperatur oder Subphasenzusammensetzung charakteristisch. Anhand der Schub-Flächen-Isothermen erhält man Auskunft über den Platzbedarf der Moleküle sowie über Phasenübergänge (s. Abb. 3, S. 24). Unter den Phasenübergängen werden der Wechsel vom gas- über den flüssig- zum festanalogen Zustand verstanden. Der gasanaloge Zustand liegt vor, wenn das Platzangebot in der Monoschicht ausreichend groß ist, so daß die Moleküle wie in einem Gas einer regellosen Bewegung ohne Wechselwirkungen unterliegen. Bereits bei einer geringfügigen Verringerung des Flächenangebots erfolgt ein leichter Druckanstieg ( $< 1 \text{ mN/m}$ ), der durch das Aufrichten von Alkylketten weg von der Wasseroberfläche hervorgerufen wird. Die Moleküle befinden sich in einem flüssiganalog expandierten Zustand. Häufig wird der leichte Druckanstieg, der zu einem langgezogenen Plateau in der Schub-Flächen-Isotherme führt, nicht oder nur unzureichend von den verwendeten Druckaufnehmern aufgelöst. Bei weiterer Kompression der Monoschicht kommt es zu Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, die zu einem relativ steilen Anstieg des Oberflächendrucks führen. Die Moleküle befinden sich jetzt in einem flüssiganalog kondensierten Aggregatzustand, in dem eine vollständige Aufrichtung der hydrophoben Reste der Moleküle erfolgt. Die Moleküle behalten aber weiterhin ihre Beweglichkeit bei. Diese wird erst bei weiterer Kompression unterbunden, wenn es zu einer parallelen Ausrichtung der Moleküle mit einer hohen räumlichen Ordnung der Kopfgruppen kommt. Es kommt zur Ausbildung einer dichten Packung der Moleküle ähnlich wie in einem Festkörper (zweidimensionaler Kristall), wobei der Oberflächendruck sehr steil ansteigt. In diesem Bereich der Schub-Flächen-Isotherme wird von einem festanalogen Zustand gesprochen. Durch Extrapolation der Tangente der Isotherme im festanalogen Bereich auf den Oberflächendruck 0 erhält man den Platzbedarf  $A_0$  des Moleküls in der Monoschicht. Bei fortgesetzter Kompression erfolgt schließlich der Kollaps der Monoschicht und die Ordnung geht verloren. Der Kollaps der Monoschicht ist aus dem Abknicken der Isotherme ersichtlich. Der Kollapspunkt ist durch den Kollapsdruck  $\Pi_K$  und den Platzbedarf des Moleküls am Kollapspunkt  $A_K$  definiert.

Nicht jedes Molekül weist alle beschriebenen Zustände der Monoschicht in seiner Schub-Flächen-Isotherme auf. In Abhängigkeit des Amphiphils von der Subphasenzusammensetzung oder -temperatur kann sich u.U. die Monoschicht bereits direkt nach dem Spreiten in einem

flüssiganalogen expandierten oder sogar kondensierten Zustand befinden. Dieses gilt insbesondere für Polymere und Polyelektrolyt-Komplexe

Die für den späteren Transfer auf feste Substrate zur Bildung von LB-Filmen notwendige Langzeitstabilität der Monoschichten wird in sogenannten ‘creep’-Experimenten ermittelt. In diesem Experiment wird die Fläche des Moleküls in der Monoschicht bei konstantem Oberflächendruck registriert. Eine ausreichende Stabilität für den LB-Transfer liegt vor, wenn sich der Flächenbedarf einer Monoschicht in ‘creep’-Experimenten über einen längeren Zeitraum nicht verändert.

### 5.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Beim Spreiten einer Substanz auf der Wasseroberfläche verteilen sich die Moleküle nicht zwangsläufig gleichmäßig auf der zur Verfügung stehenden Fläche, sondern lagern sich oft zu Domänen zusammen. Dieses ist dann der Fall, wenn sich die Monoschicht bereits direkt nach dem Spreiten in dem flüssiganalogen oder kristallinen Zustand befindet. Die Domänen rücken bei Kompression der Monoschicht zusammen, bis sie sich berühren. Bei weiterer Kompression ordnen sich die Domänen um, um vorhandene Lücken zu schließen. Die Vorgänge in der Monoschicht können mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (BAM) visualisiert werden /54,61,62/. Diese Methode ermöglicht es, Informationen über die Homogenität und Morphologie der Monoschicht zu erhalten, ohne ihr Hilfsmittel wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe zusetzen zu müssen, die unter Umständen die Struktur der Monoschicht beeinflussen würden /61/.

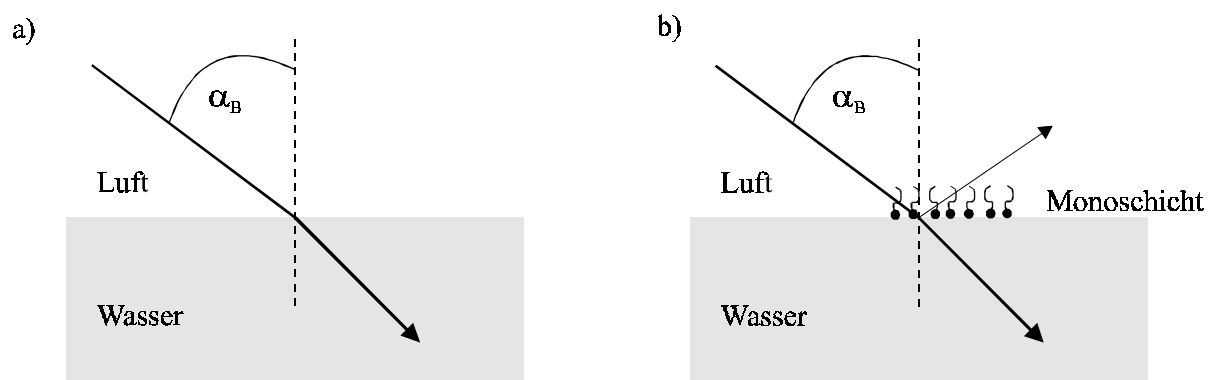


Abb. 4: Prinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie: a) unter den Bedingungen des BREWSTER-Winkels erfolgt keine Reflektion des p-polarisierten Lichtes an der reinen Wasseroberfläche; b) bei gleichbleibendem Einfallswinkel kommt es in Anwesenheit einer Monoschicht auf der Subphase zur Reflektion des einfallenden p-polarisierten Lichtes /62/

Das Meßprinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie beruht darauf, daß ein Teil eines auf ein optisch dichteres Medium treffenden Lichtstrahles in dieses unter Brechung eintritt und der andere Teil an der Grenzfläche reflektiert wird. Bilden der reflektierte und der gebrochene Lichtstrahl einen Winkel von  $90^\circ$ , so nennt man den Einfallswinkel BREWSTER-Winkel. Er beträgt für das System Luft/Wasser ca.  $53^\circ$ . Unter den Bedingungen des BREWSTER-Winkels wird p-polarisiertes Licht (im Gegensatz zu s-polarisiertem Licht) nicht von der Luft/Wasser-Grenzfläche reflektiert (s. Abb. 4, S. 26), die deshalb in den Experimenten dunkel erscheint /61,62/.

Bildet sich durch Spreiten einer Substanz an der Grenzfläche eine Monoschicht aus, so ändert sich die Reflektivität der Wasseroberfläche. Durch die Monoschicht mit ihrem eigenen Brechungsindex  $n_M$  entstehen zwei neue Grenzflächen im Strahlengang, die die Bedingungen des BREWSTER-Winkels trotz gleichbleibenden Einfallswinkel nicht mehr gelten lassen. Aufgrund der beiden zusätzlichen Grenzflächen zwischen Luft/Monoschicht und Monoschicht/Wasser existiert kein Winkel mehr, an dem die Reflexion des eingestrahnten p-polarisierten Lichtes vollständig verschwindet. Bereiche der Subphase, die mit Domänen oder der kompletten Monoschicht bedeckt sind, heben sich damit durch ihre Helligkeit deutlich hervor.

### 5.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten

Im Vergleich zu Lösungen von Chromophoren stellen die Monoschichten chromophorhaltiger Amphiphile im komprimierten Zustand ein hochgeordnetes System dar. Eine Reihe von Chromophoren reagieren auf die im Verlaufe der Kompression immer dichter werdenden Packung mit spektralen Veränderungen. Diese spektralen Veränderungen kann man nutzen, um mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie Informationen über die Anordnung der Chromophore in der Monoschicht zu erhalten.

Spektrale Veränderungen können sich auf die Intensitäten der Absorptionsbanden, aber auch auf die Lage der Absorptionsmaxima beziehen. Die Maxima der Absorptionsbanden können im Vergleich zur Lösung in dem organisierten System der Monoschicht durch Aggregatbildung der Chromophore verschoben sein. Die Bandenverschiebung aufgrund von Aggregation in azobenzolhaltigen Amphiphilen wurde von KUNITAKE in unterschiedlichen supramolekularen Systemen ausführlich untersucht /63/. Anhand der Bandenverschiebung kann eine Zuordnung zu verschiedenen von SHIMOMURA vorgeschlagenen Aggregatzuständen /64/ erfolgen. Daher ist es möglich, aus der Lage der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren auf die

Orientierung der Chromophore und damit deren Anordnung in der Monoschicht zu schließen, wie von ENGELKING /54/ und MENZEL /65/ gezeigt wurde. In diesen beiden Arbeiten ist der hier verwendete experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Monoschicht mittels UV/Vis-Spektroskopie detailliert beschrieben.

## **5.2 Untersuchungen zur Struktur der LANGMUIR-BLODGETT-Filme**

### **5.2.1 LANGMUIR-BLODGETT-Filme**

Geordnete Monoschichten lassen sich mit Hilfe der LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Technik auf feste Substrate zu Multischichten übertragen /59,60/. Voraussetzung hierfür ist, daß die Monoschicht während des Transfervorganges bei dem angelegten Oberflächendruck stabil bleibt. Zur Herstellung der LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Filme wird ein hydrophobisiertes Substrat senkrecht zur Oberfläche durch die Monoschicht in die Subphase eingetaucht und wieder herausgezogen. In den meisten Fällen erfolgt bei jedem Ein- und Austauschvorgang eine Übertragung der Monoschicht auf das Substrat. In diesen sogenannten Y-Typ LB-Filmen besitzen die Moleküle eine alternierende 'head-to-head'- und 'tail-to-tail'-Anordnung /60/, was zu einer ausgeprägten Doppelschichtstruktur in den LB-Filmen führt. Wird die Monoschicht nur beim Eintauchen des Substrates übertragen, wird bei dem resultierenden LB-Film von einem sogenannten X-Typ LB-Film gesprochen, wohingegen ein Z-Typ durch Übertragung der Monoschicht nur beim Austausch des Substrates erzielt wird /60/.

Während des LB-Transfers treten Scherkräfte in der Monoschicht auf, die meistens zu einer Orientierung der Moleküle in Tauchrichtung führen /66/. Ein Maß für die Qualität des LB-Transfers ist die Übertragungsrate, die als Verhältnis zwischen der Flächenabnahme der Monoschicht auf der Subphase und der zur Verfügung stehenden Substratoberfläche definiert ist.

### **5.2.2 UV/Vis-Spektroskopie an LANGMUIR-BLODGETT-Filmen**

Mittels der UV/Vis-Spektroskopie an LB-Filmen kann die Orientierung und Aggregatbildung der Chromophore genauso wie in der Monoschicht (s. Kap 5.1.3, S. 27) ermittelt werden. Anhand der Lage des Absorptionsmaxima kann verfolgt werden, inwieweit die Struktur der Monoschicht während des LB-Transfers erhalten bleibt. Eine durch die beim LB-Transfer wirkenden Scherkräfte etablierte Vorzugsorientierung der Chromophore kann durch polarisierte UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden /67/.

### 5.2.3 Röntgenreflexionsmessungen

Informationen über die Struktur der LB-Filme können mittels Röntgenreflexionsmessungen erhalten werden. Durch Röntgenreflexionsmessungen kann die Schichtabfolge der Monoschichten und damit die Dicke der LB-Filme bestimmt werden /68,69/. Bei diesen Untersuchungen wird ein monochromatischer Röntgenstrahl unter dem Winkel  $\Theta$  eingestrahlt. Wird dieser an den Schichtebenen des LB-Films unter dem Winkel  $2\Theta$  reflektiert, entstehen BRAGG-Peaks im Reflektogramm, die Aussagen über die Schichtabstände ermöglichen. Der Abstand der Schichten läßt sich mit Hilfe der BRAGG-Gleichung berechnen:

$$d = n\lambda/2\sin\Theta \quad \text{Gleichung 1}$$

mit  $\lambda$  = Wellenlänge  
 $n$  = Ordnung des Reflexes  
 $d$  = Abstand der Reflexionsebenen

Durch die Reflexion der Röntgenstrahlen an den Grenzflächen Substrat/LB-Film und LB-Film/Vakuum werden KIESSIG-Fringes erzeugt. Diese KIESSIG-Fringes liefern die Information über die Gesamtdicke des Films (s. Gleichung 1).

### 5.2.4 Atomic-Force-Mikroskopie

Durch den Einsatz der Atomic-Force-Mikroskopie (AFM) kann die Topographie des LB-Films bestimmt werden. Die AFM ist eine Weiterentwicklung der Scanning-Tunneling-Mikroskopie (STM), die die erste Untersuchungsmethode war, um ein direktes dreidimensionales Bild einer festen Oberfläche mit atomarer Auflösung zu erhalten /70/. Im Vergleich zur STM bietet die AFM die Möglichkeit, auch nichtleitfähige Oberflächen dreidimensional abzubilden. Das Meßprinzip der AFM beruht darauf, die interatomaren Wechselwirkungen einer feinen Meßspitze und der Oberflächenatome bei Annäherung auf atomare Abstände zu detektieren. Hierbei erfolgt die Unterscheidung zwischen einem 'contact-' und einem 'non-contact-mode' /71/. Im ersten Fall wird die Meßspitze direkt über die Oberfläche geführt und als Meßgröße dienen die abstoßenden Wechselwirkungen, wenn es zu einer Überlappung der Atome der Meßspitze und der Oberfläche kommt. Hierbei wird eine hohe Auflösung erhalten, aber es besteht auch die Gefahr, daß die Probe durch die auftretenden starken Kräfte zerstört werden kann. Im Falle des 'non-contact-mode' wird die Meßspitze in einem geringen Abstand zur Probenoberfläche geführt. Dadurch wird eine Zerstörung der Probe unterbunden, aber die gemessenen weitreichenden Kräfte wie z.B. attraktive Van-der-Waals-Kräfte erlauben keine so gute Auflösung wie sie im 'contact-mode' erzielt wird /71/. Die Aufnahme der AFM-Bilder in



dieser Arbeit (s. Kap. 6.2.3, S. 49) erfolgte in der Arbeitsgruppe von M.D. FOSTER an der University of Akron, Ohio, im 'contact-mode'.

### 5.3 Untersuchung bestrahlter LANGMUIR-BLODGETT-Filme

#### 5.3.1 UV/Vis-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Kommt es bei polarisierter Bestrahlung chromophorhaltiger LB-Filme zu einer Photoreorientierung der Chromophore, so kann dieses mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die UV/Vis-Spektroskopie in Transmission erfaßt alle Chromophore, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente parallel zur Substratoberfläche besitzt. Bei einer Photoreorientierung ändert sich die Vorzugsorientierung der Chromophore im LB-Film. Erhalten die Chromophore dabei eine neue Ausrichtung innerhalb der Filmebene, so daß ihr Übergangsdipolmoment weiterhin parallel zur Substratebene liegt (in-plane-Reorientierung) (s. Abb. 5, links), kann die Photoreorientierung mittels polarisierter UV/Vis-Spektroskopie in Transmission erfaßt werden [23,66,68]. Hierbei werden Aussagen über winkelhängige Verschiebungen der Absorptionsmaxima erhalten.

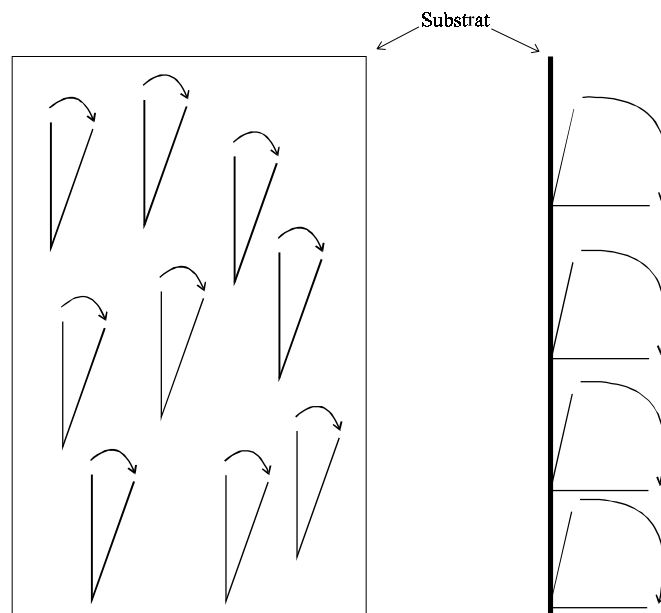


Abb. 5: Schematische Darstellung der bei polarisierter Bestrahlung möglichen Umorientierungen der Chromophore innerhalb der Filmebene (in-plane-Reorientierung, links) oder aus ihr heraus (out-of-plane-Reorientierung, rechts)

Erfolgt jedoch bei polarisierter Bestrahlung eine Ausrichtung aus der Filmebene heraus (out-of-plane-Reorientierung) (s. Abb. 5, rechts), so können die Chromophore nicht mehr im

Transmissions-UV/Vis-Spektrum nachgewiesen werden. In diesem Fall befindet sich ihr Übergangsdipolmoment senkrecht zur Substratoberfläche. Als Meßmethode bietet sich daher die UV/Vis-Spektroskopie in Reflektion an, die die Aufnahme von Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln zur Oberflächennormalen erlaubt. Es handelt sich hierbei um eine Anlehnung an die etablierte Grazing-Incidence-Reflection (GIR)-FTIR-Spektroskopie (s. Kap. 5.3.2, S. 32).

Für dieses Experiment werden die LB-Filme auf hydrophobisierte Aluminiumsubstrate<sup>4</sup> übertragen. Für die Reflexionsmessungen an Metalloberflächen kann nur p-polarisiertes Licht eingesetzt werden, da dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Einfallsebene liegt. Damit ist er bei großen Einfallswinkeln parallel zu dem Übergangsdipolmoment der aus der Ebene orientierten Chromophore ausgerichtet. In dem verwendeten Meßaufbau kann die Position der Probe kontinuierlich so verändert werden, daß Einfallswinkel für das p-polarisierte Licht zwischen 20° und 70° eingestellt werden können. Eine schematische Darstellung für beide Grenzfälle ist in Abb. 6 gegeben.

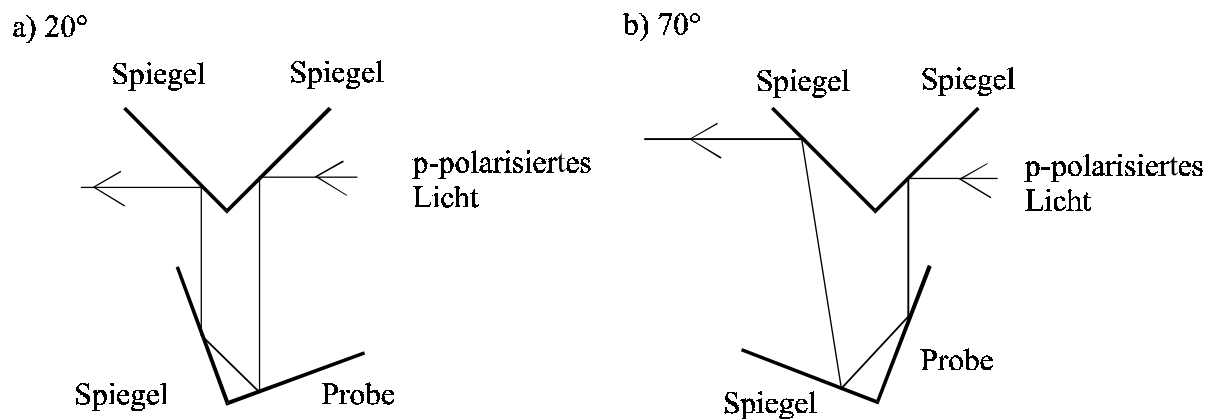


Abb. 6: Schematische Darstellung der Anordnung der Spiegel und Probe im Strahlengang der UV/Vis-Spektroskopie in Reflektion für Einfallswinkel des p-polarisierten Lichtes von a) 20° und b) 70°

Der Grenzfall a) mit einem Einfallswinkel von 20° zur Oberflächennormalen entspricht annähernd der UV/Vis-Spektroskopie in Transmission, und es werden die Chromophore erfaßt, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente in der Ebene besitzen. Bei einem Einfallswinkel von 70° werden die Chromophore detektiert, deren Übergangsdipolmoment eine Kom-

<sup>4</sup> Bei den Aluminiumsubstraten handelt es sich um gereinigte Objektträger, die mit einer Aluminiumschicht überzogen wurden. Dieses wurde freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Dr. S.J. ZILKER, Universität Bayreuth, durchgeführt.

ponente senkrecht zur Substratoberfläche hat. Dieser Fall ist den GIR-Experimenten (s. Kap. 5.3.2) vergleichbar.

### 5.3.2 FTIR-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Weiteren Aufschluß über die Orientierung der Chromophore in den LB-Filmen bzw. die Änderung dieser bei polarisierter Bestrahlung geben FTIR-Spektren. Erfolgt eine out-of-plane-Reorientierung der Chromophore, so befindet sich ihr Übergangsdipolmoment senkrecht zur Substratoberfläche. Wird senkrecht zur Substratebene polarisiertes Licht unter einem sehr hohen Einfallswinkel, d.h. unter streifendem Einfall (Grazing-Incidence-Reflection, GIR) eingestrahlt, werden nur solche Schwingungen detektiert, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente senkrecht zur Oberfläche haben /59,72/.

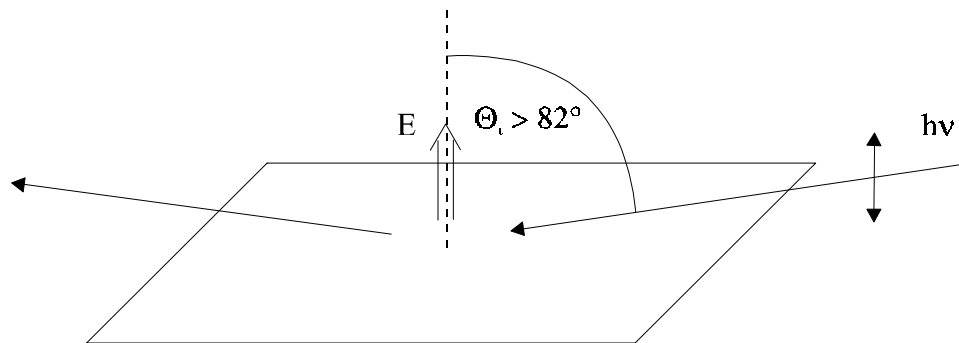


Abb. 7: Schematische Darstellung des GIR-Experiments

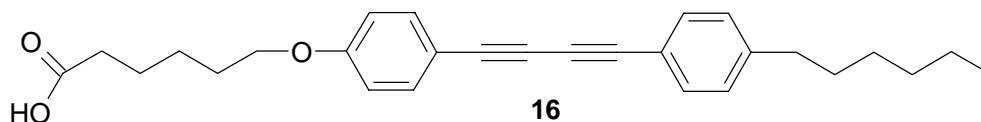
## 6 Untersuchungen der Amphiphil/Polyelektrolytkomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Verhalten eines diphenyldiacetylenhaltigen Chromophors bei polarisierter Bestrahlung in verschiedenen Matrices unterschiedlicher supramolekularer Ordnung untersucht werden. Ein effektiver Weg, um verschiedene supramolekulare Ordnungen zu erzielen, ist die Komplexierung eines Amphiphils mit geeigneten Polyelektrolyten. Dazu wird eine Amphiphillösung auf einer den Polyelektrolyten enthaltenden Subphase gespreitet. An der Luft/Wasser-Grenze kommt es dann zur Ausbildung der Komplexe, die aufgrund der Struktur des Polyelektrolyten unterschiedliche Ordnungen aufweisen (s. Kap. 4.5, S. 21). Diese erzielten supramolekularen Ordnungen werden sowohl in der an der Luft/Wasser-Grenze gebildeten Monoschicht als auch in den daraus hergestellten LB-Filmen untersucht.

### 6.1 Untersuchungen zur Monoschichtstruktur

#### 6.1.1 Schub-Flächen-Isothermen

Amphiphile und auch ihre mit Polyelektrolyten gebildeten Komplexe weisen ein charakteristisches Verhalten an der Luft/Wasser-Grenze auf. Die Monoschicht des in dieser Arbeit synthetisierten Amphiphils DPDA **16** soll auf der reinen Wassersubphase und bei Zugabe der in Abb. 2, S. 22 vorgestellten kationischen Polyelektrolyte zu der Subphase untersucht werden.



Ihr Verhalten wird durch die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen bei Kompression der Monoschicht ermittelt. Anhand der Isothermen können Aussagen bezüglich des Platzbedarfs der Amphiphile in der Monoschicht, aber auch über die Stabilität der Monoschicht getroffen werden.

Die Schub-Flächen-Isotherme (s. Abb. 8, S. 34) des Amphiphils DPDA **16** weist auf reiner Wassersubphase einen Platzbedarf  $A_0$  (bestimmt durch Extrapolation des linearen Anstiegs auf den Oberflächendruck 0) von  $0,36 \text{ nm}^2$  auf. Der Kollaps der Monoschicht tritt bei einem Oberflächendruck von  $\Pi_K = 27 \text{ mN/m}$  auf, wobei sich der Flächenbedarf des Amphiphils auf  $A_K = 0,31 \text{ nm}^2$  verringert hat. Dieser Kollaspunkt stellt ein Maximum in der Isotherme dar; danach sinkt der Oberflächendruck auf ein Plateau ab. Das Auftreten des ausgeprägten Kurvenmaximums kann durch eine kinetische Hemmung des Kollapses erklärt werden /73/.

In 'creep'-Experimenten (s. Kap. 5.1.1, S. 26) zeigt sich, daß die Monoschicht des Amphiphils auf reiner Wassersubphase keine Langzeitstabilität aufweist und damit nicht zur Herstellung von LB-Filmen geeignet ist.

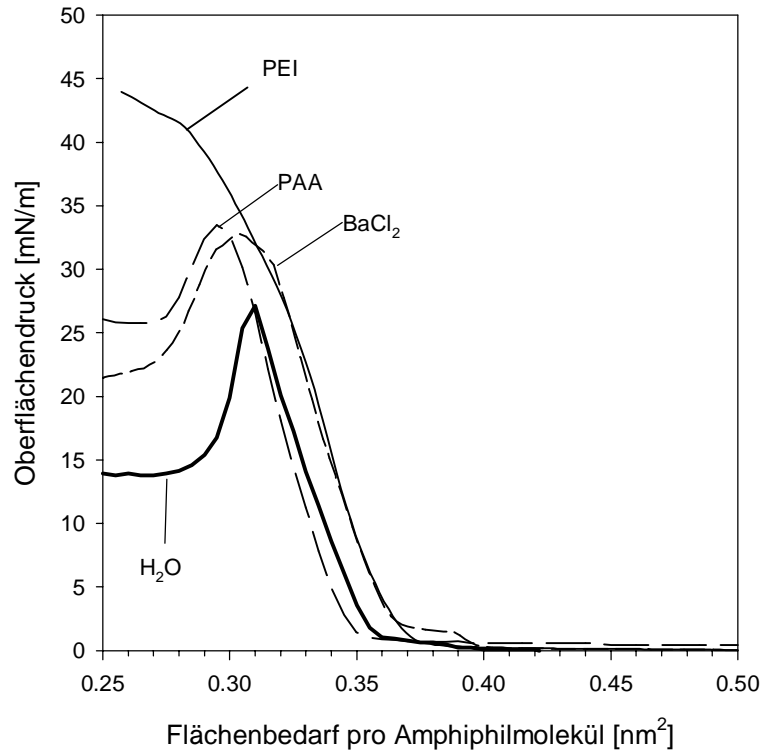


Abb. 8: Schub-Flächen-Isothermen des Amphiphils DPDA **16** auf reinem Wasser und bei Zugabe verschiedener Polyelektrolyte zur Subphase (20°C; Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L)

Die für den LB-Transfer benötigte Langzeitstabilität der Monoschicht kann durch Zugabe von Polyelektrolyten erzielt werden. Die Konzentration der Polyelektrolyte in der Subphase beträgt in allen Fällen  $10^{-4}$  mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen des Polymers<sup>5</sup>. Die Konzentration ist ausreichend hoch, so daß ein Überschuß vorhanden und damit vollständige Komplexierung des Amphiphils gewährleistet ist, aber niedrig genug, um keine weiter reichende Beeinflussung hervorzurufen /52,54/.

Durch den Zusatz von Polyelektrolyten zur Subphase kann nicht nur die Langzeitstabilität der Monoschichten verbessert werden, sondern die Form der Schub-Flächen-Isotherme ändert sich aufgrund der Komplexierung des Amphiphils ebenfalls. Die veränderte Form der Schub-Flächen-Isotherme ist ein Zeichen für die unterschiedliche supramolekulare Ordnung der Monoschichten. Im Falle des verwendeten Poly(allylamin Hydrochlorid)s (PAA) verringert sich

<sup>5</sup>. Nur beim Einsatz von Poly(L-Lysin) wird eine Konzentration von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L eingestellt.

der Platzbedarf des Amphiphils in der Monoschicht auf  $A_0 = 0,35 \text{ nm}^2$  (s. Abb. 8). PAA ist ein lineares Polymer mit einer regelmäßigen Anordnung seiner ionischen Gruppen, den protonierten primären Aminogruppen (s. Kap. 4.5, S. 21). Dieses führt bei der Komplexierung zu einer dichten Packung der Amphiphile in der Monoschicht. Neben einer dichteren Anordnung der Moleküle führt die Komplexierung auch zu einem erhöhten Kollapsdruck von  $\Pi_K = 33 \text{ mN/m}$  bei einem Platzbedarf von  $A_K = 0,30 \text{ nm}^2$ . Die Monoschicht des DPDA **16**/PAA-Komplexes ist langzeitstabil und kann zu LB-Filmen übertragen werden.

Eine ebenfalls langzeitstabile Monoschicht wird durch die Komplexierung von DPDA **16** mit Polyethylenimin (PEI) erzielt. Der Flächenbedarf des Amphiphils in der Monoschicht erhöht sich auf  $A_0 = 0,36 \text{ nm}^2$  (s. Abb. 8, S. 34), was auf die verzweigte Struktur des PEIs zurückzuführen ist. Durch die Verzweigungen im PEI weisen die ionischen Gruppen im Vergleich zum PAA eine eher unregelmäßige Anordnung auf, die dazu führt, daß die Amphiphile nicht mehr so dichtgepackt wie im DPDA **16**/PAA-Komplex vorliegen. Aufgrund der flexibleren Struktur wird ein Platzbedarf von  $A_K = 0,29 \text{ nm}^2$  am Kollapsunkt  $\Pi_K = 41 \text{ mN/m}$  ermittelt. Im Vergleich zu dem PAA-Komplex kann die Monoschicht des DPDA **16**/PEI-Komplexes weiter komprimiert werden, da sie nicht so steif ist wie bei Verwendung von PAA, und der Kollaps erfolgt erst bei einem höheren Oberflächendruck.

Auf die Gestalt der Isotherme und die daraus ermittelten Meßwerte hat auch der pH-Wert der Subphase einen Einfluß. In Abhängigkeit von dem pH-Wert können die Aminogruppen der Polyelektrolyte unprotoniert aber auch bereits teilweise protoniert in der Subphase vorliegen. Ebenso wird der Dissoziationsgrad der Carbonsäurekopfgruppe von dem pH-Wert bestimmt. Eine besonders gute Komplexierung des Amphiphils sollte erfolgen, wenn die Carbonsäurekopfgruppe vollständig dissoziiert ist und alle Aminogruppen protoniert sind.

Für die PAA-haltige Subphase beträgt der pH-Wert 4,9. Bei diesem niedrigen pH-Wert enthält der Polyelektrolyt bereits positive Zentren, die eine Protonierung weiterer Aminogruppen erschweren und es liegen etwas mehr als die Hälfte aller Stickstoffatome unprotoniert vor /74/. Auch liegt die Vermutung nahe, daß nicht alle Carbonsäurekopfgruppen in dissoziierter Form vorliegen und damit trotz eines theoretischen Überschusses an PAA auch keine vollständige Komplexierung des Amphiphils (s.o.) erfolgt. Das gleichzeitige Vorliegen einer dissoziierten und nicht dissoziierten Form einer aliphatischen diacetylenhaltigen Carbonsäure auf PAA in der Subphase wurde von TACHIBANA bei einem pH-Wert von 6 nachgewiesen, während bei höheren pH-Werten nur die dissoziierte Carbonsäure existiert /75/. Die unvollständige Komplexierung wäre möglicherweise eine Erklärung für den niedrigeren Kollapsdruck des DPDA

**16/PAA-Komplexes** im Vergleich zu dem **DPDA 16/PEI-Komplex**. Der pH-Wert der PEI-haltigen Subphase beträgt 7,8. Zwar muß auch in diesem Fall, den Ergebnissen von WINNICK nach zu schließen /76/, davon ausgegangen werden, daß ein Teil der Aminogruppen bereits protoniert vorliegt, aber laut SUH sind noch ungefähr 90% der Stickstoffatome unprotoniert /74/. Andererseits wird bei diesem höheren pH-Wert eine stärkere Deprotonierung der Carbonsäurekopfgruppe eintreten, was eine weitaus bessere Komplexierung des Amphiphils zur Folge haben müßte.

BaCl<sub>2</sub> hat auf den Platzbedarf von **DPDA 16** in der Monoschicht einen ähnlichen Einfluß wie PEI (s. Abb. 8, S. 34), jedoch wird die Monoschicht nicht in dem selben Maß stabilisiert. Der Platzbedarf  $A_0$  beträgt ebenfalls 0,36 nm<sup>2</sup>, allerdings tritt der Kollaps der Monoschicht bereits bei  $\Pi = 31$  mN/m ein. Die Monoschicht des **DPDA 16/Ba<sup>2+</sup>-Komplexes** ist auch nicht langzeitstabil und damit nicht für den LB-Transfer geeignet.

Tabelle 1: Platzbedarf des Amphiphils **DPDA 16** in den Monoschichten und deren Kollapsdrücke auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase

Subphase	$A_0$ [nm <sup>2</sup> ]	$A_K$ [nm <sup>2</sup> ]	$\Pi$ [mN/m]
Wasser	0,36	0,31	27
PAA	0,35	0,30	33
PEI	0,36	0,29	41
BaCl <sub>2</sub>	0,36	0,32	31

NISHIYAMA konnte zeigen, daß man durch die Wahl des polymeren Gegenions den Platzbedarf ionischer Amphiphile in der Monoschicht einstellen kann /77/. Auswirkungen auf den Platzbedarf des Amphiphils in der Monoschicht und die Gestalt der Isotherme haben auch PDADMAC<sup>6</sup>, Poly(L-Lysin) und Poly(brene)<sup>7</sup>. Der Abstand ihrer ionischen Gruppen ist im Vergleich zu PAA und PEI sehr groß (s. Abb. 2, S. 22). Es ist denkbar, daß dieser große Abstand bei der Komplexierung die Wechselwirkung des diphenyldiacetylenhaltigen Amphiphils, wie es in den PAA- und PEI-Komplexen möglich ist, unterdrückt. Poly(brene), Poly(L-Lysin) und PDADMAC wirken somit eher destabilisierend auf die Monoschichten (s. Abb. 9, S. 37). Deshalb ist die Langzeitstabilität der Monoschichten dieser Amphiphil/Polyelektrolyt-

<sup>6</sup> Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)

<sup>7</sup> Poly(N,N,N',N'-tetramethyl-N-trimethylenhexamethylenammonium)dibromid

Komplexe auch nicht für einen LB-Transfer ausreichend und diese Monoschichten wurden nicht näher charakterisiert.

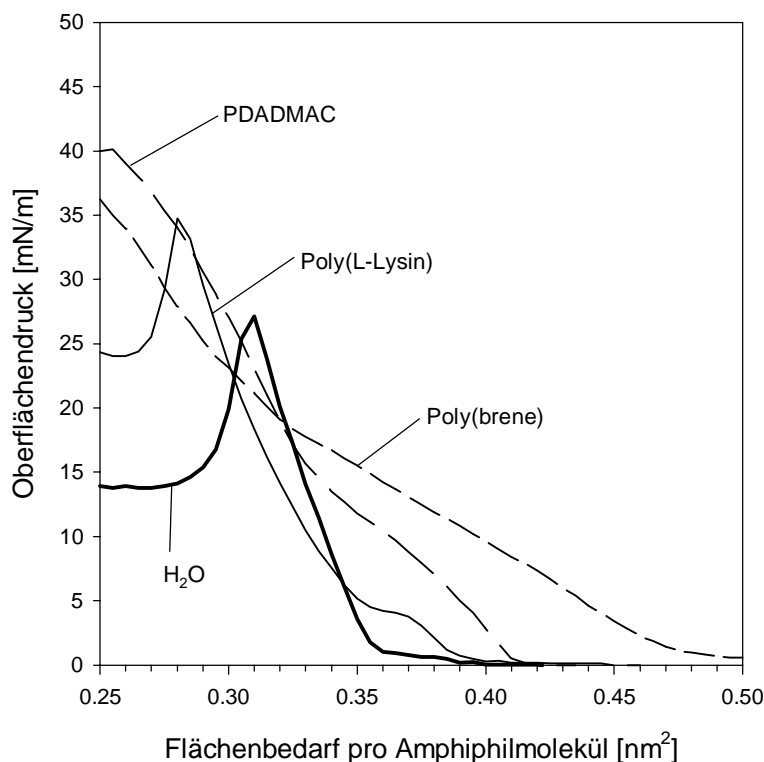


Abb. 9: Schub-Flächen-Isothermen des Amphiphils DPDA **16** auf reinem Wasser und bei Zugabe verschiedener Polyelektrolyte zur Subphase ( $20^\circ\text{C}$ ; Polymerkonzentration  $10^{-4} \text{ mol/L}$ , außer Poly(L-Lysin):  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ )

### 6.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die Monoschichten lassen sich mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (BAM) visualisieren (s. Kap. 5.1.2, S. 26). Anhand der BAM-Aufnahmen können Aussagen speziell über die Homogenität der Monoschicht, aber auch über den Einfluß der Komplexierung auf die Monoschichteigenschaften getroffen werden. Aus den Untersuchungen wird ersichtlich, daß DPDA **16** auf reinem Wasser als Subphase im nicht komprimierten Zustand eine netzartige Domänenstruktur ausbildet (s. Abb. 10 a), S. 38), die im Verlauf der Kompression erhalten bleibt. Die Monoschicht ist selbst bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 15 \text{ mN/m}$  (dem späteren Übertragungsdruck beim LB-Transfer) noch optisch uneinheitlich (s. Abb. 10 b), S. 38). Die BAM-Aufnahme erweckt den Eindruck, daß die Monoschicht bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 15 \text{ mN/m}$  aus sehr kleinen Domänen unterschiedlicher Ordnung besteht, die eine Monoschichtmorphologie ähnlich einem sehr engmaschigen Netz entstehen läßt. Zwischen den einzelnen Domänen gibt es nur wenig Berührung.



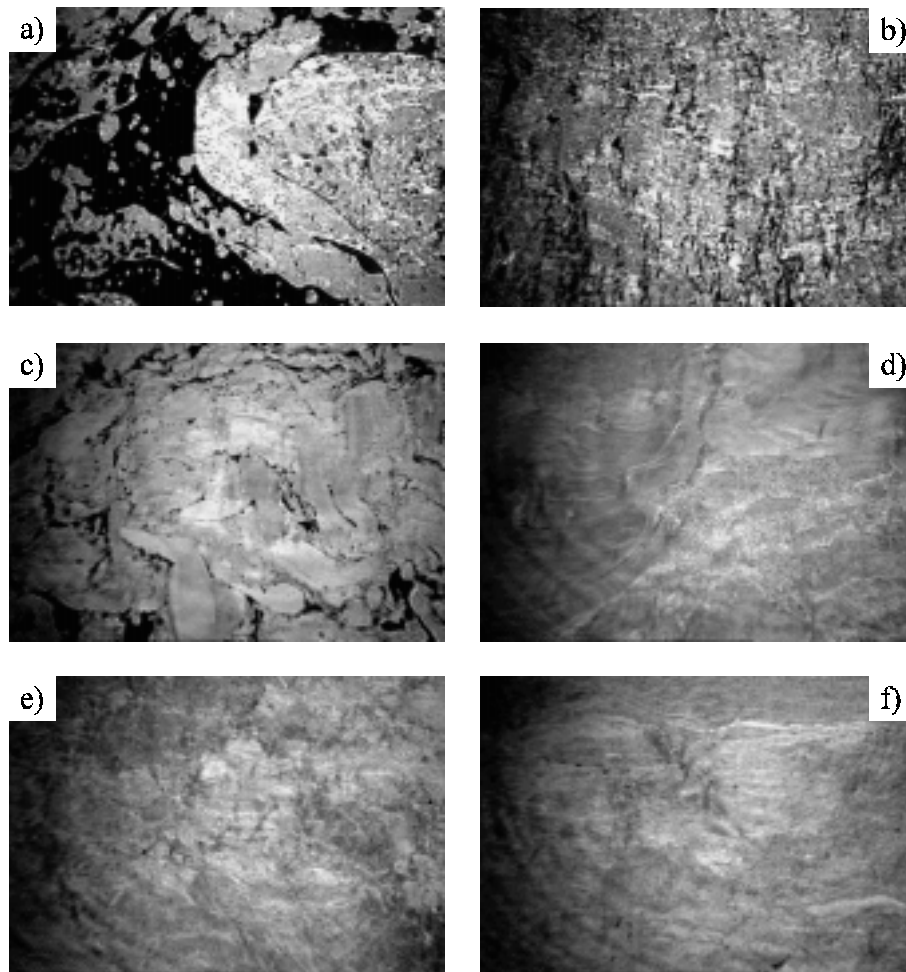


Abb. 10: BREWSTER-Winkel-Aufnahmen<sup>8</sup> von Monoschichten des Amphiphils DPDA **16** auf reinem Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase: a) Wasser,  $\Pi = 0$  mN/m; b) Wasser,  $\Pi = 15$  mN/m; c) PEI,  $\Pi = 0$  mN/m; d) PEI,  $\Pi = 15$  mN/m; e) PAA,  $\Pi = 0$  mN/m; f) PAA,  $\Pi = 15$  mN/m

Die Domänenstruktur der Monoschicht wird durch die Komplexierung mit Polyelektrolyten erheblich verändert. Enthält die Subphase PEI, so sind die Domänen bei  $\Pi = 0$  mN/m größer und in ihrer Gestalt einheitlicher (s. Abb. 10 c)). Die Ausbildung größerer Domänen in Gegenwart des Polyelektrolyten wird durch die damit einhergehende Ladungskompensation ermöglicht. Während der Kompression lagern sie sich zusammen, so daß bei einem Oberflächen-  
druck von  $\Pi = 15$  mN/m eine optisch einheitliche Monoschicht vorliegt, in der keine Domänengrenzen mehr zu erkennen sind (s. Abb. 10 d)). Bei der Komplexierung mit PAA ergibt sich wiederum ein verändertes Bild. In diesem Fall weist die Monoschicht im nicht komprimierten Zustand sehr kleine, feinverteilte Domänen auf (s. Abb. 10 e)). Diese Monoschichtstruktur wird durch das lineare Rückgrat des PAAs mit seinen regelmäßig angeordneten

<sup>8</sup> Die Helligkeit der BAM-Aufnahmen wurde automatisch nachgeregelt.

Aminogruppen hervorgerufen. Hierdurch wird das Zusammenlagern des Amphiphils zu größeren, einheitlicheren und auch fluiden Domänen, wie in Gegenwart des verzweigten PEIs, unterbunden. Erst durch Anlegen eines Oberflächendrucks wird wie für den PEI-Komplex eine optisch einheitliche Monoschicht erhalten (s. Abb. 10 f), S. 38).

Die Ausbildung rigiderer Domänen auf der PAA-haltigen Subphase könnte möglicherweise auch durch den niedrigen pH-Wert dieser Subphase erklärt werden (s. Kap. 6.1.1, S. 35). Bei diesem pH-Wert sind die Aminogruppen des PAA bereits zu einem großen Ausmaß protoniert /74/. Zusätzlich führt der pH-Wert zu einem gleichzeitigen Vorliegen der dissoziierten und nicht dissoziierten Carbonsäurekopfgruppe des Amphiphils /75/. Wenn man von einer daraus resultierenden unvollständigen Komplexierung des Amphiphils durch das PAA ausgeht, so ist es durchaus vorstellbar, daß in der Monoschicht Bereiche des Komplexes, aber auch des 'freien' Amphiphils vorliegen, die zu der Ausbildung der feinverteilten Domänenstruktur führt. Die Annahme einer unvollständigen Komplexierung des Amphiphils wird auch durch die Ergebnisse von SUH gestützt, der feststellte, daß PAA zu einem weitaus geringeren Teil als PEI protoniert werden kann /74/. PAA entzieht sich seiner Ansicht nach einer weitergehenden Protonierung durch konformative Änderungen in der Polymerkette, so daß jeweils kurze Abschnitte protonierter und unprotonierter Aminogruppen entstehen. Eine derartige Konformation des Polyelektrolyten wäre eine mögliche Erklärung für das Vorliegen der kleinen Domänen im nicht komprimierten Zustand der Monoschicht.

Der Dissoziationsgrad der Carbonsäurekopfgruppe kann aber nicht die alleinige Erklärung der Monoschichtmorphologie sein. Auf einer PEI-haltigen Subphase wird ebenfalls ein Anteil nicht dissoziierter Säure vorhanden sein, auch wenn das Verhältnis zwischen dissoziierter und nicht dissoziierter Form bedingt durch den höheren pH-Wert der Subphase anders ist. Die größeren und einheitlicheren Domänen in Gegenwart von PEI werden vielmehr durch die verzweigte Struktur dieses Polyelektrolyten hervorgerufen, der somit eine bessere Zusammenlagerung ermöglicht. Im Gegensatz dazu beruhen die rigiden Domänen des DPDA **16**/PAA-Komplexes auf der linearen Struktur des PAAs mit seiner regelmäßigen Anordnung der ionischen Gruppen entlang des Polymerrückgrates. Diese strukturellen Unterschiede der Polyelektrolyte sollten die Morphologie der Monoschicht weitaus stärker beeinflussen als es durch den Dissoziierungsgrad erfolgt.

### 6.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten

UV/Vis-Spektren von Diphenyldiacetylenen weisen zwei charakteristische Banden bei 270 nm und im Bereich von 300-350 nm auf (s. Abb. 12, S. 41). Diese beiden Banden werden von zwei  $\pi$ -Systemen hervorgerufen, die senkrecht zueinander stehen /78,79/. Das eine  $\pi$ -System ist entlang der Längsachse des Moleküls über die Phenylreste und die Diacetyleneinheit konjugiert und absorbiert im Bereich von 300-350 nm. Durch Vibrationsschwingungen der Dreifachbindungen erfolgt eine Aufspaltung der Absorptionsbande dieses  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs in drei schmalere Banden. Senkrecht zu diesem  $\pi$ -System steht das  $\pi$ -System des Diacetyls (s. Abb. 11), das im Folgenden als  $\pi'$ -System bezeichnet wird. Das Absorptionsmaximum für den  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Übergang liegt bei 270 nm. Die Übergangsdipolmomente der beiden  $\pi$ -Systeme sind entlang der Längsachse des Moleküls polarisiert /79/.

Eine dritte Absorptionsbande in den UV/Vis-Spektren von Diphenyldiacetylderivaten beruht auf einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, an dem jeweils ein Benzol- und ein Acetylenfragment beteiligt sind. Hierbei handelt es sich um einen intramolekularen Charge-Transfer-Übergang, dessen Übergangsdipolmoment entlang der kurzen Molekülachse polarisiert ist. Die Lage der entsprechenden Absorptionsbande wird für Diphenyldiacetylen in der Literatur mit 230 nm angegeben /79/, konnte aber bedingt durch den experimentellen Aufbau bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen nicht beobachtet werden.

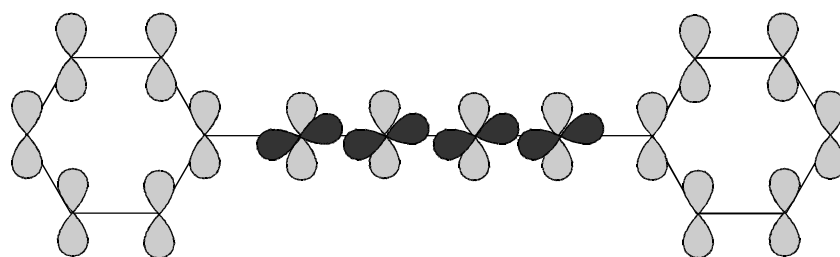


Abb. 11: Schematische Darstellung der beiden  $\pi$ -Systeme in Diphenyldiacetylen: Das  $\pi$ -System hell; das  $\pi'$ -System dunkel

Vergleicht man das UV/Vis-Spektrum des Amphiphils in Lösung mit dem in der Monoschicht (s. Abb. 12, S. 41), so fällt zunächst die signifikante Umkehr des Intensitätsverhältnisses der beiden Banden auf. Die  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Absorptionsbande weist in der Monoschicht eine viel höhere Intensität auf als die Bande des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs. Um einen besseren Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren der Monoschichten und der Lösung zu ermöglichen, erfolgte eine Normierung der Spektren auf  $10^{16}$  Moleküle.

Die Verschiebungen in der Intensität können nicht auf eine Orientierung zurückgeführt werden, da für beide Banden die Übergangsdipolmomente entlang der Moleküllängsachse liegen. Vielmehr ist diese signifikante Umkehr der Intensitätsverhältnisse auf intermolekulare Wechselwirkungen der  $\pi$ -Orbitale des Chromophoren zurückzuführen, wie es auch schon von KOBAYASHI beschrieben wurde [78,79]. Diese Wechselwirkungen der  $\pi$ -Orbitale werden durch die dichte Packung der Amphiphile in der Monoschicht im Gegensatz zu einer Lösung des Amphiphils ermöglicht. Auffällig ist, daß trotz der strukturellen Unterschiede der Polyelektrolyte die UV/Vis-Spektren der Monoschichten bei dem späteren Übertragungsdruck von  $\Pi = 15$  mN/m sehr ähnlich sind. Allerdings zeigten jedoch auch die BAM-Aufnahmen in beiden Fällen eine optisch einheitliche Monoschichtstruktur bei diesem Oberflächendruck.

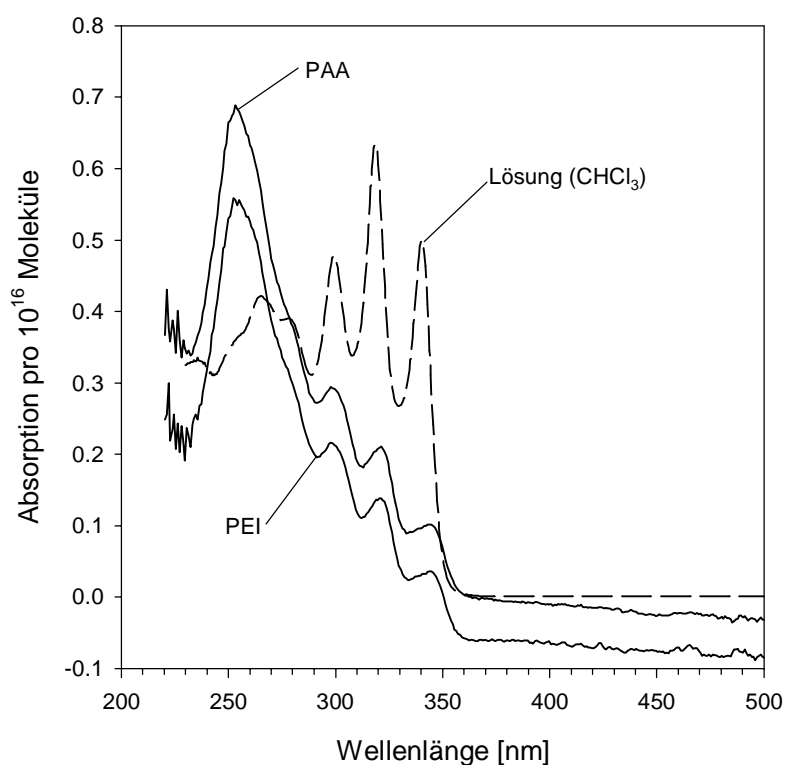


Abb. 12: Vergleich der UV/Vis-Spektren von DPDA **16** in  $\text{CHCl}_3$  und in der Monoschicht mit PAA bzw. PEI als Subphase ( $20^\circ\text{C}$ ; Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L;  $\Pi = 15$  mN/m)

Neben der Umkehr der Intensitäten ist eine Verschiebung der Absorptionsbande des  $\pi^*-\pi^*$ -Übergangs für die Monoschicht um 10 nm zu kleineren Wellenlängen erkennbar. Dahingegen weist der  $\pi-\pi^*$ -Übergang eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen auf, die aber mit etwa 5 nm nicht so stark ausgeprägt ist. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima in den UV/Vis-Spektren unterstreicht das Vorliegen einer geordneten Struktur in den Monoschichten des

Amphiphils auf polyelektrolythaltiger Subphase, denn Verschiebungen der Absorptionsmaxima beruhen auf  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkungen der Chromophore untereinander. Die Bandenverschiebung aufgrund von Aggregation wurde für azobenzolhaltige Amphiphile von KUNITAKE in unterschiedlichen supramolekularen Systemen ausführlich untersucht /63/. Diese Bandenverschiebung kann mit dem 'Molecular Exciton Model' von MCRAE und KASHA beschrieben werden /80,81/.

### Das 'Molecular Exciton Model'

MCRAE und KASHA wenden das 'Molecular Exciton Model' auf nichtkristalline molekulare Aggregate an, in denen eine elektronische Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente zweier Chromophore berücksichtigt wird. Hierbei spielt der Einfluß des Winkels  $\Theta$  zwischen der Verbindungslinie zweier Chromophorschwerpunkte und ihrer Übergangsmomente auf die Anregungsenergie eine wesentliche Rolle /80,81/.

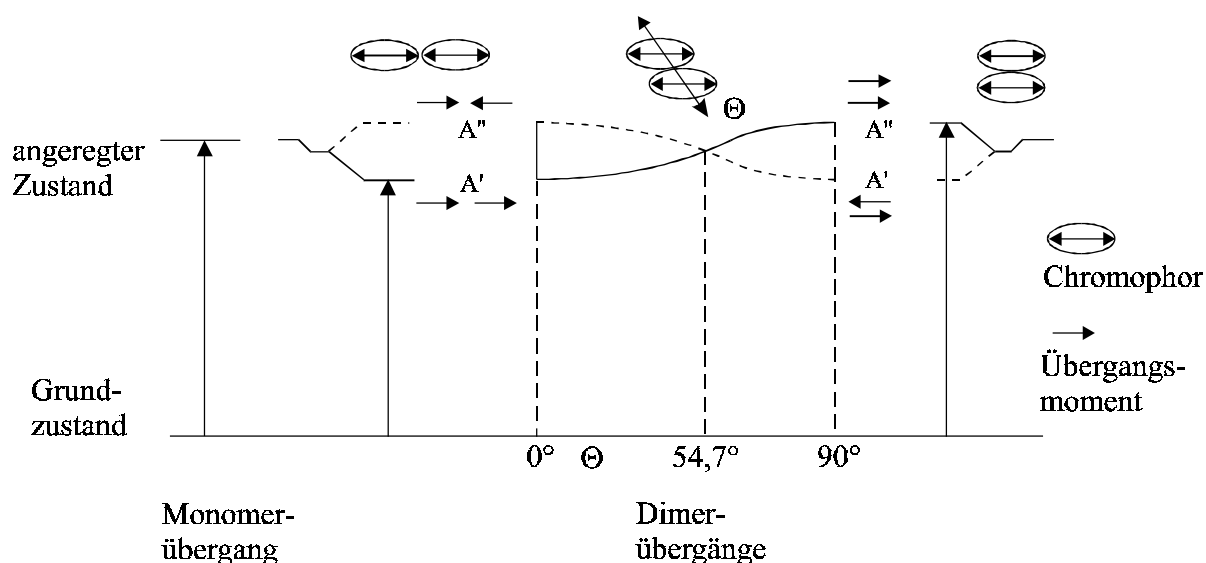


Abb. 13: Schematische Darstellung möglicher Anordnungen der Übergangsmomente zweier Chromophore in einem Dimer und die Auswirkung auf die Anregungsenergie nach KASHA /81/

Die Übergangsdipolmomente können im angeregten Zustand gleich- oder entgegengerichtet sein, wobei die entgegengerichtete Anordnung einen verbotenen Zustand darstellt (in Abb. 13 als gestrichelte Kurve dargestellt). Sind die Übergangsdipolmomente in dem erlaubten Zustand linear aneinandergereiht (J-Aggregation), so erfolgt eine Absenkung der Anregungsenergie. Diese Absenkung führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbande, wohingegen eine Blauverschiebung aus einer erhöhten Anregungsenergie resultiert. Die Erhöhung der An-

regungsenergie ist Folge einer parallelen Anordnung der Chromophore (H-Aggregate). Zwischen diesen beiden Grenzfällen existieren weitere Anordnungsmöglichkeiten, die winkelabhängig zu einer Blau- oder Rotverschiebung führen. Nur wenn der Winkel  $\Theta$  zwischen den Übergangsdipolmomenten und der Verbindungslinie der Chromophorschwerpunkte  $54,7^\circ$  beträgt, erfolgt keine Verschiebung der Absorptionsbande /81/.

In Monoschichten entspricht der Winkel, der zwischen Übergangsdipolmoment und Wasseroberfläche eingeschlossen wird, dem in dem Model von KASHA definierten Winkel  $\Theta$  zwischen zwei Chromophoren /54/. Daher ist es möglich, aus der Lage der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren auf die Orientierung der Chromophore in der Monoschicht zu schließen, wie von ENGELKING /54/ und MENZEL /65/ für azobenzolhaltige Chromophore gezeigt wurde.

Bei Übertragung des für Azobenzole entwickelten Modells auf das in der vorliegenden Arbeit behandelte System bedeutet eine Blau-Verschiebung der  $\pi'$ - $\pi^*$ -Bande demnach eine parallele Anordnung der Chromophore in H-Aggregaten. Da der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen erfährt, muß davon ausgegangen werden, daß die Chromophore auch J-Aggregate mit einer zueinander geneigten Anordnung ausbilden. Diese auf den ersten Blick unvereinbaren Annahmen lassen sich dennoch miteinander kombinieren, da das  $\pi'$ -System senkrecht zum  $\pi$ -System steht. Aufgrund dieser Besonderheit des untersuchten Chromophoren und zusätzlich unter Berücksichtigung der Chromophoranordnung über die Fläche der Monoschicht, d.h. in zwei Dimensionen, kann die voneinander unabhängige Ausbildung von H- und J-Aggregaten beider  $\pi$ -Systeme erklärt werden.

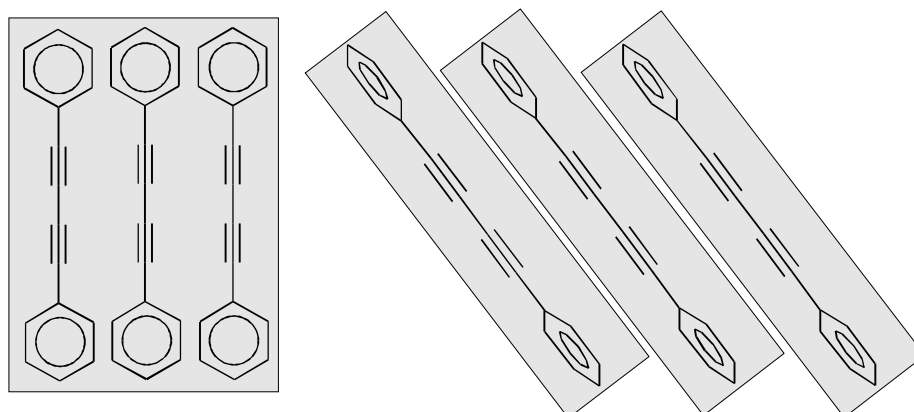


Abb. 14: Schematische Darstellung einer möglichen Anordnung der Diphenyldiacetylenchromophore in der Monoschicht in der H-Aggregation für das  $\pi'$ -System (s. linke Ansicht) und J-Aggregation für das  $\pi$ -System (s. rechte Ansicht) vorliegt

Wird von einer einheitlichen Neigung der Ringebene zur Subphasenoberfläche ausgegangen, so weist das über den gesamten Chromophoren delokalisierte  $\pi$ -System eine geneigte Anordnung auf (s. Abb. 14, S. 43). Für dieses  $\pi$ -System haben sich J-Aggregate ausgebildet, die zu einer Rot-Verschiebung in dem UV/Vis-Spektrum führen. Aufgrund der einheitlichen Neigung aller Amphiphile zur Oberfläche sind die in der zweiten Dimension benachbarten Chromophore parallel zueinander angeordnet (s. Abb. 14, S. 43). Dabei sind die  $\pi'$ -Systeme der Diacetyleneinheiten parallel ausgerichtet und es bilden sich H-Aggregate, die eine Blau-Verschiebung des Absorptionsmaximums hervorrufen. Von WERKMAN wurde ebenfalls eine geneigte Anordnung (Tiltwinkel von  $34^\circ$ - $45^\circ$ ) für diacetylenhaltige Monoschichten aufgrund von Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (SAXR) vorgeschlagen /82/, aber bei diesem Strukturvorschlag wurde keine einheitliche Ausrichtung der Ringebenen berücksichtigt.

#### 6.1.4 Schlußfolgerung

Das synthetisierte Amphiphil DPDA **16** bildet eine definierte Monoschicht an der Luft/Wasser-Grenze aus, die durch Komplexierung mit den Polyelektrolyten PAA und PEI stabilisiert werden kann. Die hochgeordnete Struktur der Monoschicht ermöglicht starke  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen der Chromophore untereinander, wie anhand UV/Vis-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden konnte. Die durch die Wechselwirkungen hervorgerufenen Veränderungen in den UV/Vis-Spektren ermöglichen es, einen Vorschlag zur Packung der Amphiphile in der Monoschicht zu machen. Dieser Vorschlag beinhaltet eine geneigte Anordnung der Chromophore zur Oberfläche der Monoschicht.

## 6.2 Struktur der LANGMUIR-BLODGETT-Filme

Die Monoschichten der gebildeten Komplexe des Amphiphils DPDA **16** mit den Polyelektrolyten PAA und PEI sind langzeitstabil und können zu LANGMUIR-BLODGETT (LB)-Filmen übertragen werden. Die Übertragung erfolgt auf hydrophobisierte Substrate als Y-Typ LB-Filme.

### 6.2.1 UV/Vis-Spektroskopie an unbestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Bei dem LB-Transfer bleibt die Monoschichtstruktur des DPDA **16**/PEI-Komplexes fast unverändert erhalten, wie aus den UV/Vis-Spektren hervorgeht. Für das System DPDA **16**/PAA ändert sich hingegen die Anordnung der Chromophore im LB-Film, wie durch das UV/Vis-Spektrum in Abb. 15 gezeigt wird.

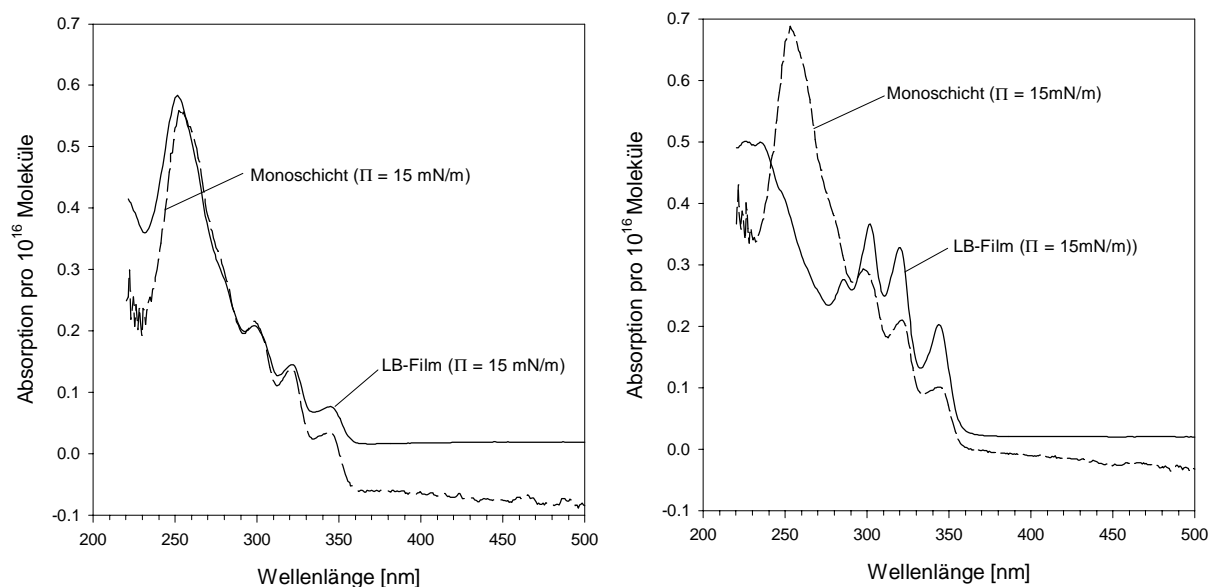


Abb. 15: Vergleich der UV/Vis-Spektren von DPDA **16**/PEI (links) und DPDA **16**/PAA (rechts) in den Monoschichten und als LB-Filme (20°C; Polymerkonzentration 10<sup>-4</sup> mol/L; Übertragung: 20 Dips; 15 mN/m)

Die deutliche Verschiebung des Intensitätsverhältnisses von  $\pi$ - $\pi^*$ - und  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Bande zeigt eine Umordnung beim Transfer an. Zusätzlich wird eine noch stärkere Blau- bzw. Rot-Verschiebung (weitere 30 bzw. 5 nm) als in der Monoschicht beobachtet (s. Abb. 15), was für eine stärkere Neigung der Moleküle zur Substratoberfläche spricht. Die Umordnung mag zum einen durch die rigidere Struktur der Domänen in der Monoschicht des DPDA **16**/PAA-Komplexes, beruhend auf der linearen Struktur des PAAs, hervorgerufen werden. Zum anderen könnte auch möglicherweise die geringere Komplexierung des Amphiphils und damit das Vorliegen der 'freien' Carbonsäure zu dieser Umordnung beitragen.



Umordnungsprozesse wurden ebenfalls von ENGELKING beim LB-Transfer eines Komplexes aus einem azobenzolhaltigen Amphiphil auf PAA als Subphase beobachtet /54/. Dieses wird darauf zurückgeführt, daß möglicherweise unter den gewählten Bedingungen kein stöchiometrischer Komplex aus Amphiphil und Polyelektrolyt vorliegt und damit die nicht komplexierten Amphiphile eine gewisse Beweglichkeit im LB-Film besitzen. Es wird angenommen, daß aufgrund dieser Beweglichkeit nicht nur eine Doppelschichtstruktur eines Y-Typ LB-Films (s. Kap. 5.2.1, S. 28) erhalten wird, sondern vielmehr eine zweite Struktur (evtl. eine Kristallstruktur) entsteht. Solch eine zweite Struktur neben der Doppelschichtstruktur wurde auch für einen Komplex aus Arachidinsäure und PAA festgestellt /54/. Zusätzlich wird in den LB-Filmen dieser Komplexe bei Verwendung von deuterierter Arachidinsäure ein Austausch mit hydrierten Schichten in Neutronenreflexionsmessungen beobachtet /83/. Ein Austausch zwischen hydrierten und deuterierten Schichten wurde auch von WIESLER für einen Barium-Stearat-Komplex beschrieben /84/. Das Ausmaß des Austausches kann nach Ansicht des Autors nicht allein über eine unvollständige Übertragung der Monoschicht auf das Substrat und daraus resultierende Defekte erklärt werden, sondern es müßten weitere Mechanismen in Betracht gezogen werden. Hierbei könnte es sich zum einen um eine Faltung der Doppel- oder auch Monoschichten handeln, die durch das Ablösen von bereits übertragenen Schichten beim weiteren Transfer hervorgerufen wird /85/. Zum anderen könnten aber auch Platzwechsellvorgänge der Moleküle zwischen den Schichten während des Eintauchens erfolgen /84/.

Eine Faltung der Schichten könnte auch in dem LB-Film des DPDA 16/PAA-Komplexes zu den beobachteten Veränderungen in den UV/Vis-Spektren führen. Den UV/Vis-Spektren nach zu deuten, liegt in den LB-Filmen des DPDA 16/PAA-Komplexes eine Struktur vor, in der im Vergleich zu dem DPDA 16/PEI-Komplex die  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen weniger stark ausgeprägt sind.

### 6.2.2 Röntgenreflexionsmessungen an unbestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Röntgenreflexionsmessungen<sup>9</sup> ergeben ebenfalls eine geordnete Struktur der LB-Filme. Zusätzlich werden aus diesen Messungen Informationen über die Gesamtdicke des LB-Films und über die Schichtabstände erhalten. Die Röntgenreflexionskurve (s. Abb. 16, S. 47) für den DPDA 16/PEI-Komplex weist BRAGG-Peaks bis zur dritten Ordnung ebenso wie KIESSIG-Fringes auf.

---

<sup>9</sup> Für die Aufnahme der Röntgenreflexionskurven und der AFM-Bilder danke ich Prof. Dr. M.D. Foster, Maurice Morton Institute of Polymer Science, The University of Akron, Akron, Ohio, USA.

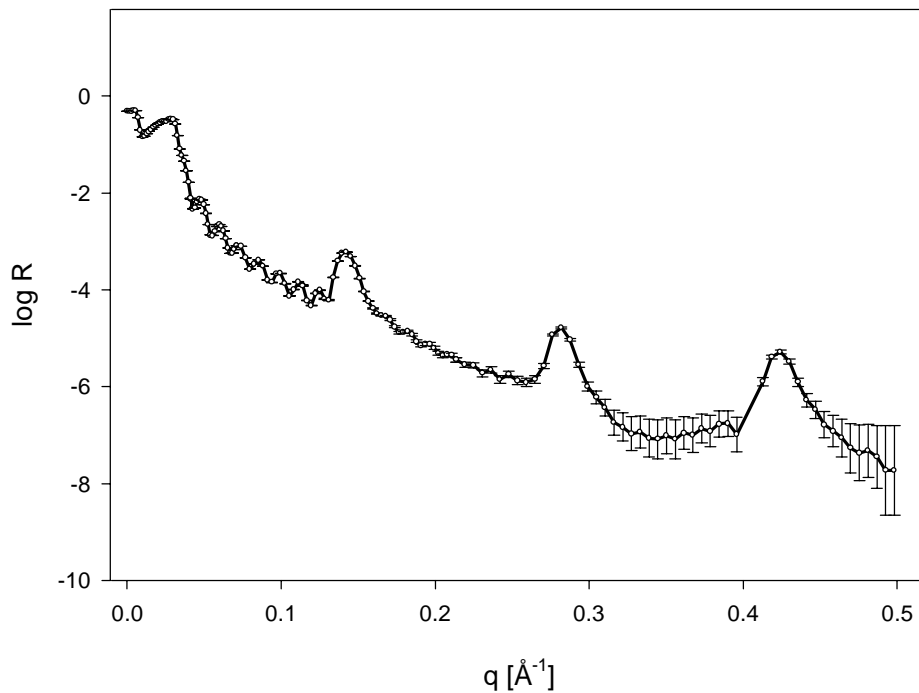


Abb. 16: Röntgenreflexionskurve des LB-Films des DPDA **16**/PEI-Komplexes (20°C; Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m)

Aus der Messung ergibt sich eine Gesamtdicke des LB-Films von 500 Å. Anhand der BRAGG-Peaks kann für diesen Komplex eine Doppelschichtdicke von 46 Å bestimmt werden. Hieraus würde sich für zehn Tauchzyklen eine Filmdicke von 460 Å ergeben, die um 40 Å geringer als die gemessene Gesamtdicke ist. Dieser Wert entspricht etwa der Dicke zweier Monoschichten und kann möglicherweise durch Defekte bei der Übertragung hervorgerufen werden (s. Kap. 6.2.1, S. 46).

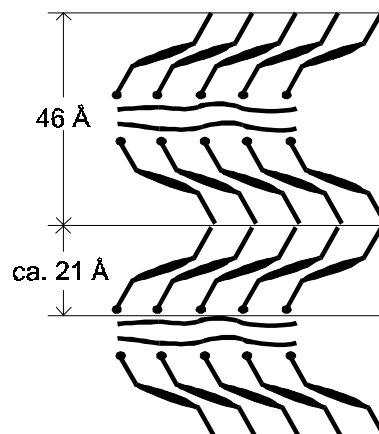


Abb. 17: Strukturvorschlag zur Anordnung der Moleküle im LB-Film des Komplexes von DPDA **16**/PEI

Abzüglich einer Schichtdicke von 3 Å für das PEI /86/ ergibt sich eine Monoschichtdicke von ca. 21 Å. Unter Berücksichtigung von Standardbindungsängen und-winkeln errechnet sich die Länge des untersuchten Amphiphils zu ca. 30 Å. Aus diesen Berechnungen resultiert ein Neigungswinkel von 45° für das Molekül im LB-Film (s. Abb. 17, S. 47). Dieser Wert unterstützt die anhand der Resultate der UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten gemachte Annahme einer zur Substratoberfläche geneigten Anordnung der Moleküle (s. Kap. 6.1.3, S. 44). Aus der Röntgenreflexionskurve des DPDA **16**/PAA-Komplexes (s. Abb. 18) kann keine so hohe Ordnung des LB-Filmes abgeleitet werden, da diese BRAGG-Peaks nur bis zur zweiten Ordnung aufweist. Für die Dicke der Doppelschicht ergibt sich ein Wert von 37 Å, der deutlich kleiner ist als im DPDA **16**/PEI-Komplex. Somit ergibt sich ein größerer Neigungswinkel von 55° für das Molekül im PAA-Komplex. Auch die Gesamtdicke des LB-Films ist mit 410 Å deutlich geringer. Für diesen LB-Film wird ebenfalls eine um 40 Å höhere Gesamtdicke ermittelt als die Multiplikation der Doppelschichtdicke mit den Tauchzyklen ergeben würde. Dieses beruht möglicherweise auf Defekten, die während des LB-Transfers verursacht werden werden (s. Kap. 6.2.1, S. 46).

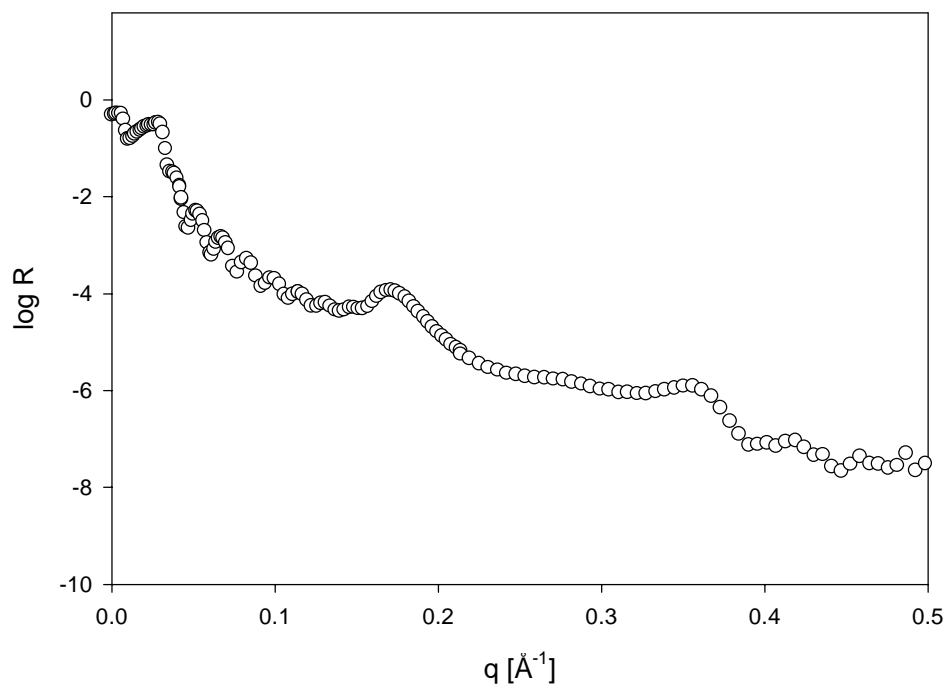


Abb. 18: Röntgenreflexionskurve des LB-Films des DPDA **16**/PAA-Komplexes (20°C; Polymerkonzentration 10<sup>-4</sup> mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m)

### 6.2.3 Atomic-Force-Mikroskopie

Aufnahmen mittels Atomic-Force-Mikroskopie<sup>9</sup> (AFM) geben Aufschlüsse über die Topographie der LB-Filme. Die Komplexierung des Amphiphils mit PEI führt zu einer homogeneren Struktur des LB-Films, als sie durch Komplexierung mit PAA erzielt wird. Der DPDA **16**/PEI-Film weist zwar auf mesoskopischer Ebene eine hohe Defektdichte auf (s. Abb. 19, links), allerdings sind die Höhenunterschiede sehr einheitlich bei etwa 50 Å (s. Abb. 20), was ungefähr der Doppelschichtdicke entspricht. Diese Defekte können während der ersten Tauchzyklen, wenn die Übertragung der Monoschicht auf das Substrat noch nicht so gut ist, entstehen und die nachfolgenden Schichten wachsen auf sie auf /84/. Die Defekte können aber auch durch das Ablösen der übertragenen Monoschicht und darauf folgende Faltung zu Multischichten hervorgerufen werden /84,85/.

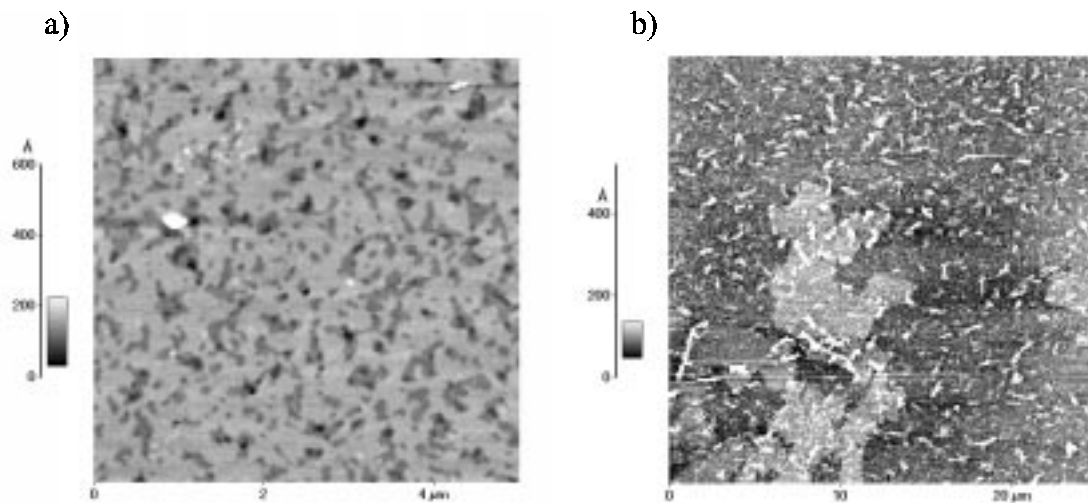


Abb. 19: AFM-Bilder der LB-Filme der Komplexe von a) DPDA **16**/PEI und b) DPDA **16**/PAA

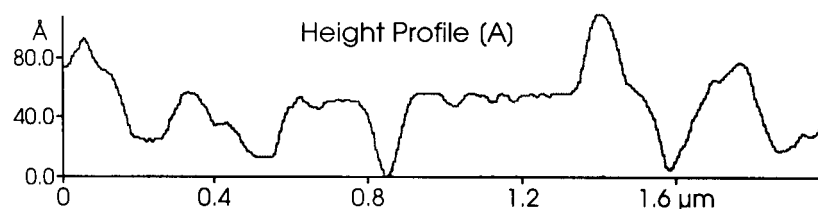


Abb. 20: Höhenprofil des LB-Films des Komplexes von DPDA **16**/PEI

AFM-Bilder des DPDA **16**/PAA-Komplexes zeigen dagegen starke Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur (s. Abb. 19, rechts), die auf die Ausbildung von Kristalliten zurückzu-

führen sein könnte. Eine nicht homogene Struktur mit Kristalliten auf der Oberfläche wurde auch von TACHIBANA für einen LB-Film einer aliphatischen diacetylenhaltigen Carbonsäure auf einer Subphase mit geringen Konzentrationen an PAA (0.01 mM) festgestellt /75/. Es wird auf das Vorliegen der 'freien' Carbonsäure, die nicht durch das PAA komplexiert ist, zurückgeführt. Zusätzlich treten in diesem LB-Film Bereiche von nicht einheitlicher Gestalt und unterschiedlicher Höhe auf. Aufgrund dieser unregelmäßigen Bereiche war es nicht möglich, für diesen LB-Film ebenfalls ein repräsentatives Höhenprofil zu erstellen /87/. Das Auftreten dieser unregelmäßigen Bereiche könnte auf ein Ablösen der übertragenen Monoschicht während des Transfers zurückzuführen sein /84,85/. MOMOSE konnte anhand von Simulationsrechnungen zeigen, daß kleine Defekte in LB-Filmen bei fortgesetzter Übertragung vergrößert werden und schließlich Inseln abgelöster und erneut übertragener (gefalteter) Schichten, getrennt durch diese Defekte, entstehen /85/. Weiterhin wird unter der Voraussetzung, daß langkettige Fettsäuren eher kristalline Domänen ausbilden, davon ausgegangen, daß das Ablösen der bereits übertragenen Monoschicht an den Grenzen dieser Domänen erfolgt /85/. Damit würden die Inseln in der gleichen Größenordnung wie die Domänen entstehen. Solch eine Faltung der Multischichten zu Inseln könnte die nicht einheitliche Topographie des LB-Films aus DPDA **16**/PAA mit seinen sehr unterschiedlichen Höhen erklären. Die im Vergleich zum PEI-Komplex weitaus ausgeprägtere Faltung mit der daraus resultierenden unregelmäßigen Struktur (Inseln) könnte auf den rigideren Domänen der DPDA **16**/PAA-Monoschicht beruhen. Aufgrund der Rigidität könnte beim Transfer eher ein Ablösen im Bereich der Domänengrenzen erfolgen, während die Monoschicht des DPDA **16**/PEI-Komplexes durch die verzweigte Struktur des PEI etwas fluidier ist und Defekte leichter ausgleichen könnte.

#### **6.2.4 Polarisierter UV/Vis-Spektroskopie**

Die Untersuchung der LB-Filme mittels polarisierter UV/Vis-Spektroskopie in Transmission soll Aussagen über die Orientierung der Chromophore innerhalb der Substratebene ermöglichen. Zu diesem Zweck wird der Meßstrahl mittels eines Polarisators linear polarisiert. Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgt in 5°-Schritten bei einer Polarisatorstellung von 0° bis 180° zur Tauchrichtung.

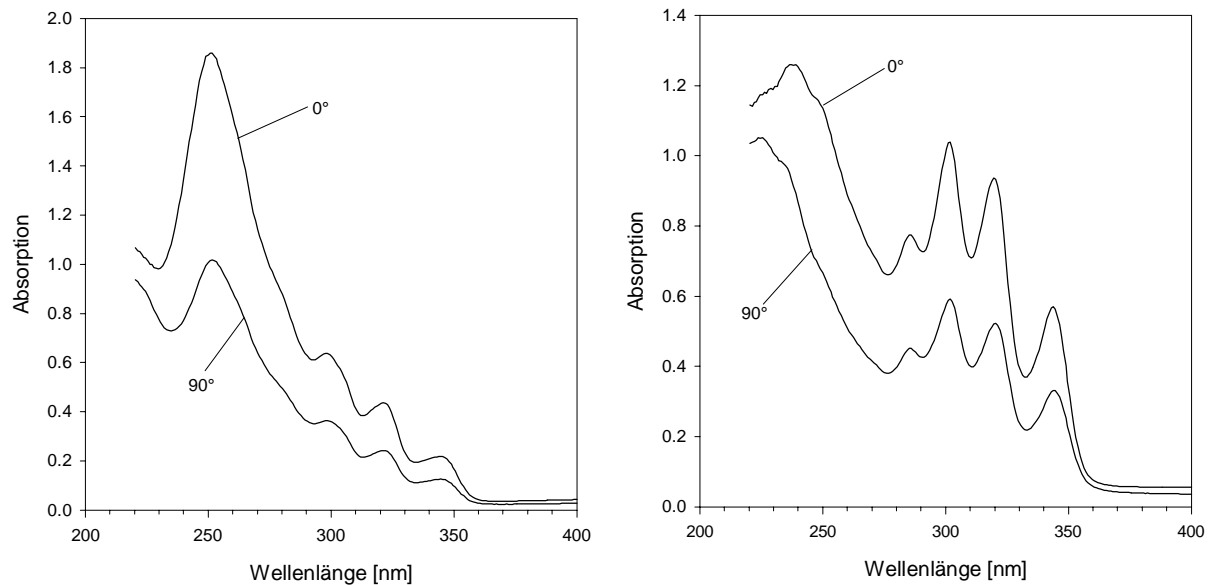


Abb. 21: Polarisierte UV/Vis-Spektren der LB-Filme aus den Komplexen von DPDA **16**/PEI (linke Ansicht) und DPDA **16**/PAA (rechte Ansicht) (Polymerkonzentration  $10^4$  mol/L; Übertragung: 20 Dips; 15 mN/m)

Das unterschiedliche Ausmaß der Absorption in Abhängigkeit von der Polarisatorstellung kann anhand der UV/Vis-Spektren mit einer Auftragung der Wellenlänge gegen die Absorption für die beiden Grenzfälle  $0^\circ$  und  $90^\circ$  gezeigt werden (s. Abb. 21). Die UV/Vis-Spektren ergeben eine signifikante optische Anisotropie für die  $\pi$ - $\pi^*$ - als auch die  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Bande. Diese Anisotropie wird durch die beim Transferprozeß auftretenden Scherkräfte hervorgerufen. Durch diese bei der Herstellung des LB-Films wirkenden Kräfte haben die Chromophore eine bevorzugte Orientierung in Tauchrichtung, wie es auch für andere Systeme beobachtet wird /66/.

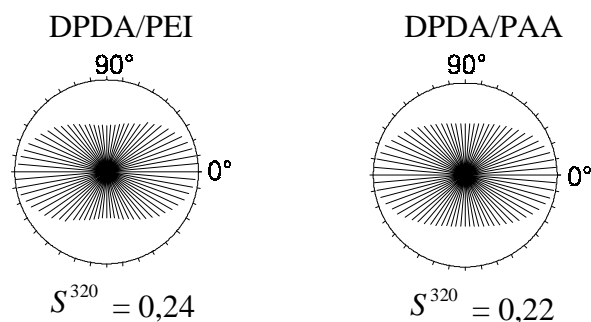


Abb. 22: Polarogramme der LB-Filme der Komplexe von DPDA **16**/PEI (linke Ansicht) und DPDA **16**/PAA (rechte Ansicht) bei 320 nm

Sehr anschaulich läßt sich die Orientierung anhand einer Auftragung der Absorption bei einer Wellenlänge (hier für das Absorptionsmaximum des DPDA **16** in Lösung:  $\lambda = 320$  nm) für die

verschiedenen Polarisatorstellungen in einem sogenannten Polarogramm darstellen. Dazu erfolgt eine Auftragung der Absorption als Länge des Vektors gegen den Winkel des Meßstrahls in Polarkoordinatendarstellung (s. Abb. 22, S. 51). Für die LB-Filme beider Komplexe ist die Absorption bei einer Polarisatorstellung von  $0^\circ$  größer als bei  $90^\circ$ .

Ein Kriterium für das Ausmaß der Orientierung der Chromophore in der Substratebene ist der Ordnungsparameter  $S^\lambda$ . Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer Gleichung zur Bestimmung des Ordnungsparameters in flüssigkristallinen Systemen /88/:

$$S^\lambda = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit  $A_{\parallel}$  = Absorption bei  $\lambda$  parallel zur Tauchrichtung  
 $A_{\perp}$  = Absorption bei  $\lambda$  senkrecht zur Tauchrichtung

Der Wert des Ordnungsparameters ist mit 0,24 für den mit PEI stabilisierten LB-Film geringfügig größer als mit 0,22 für den DPDA 16/PAA- Komplex (s. Abb. 22, S. 51).

### 6.2.5 Schlußfolgerung

Bei dem LB-Transfer bleibt die hochgeordnete Monoschichtstruktur des DPDA 16/PEI-Komplexes erhalten, wie anhand der UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden kann. Dahingegen erfolgt während des Transfers der Monoschicht des Komplexes von DPDA 16/PAA eine Umordnung, die möglicherweise durch die rigidere Struktur der Domänen in der Monoschicht hervorgerufen wird. Dieser LB-Film weist im Gegensatz zu dem des DPDA 16/PEI-Komplexes eine veränderte Ordnung auf, wie aus den Röntgenreflexionsmessungen und AFM-Aufnahmen zu erkennen ist. Die Werte der Röntgenreflexionsmessungen stehen im Einklang mit den Resultaten der UV/Vis-Spektroskopie und erlauben, einen Strukturvorschlag mit geneigter Anordnung der Moleküle im LB-Film zu machen. Anhand der polarisierten UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die LB-Filme optisch anisotrop sind und die Chromophore eine Vorzugsorientierung in Tauchrichtung besitzen.

### 6.3 Bestrahlungsexperimente

Bestrahlungsexperimente wurden an den charakterisierten LB-Filmen der Komplexe von DPDA 16/PEI und DPDA 16/PAA durchgeführt. Diese Experimente sollen über das Verhalten des Chromophoren Diphenyldiacetylen bei polarisierter Bestrahlung Aufschluß geben. Die Bestrahlung erfolgt mit einer Quecksilberdampfampe. Durch Einsatz eines Polarisators sowie eines Filters wird linear polarisiertes Licht der Wellenlänge  $\lambda = 360 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$  erzeugt. Die Bestrahlungsintensität beträgt  $280 \text{ W/cm}^2$ . Um gegebenenfalls Änderungen in der Vorzugsorientierung der Chromophore im LB-Film bei polarisierter Bestrahlung hervorrufen zu können, beträgt der Winkel zwischen Polarisations Ebene des Bestrahlungslichts und der Tauchrichtung  $45^\circ$ . Die Bestrahlungsexperimente erfolgen in einer mit Argon gespülten Kammer, um die Anwesenheit von Luftsauerstoff und eine Photooxidation zu vermeiden.

#### 6.3.1 UV/Vis-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

##### UV/Vis-Spektroskopie in Transmission

Die bei polarisierter Bestrahlung auftretenden Veränderungen in den LB-Filmen wurden durch UV/Vis-Spektroskopie in Transmission verfolgt. Über die winkelabhängig aufgenommenen Spektren lassen sich Aussagen über die Änderungen der Vorzugsorientierung der Chromophore treffen.

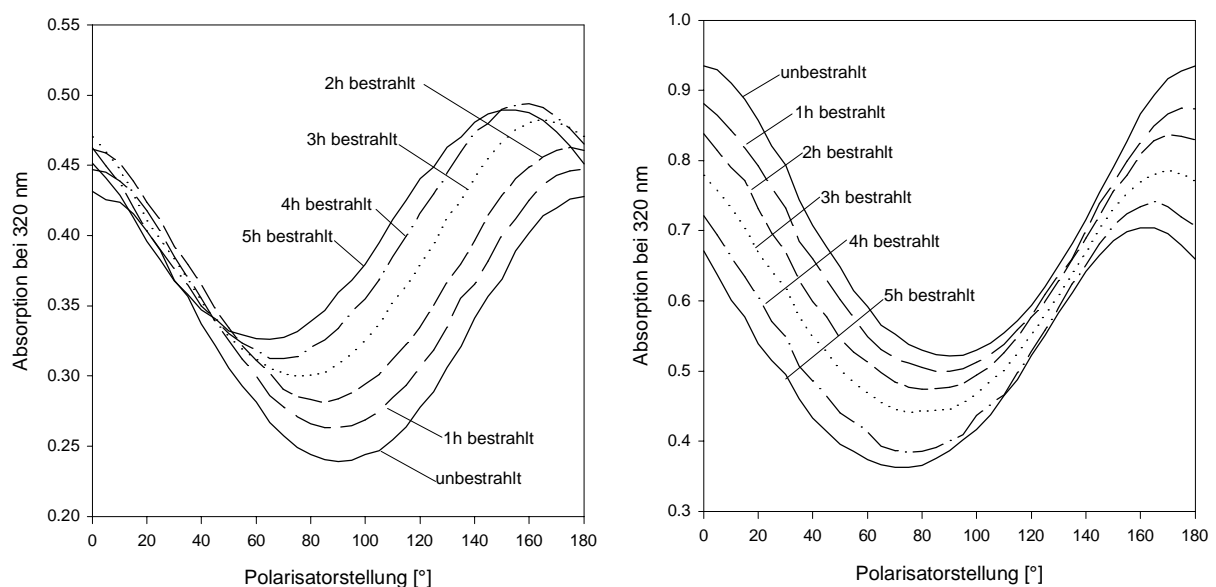


Abb. 23: Absorption der LB-Filme der Komplexe von DPDA 16/PEI (linke Ansicht) und DPDA 16/PAA (rechte Ansicht) bei 320 nm als Funktion des Winkels zwischen Polarisator und Tauchrichtung für verschiedene Bestrahlungszeiten (polarisierte Bestrahlung bei  $360 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$  in  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)



In Abb. 23 (S. 53) ist die Absorption der LB-Filme beider Komplexe bei 320 nm ( $\pi$ - $\pi^*$ -Bande) als Funktion der Polarisatorstellung für verschiedene Bestrahlungszeiten dargestellt. Die Kurven für beide unbestrahlten Filme weisen ihr Maximum bei  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  auf, was, wie bereits oben ausgeführt, eine bevorzugte Orientierung der Chromophore in Tauchrichtung bedeutet. Durch die polarisierte Bestrahlung ändert sich die optische Anisotropie dieser LB-Filme. Besonders für den DPDA **16**/PEI-Komplex ist eine deutliche winkelabhängige Zunahme der Absorption bei 320 nm zu beobachten. Die maximale Absorption verschiebt sich von einer zur Tauchrichtung parallelen Ausrichtung um ca.  $20^\circ$  (s. Abb. 23, links, S. 53). Dieses könnte als Ergebnis einer Reorientierung der Chromophore innerhalb der Substratebene (in-plane-Reorientierung) gedeutet werden (s. Kap. 5.3.1, S. 30).

Die Änderung der optischen Anisotropie wird jedoch von signifikanten Veränderungen im UV/Vis-Spektrum begleitet. Es kommt zu einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse beider Absorptionsbanden und die Gesamtabsorption nimmt insbesondere für die  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Bande deutlich ab (s. Abb. 24). Dieser Effekt ist in dem höher geordneten LB-Film des Komplexes von DPDA **16** und PEI stärker ausgeprägt als mit PAA im Komplex.

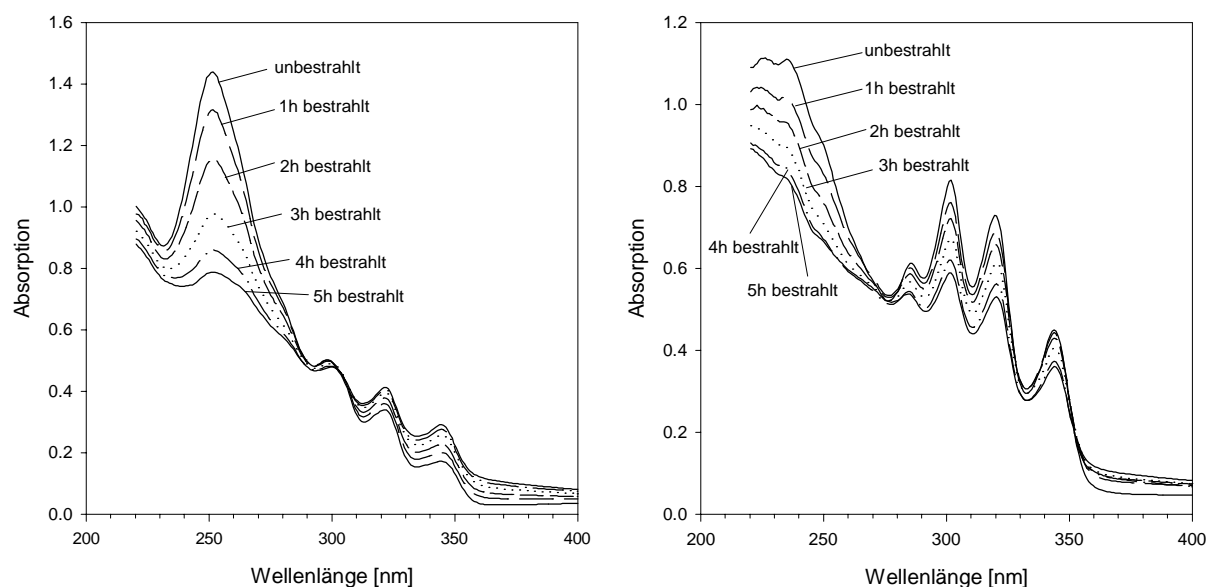


Abb. 24: Vergleich der nach unterschiedlich langer Bestrahlungszeit aufgenommenen UV/Vis-Spektren der LB-Filme der Komplexe von DPDA **16**/PEI (linke Ansicht) und DPDA **16**/PAA (rechte Ansicht) (Übertragung: 20 Dips;  $20^\circ\text{C}$ ; 15 mN/m; Bestrahlung: Filter UG1 ( $\lambda = 360$  nm); Polarisationssebene des Bestrahlungslichts =  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

Bei Lagerung der bestrahlten LB-Filme bis zu einem Monat treten in den UV/Vis-Spektren nur sehr geringfügige Veränderungen auf, so daß davon ausgegangen werden kann, daß durch Bestrahlung ein stabiler Zustand erreicht wird. In Abb. 25 wird das UV/Vis-Spektrum eines 5h bestrahlten LB-Films nach einem Monat Lagerung im Dunkeln unter Umgebungsatmosphäre exemplarisch für den DPDA **16**/PEI-Komplex gezeigt. Nach einem Monat Lagerung ist eine geringe Zunahme der  $\pi'$ - $\pi'^*$ -Absorptionsbande bei gleichzeitiger leichter Abnahme der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbande zu verzeichnen. Dieses läßt auf geringfügig verstärkte  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen beider  $\pi$ -Systeme schließen, die durch einen möglicherweise im Verlauf der Lagerung erfolgenden Umordnungsprozeß hervorgerufen werden.

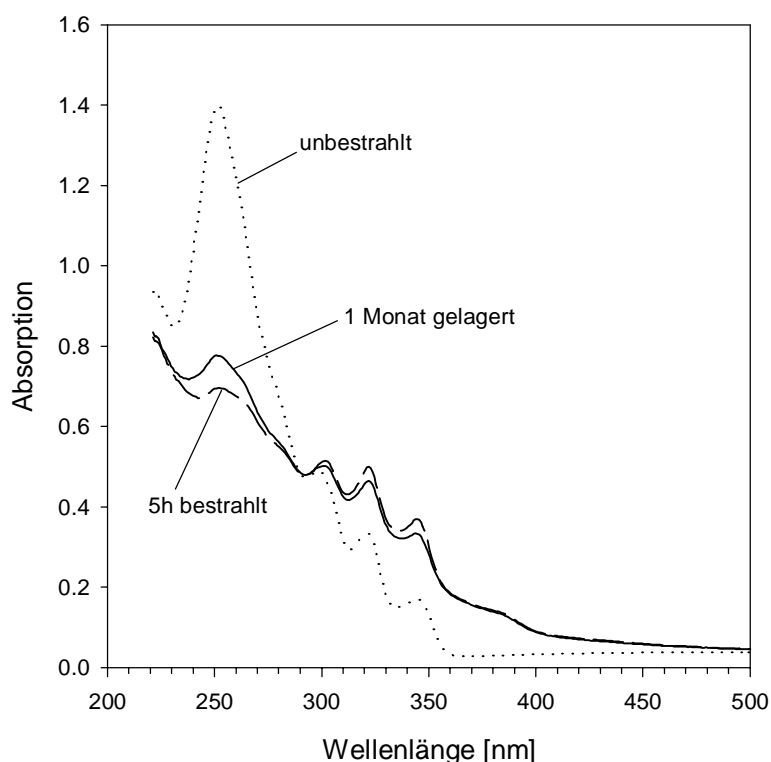


Abb. 25: UV/Vis-Spektrum eines LB-Films des Komplexes DPDA **16**/PEI nach 5h Bestrahlung und anschließender Lagerung für einen Monat (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 20 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

### UV/Vis-Spektroskopie in Reflektion

Die beobachtete Abnahme der Gesamtabsorption steht nicht im Einklang mit einem Reorientierungsmechanismus, es sei denn, daß neben der in-plane- auch eine out-of-plane-Reorientierung der Chromophore in Betracht gezogen wird. Bei einer out-of-plane-Reorientierung

richten sich die Chromophore aus der Substratebene auf und sind dann im Extremfall senkrecht zur Substratoberfläche orientiert (s. Kap. 5.3.1, S. 30). Chromophore, die sich out-of-plane reorientieren, können nicht im Transmissions-UV/Vis-Spektrum nachgewiesen werden, da sich dann ihr elektrischer Vektor (vorausgesetzt er ist entlang der Moleküllängsachse orientiert) ebenfalls senkrecht zur Substratoberfläche befindet. Um eine mögliche out-of-plane-Reorientierung der diphenyldiacetylenhaltigen Chromophore in den LB-Filmen der Komplexe nachweisen zu können, wurden UV/Vis-Spektren in Reflektion (s. Kap. 5.3.1, S. 31) mit zwei unterschiedlichen Winkeln für das eingestrahle p-polarisierte Licht aufgenommen.

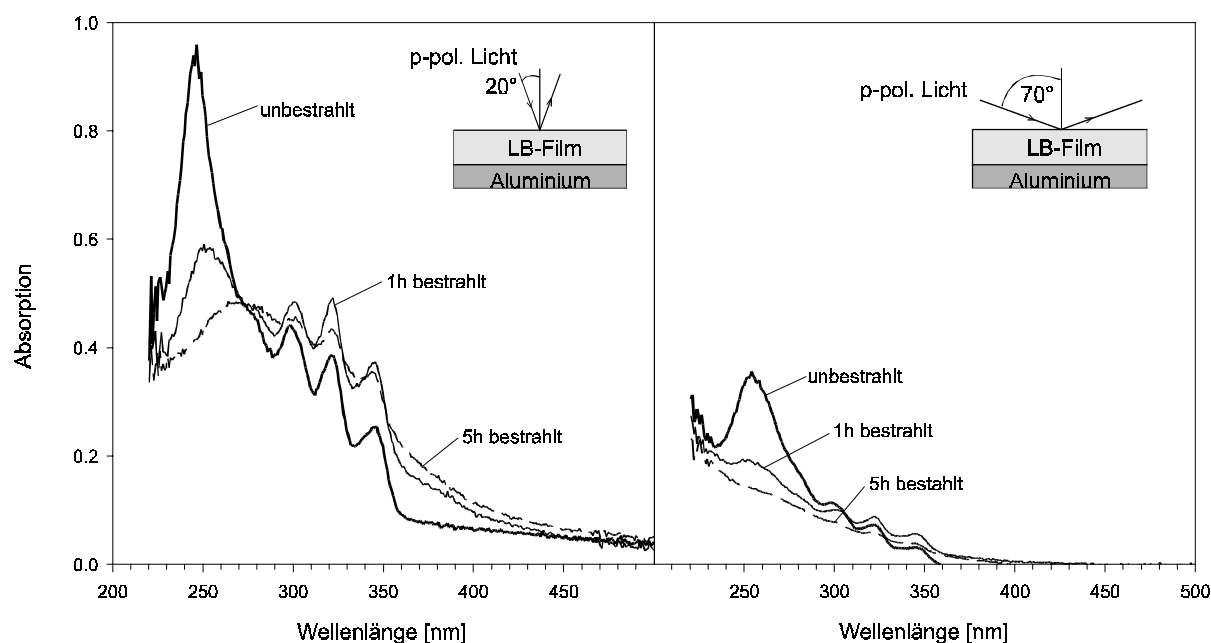


Abb. 26: Absorptionsspektren des reflektierten Lichtes eines LB-Films des erzeugten Komplexes aus DPDA **16** und PEI mit einem Einfallswinkel von  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen (links) und mit streifendem Einfall ( $70^\circ$ , rechts) (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

Beträgt der Winkel des eingestrahnten p-polarisierten Lichtes  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen, so ist der elektrische Vektor des Lichtes annähernd parallel zu dem Übergangsdipolmoment der in der Ebene angeordneten Chromophore. Die bei diesem Winkel erhaltenen Ergebnisse sind denen aus der UV/Vis-Spektroskopie in Transmission vergleichbar. Erfolgt der Einfall des p-polarisierten Lichtes streifend mit einem Winkel von z.B.  $70^\circ$  zur Oberflächennormalen, so ist das Experiment mit der etablierten Grazing-Incidence-Reflection (GIR)-FTIR-Spektroskopie (s. Kap. 5.3.2, S. 32) vergleichbar. Hierbei sind der elektrische Vektor des einfallenden Meßstrahls und das Übergangsdipolmoment der out-of-plane orientierten Chromophore an-

nähernd parallel zueinander ausgerichtet. Sollte neben einer in-plane- auch eine out-of-plane-Reorientierung der Chromophore auftreten, ist zu erwarten, daß zwar die Absorption in dem bei  $20^\circ$  aufgenommenem Spektrum abnimmt, aber gleichzeitig im Fall des Einfallswinkels von  $70^\circ$  die Absorption über die Bestrahlungszeit zunimmt. Entgegen dieser Erwartung ist in beiden Fällen nur eine Abnahme der Absorption für beide  $\pi$ -Banden, wie in Abb. 26 (S. 56) für den DPDA **16**/PEI-Komplex gezeigt, zu beobachten.

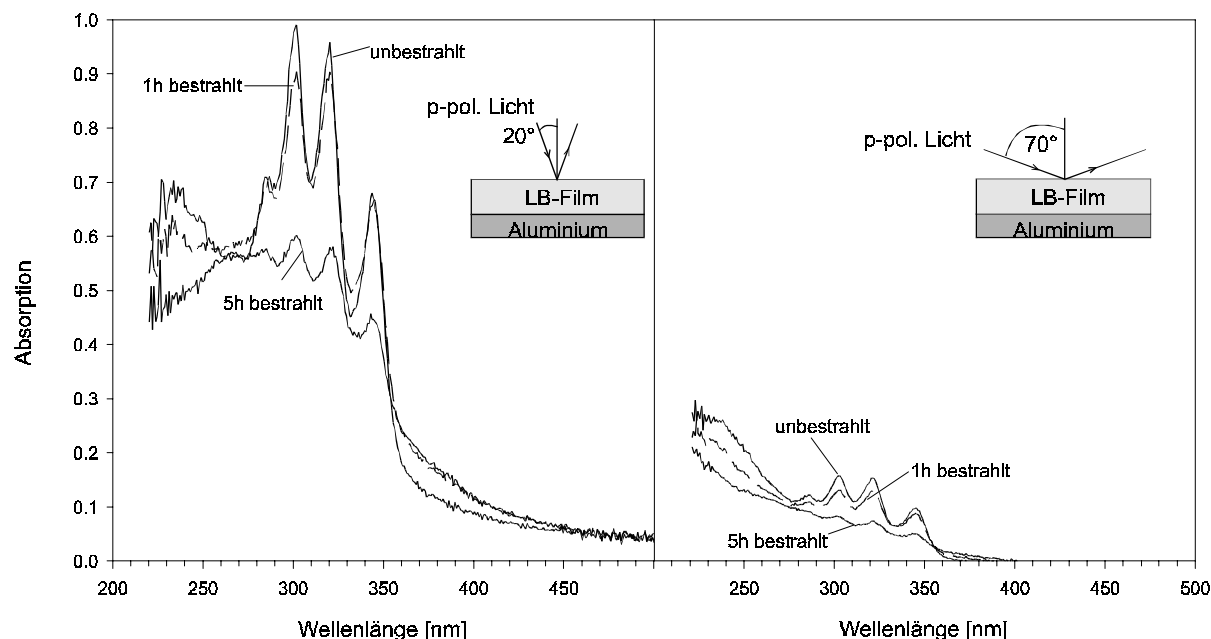


Abb. 27: Absorptionsspektren des reflektierten Lichtes eines LB-Films des Komplexes aus DPDA **16** und PAA mit einem Einfallswinkel von  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen (links) und mit streifendem Einfall ( $70^\circ$ , rechts) (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

Das bei einem Einfallswinkel von  $20^\circ$  (s.o.) aufgenommene UV/Vis-Spektrum des LB-Films aus DPDA **16** und PAA (s. Abb. 27, links) weist im unbestrahlten Zustand ein im Vergleich zu dem LB-Film des DPDA **16**/PEI-Komplexes (s. Abb. 26, links, S. 56) ein verändertes Verhältnis beider Absorptionsbanden auf. Die Absorptionsbande für das  $\pi$ -System ist weitaus intensiver als für das  $\pi'$ -System. Damit ähnelt dieses UV/Vis-Spektrum eher dem der Amphiphilösung (s. Abb. 12, S. 41), so daß auf geringe  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen in diesem LB-Film geschlossen werden kann. Die geringeren  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen könnten möglicherweise durch eine schlechtere Übertragung der Monoschicht des DPDA **16**/PAA-Komplexes auf das hydrophobisierte Aluminiumsubstrat hervorgerufen worden sein. Auch bei streifendem Einfall

(s. Abb. 27, rechts) sind im Vergleich zu dem DPDA **16**/PEI-Komplex nur geringe  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen zu beobachten.

Über den Bestrahlungszeitraum von 5h nimmt die Absorption des DPDA **16**/PAA-Films genauso wie im DPDA **16**/PEI-Film für beide Einfallswinkel ab (s. Abb. 27). Somit kann eine out-of-plane Reorientierung der Chromophore in beiden LB-Filmen ausgeschlossen werden. Es müssen vielmehr andere Ursachen für die beobachtete Abnahme der Gesamtabsorption bei gleichzeitiger Änderung der optischen Anisotropie in Betracht gezogen werden.

### 6.3.2 FTIR-Spektroskopie an bestrahlten LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

#### Grazing-Incidence-Reflection FTIR-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit, out-of-plane reorientierte Chromophore zu erfassen, stellt die GIR-FTIR-Spektroskopie dar (s. Kap. 5.3.2, S. 32). Durch den sehr hohen Winkel von  $85^\circ$  für den einfallenden IR-Strahl werden in der GIR-FTIR-Spektroskopie nur solche Schwingungen detektiert, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente senkrecht zur Substratoberfläche haben.

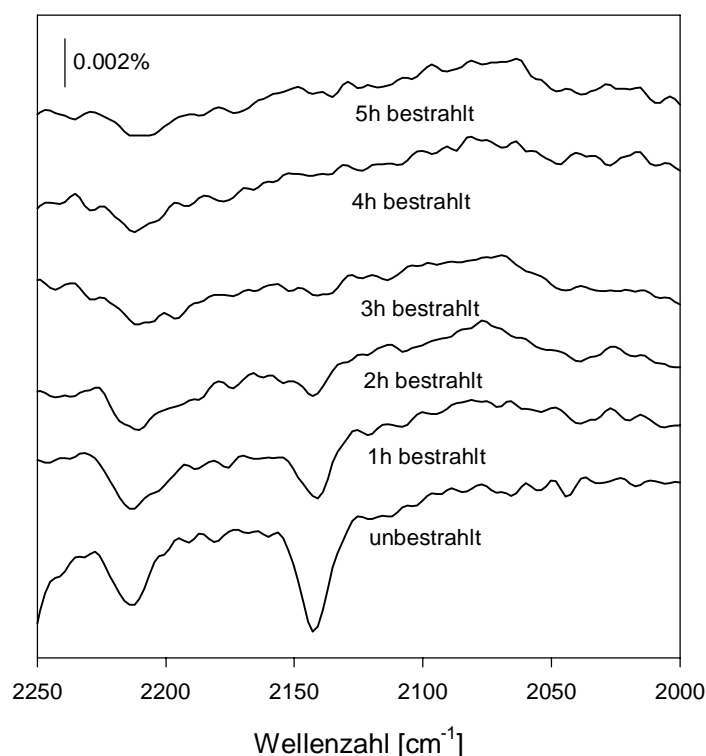


Abb. 28: GIR-FTIR-Spektrum im Bereich der  $C\equiv C$ -Schwingungsbande für einen bestrahlten LB-Film des Komplexes aus DPDA **16**/PEI (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

Im Falle des Chromophoren Diphenyldiacetylen bietet sich die  $C\equiv C$ -Schwingungsbande zur Detektion der Molekülorientierung an. Sie zeichnet sich u.a. durch ihre im IR-Spektrum isolierte Lage zwischen  $2100\text{ cm}^{-1}$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$  aus. Sollte es zu einer out-of-plane-Reorientierung der Chromophore kommen, müßte die Intensität der  $C\equiv C$ -Schwingungsbande über den Bestrahlungszeitraum zunehmen. In Abb. 28 ist das GIR-FTIR-Spektrum exemplarisch für den DPDA **16**/PEI-Komplex im relevanten Spektralbereich dargestellt. Für diesen, wie auch den DPDA **16**/PAA-Komplex, wird jedoch eine Abnahme der Bandenintensität beobachtet, die soweit geht, daß die  $C\equiv C$ -Schwingungsbanden nach 3h Bestrahlung nicht mehr im Spektrum detektierbar sind.

Damit kann auch anhand des GIR-Experiments eine out-of-plane-Reorientierung der Chromophore ausgeschlossen werden. Die Aussage steht im Einklang mit den Resultaten der UV/Vis-Spektroskopie in Reflektion. Dieses Ergebnis legt sogar den Schluß nahe, daß die Chromophore im Verlaufe der Zeit durch die Bestrahlung zerstört werden.

### **FTIR-Spektroskopie in Transmission**

Sollte es zu einer Zerstörung des Chromophoren bei polarisierter Bestrahlung kommen, sollten Verbindungen entstehen, die dann in dem LB-Film enthalten sind. Um Hinweise auf mögliche Reaktionsprodukte zu erhalten, werden FTIR-spektroskopische Untersuchungen in Transmission durchgeführt. Die bei der Zerstörung des Chromophoren entstehenden Produkte lassen sich aber nicht im FTIR-Spektrum identifizieren, da der relevante Spektralbereich von  $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  durch Schwingungsbanden des Wassers überlagert ist (s. Abb. 29, S. 60). Wasser wird beim Transfer der Monoschichten in den LB-Film eingeschlossen. Die Problematik des in den LB-Filmen eingelagerten Wassers läßt sich auch nicht vollständig durch einwöchiges Trocknen der LB-Filme im Exsikkator über  $P_2O_5$ , sowie Bestrahlung und Aufnahme der FTIR-Spektren in Gegenwart von  $P_2O_5$  umgehen. Die Experimente zeigen jedoch, daß die LB-Filme erhebliche Mengen an Wasser enthalten und daß die getrockneten Filme sehr hygroskopisch sind.

Auffällig in den FTIR-Spektren beider LB-Filme (s. Abb. 29, S. 60) ist die Abnahme der Carbonylschwingungsbande der Säurekopfgruppe bei  $1698\text{ cm}^{-1}$  bei polarisierter Bestrahlung. Die Säuregruppe könnte möglicherweise mit den Aminogruppen des Polyelektrolyten Amide ausbilden. Für diese Annahme würde zumindest im Falle des DPDA **16**/PEI-Komplexes (s. Abb. 29, links, S. 60) die Zunahme der Bande bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  und die Entstehung einer Bande bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  nach 5h Bestrahlung sprechen. Die Bande bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  genauso wie die

bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  entstandene Bande entsprechen der Lage von Doppelbindungsvalenzschwingungen und (N-H)-Spreizschwingungen /89/. Sie können Amidene, aber auch Dienene und Triene sowie zu Stickstoff oder Sauerstoff benachbarten C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden. Diese zu einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom benachbarten C=C-Doppelbindungen könnten in dem vorliegenden Fall durch Addition von Wassermolekülen oder auch Aminogruppen an die Dreifachbindung des Chromophoren entstehen (S. Kap. 6.3.5, S. 65).

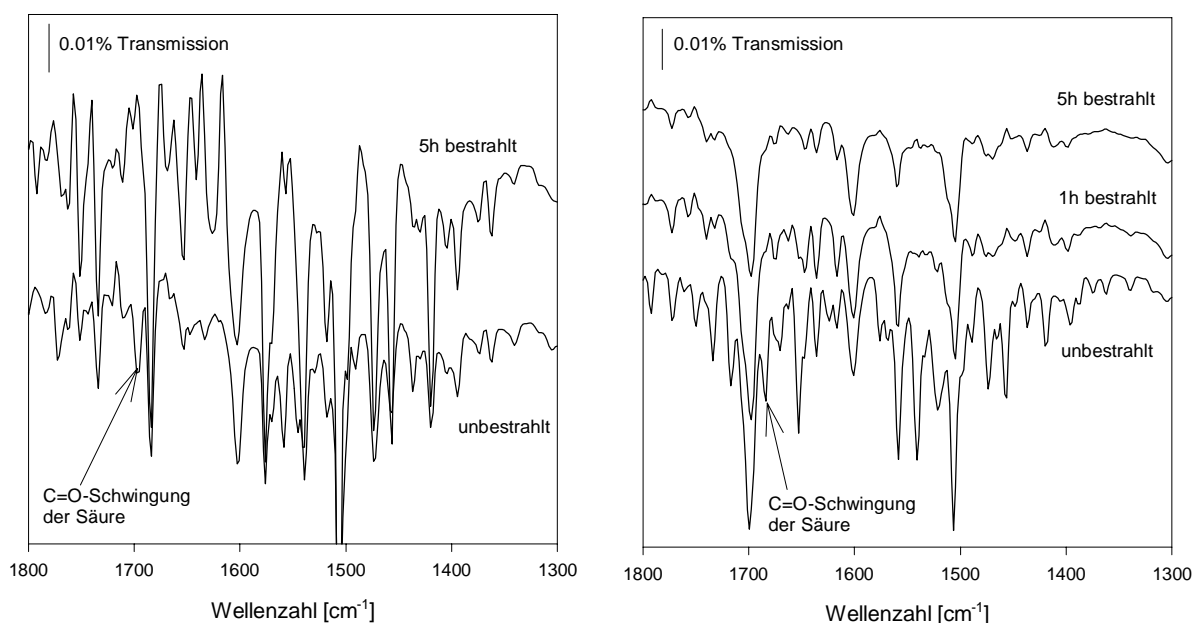


Abb. 29: FTIR-Spektren in Transmission der LB-Filme der erzeugten Komplexe von DPDA **16**/PEI (links) und DPDA**16**/PAA (rechts) (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 30 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360\text{ nm}$ ;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung; Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

Im Falle des DPDA **16**/PAA-Komplexes (s. Abb. 29, rechts) ist neben der Abnahme der Carbonylschwingungsbande der Carbonsäure auch eine Abnahme der  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingungsbande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. In dem FTIR-Spektrum ist aber keine Ausbildung einer Absorptionsbande eines Amids zu erkennen.

### 6.3.3 Ablöseversuche bestrahlter LANGMUIR-BLODGETT-Filme

Das Ausmaß der Photoreaktion kann in Experimenten abgeschätzt werden, in denen die bestrahlten LB-Filme mit Chloroform von den Substraten abgelöst werden. UV/Vis-spektroskopische Messungen ergeben, daß das Spektrum der abgelösten Filme in  $\text{CHCl}_3$  die

gleiche Gestalt wie das Spektrum des Chromophoren in Lösung hat. Die Lage der Absorptionsbanden ist identisch, wie in Abb. 30 (S. 61) zu erkennen ist.

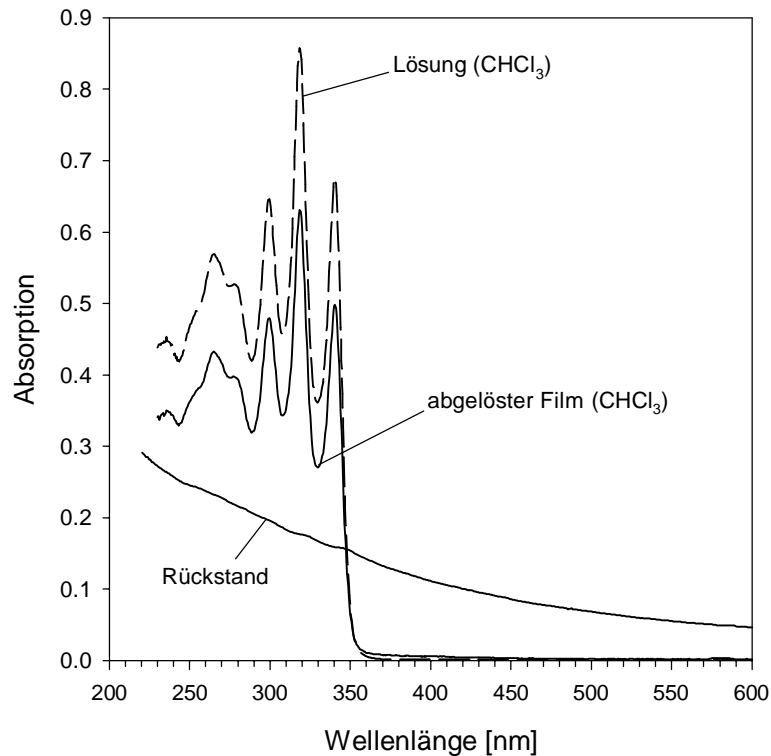


Abb. 30: UV-Vis-Spektren eines abgelösten LB-Films exemplarisch für den Komplex DPDA **16**/PEI (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 20 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

Die quantitative Analyse der erhaltenen Lösungen mittels UV/Vis-Spektroskopie ergibt, daß selbst nach 5h Bestrahlung mehr als 80% der Chromophore beider Polyelektrolytkomplexe intakt und weniger als 20% Reaktionen eingegangen sind (s. Abb. 31, S. 62). Diese Resultate widerlegen eindeutig, daß eine vollständige Zerstörung der Chromophore erfolgt. Jedoch bleibt nach dem Ablösen der LB-Filme in beiden Fällen ein streuender Rückstand auf dem Quarzplättchen (s. Abb. 30). Hierbei kann es sich um in Chloroform unlösliches PEI bzw. PAA oder aber um nicht näher identifizierte Reaktionsprodukte handeln (s. Kap.6.3.7, S. 69).

Bei der quantitativen Bestimmung des Chromophorengehalts in Lösungen, die nach Ablösen der bestrahlten Filme erhalten wurden, ist für den DPDA **16**/PEI-Komplex (s. Abb. 31, links, S. 62) eine in den Fehlergrenzen kontinuierliche Abnahme der detektierten Chromophore mit zunehmender Bestrahlungszeit zu beobachten. Auch für den DPDA **16**/PAA-Komplex ist eine Abnahme der detektierten Chromophore über den Bestrahlungszeitraum zu verfolgen. Anhand der Übertragungsraten kann die im unbestrahlten LB-Film enthaltene Gesamtmenge des Chromophoren ermittelt werden. Aufgrund der Absorptionsintensität kann auf die in der



Lösung des abgelösten LB-Filmes vorliegende Chromophormenge geschlossen werden. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen unterstützt diese Untersuchung zumindest im Falle des DPDA **16**/PEI-Komplexes die Annahme, daß der Chromophor im Verlaufe der Bestrahlung teilweise zerstört wird.

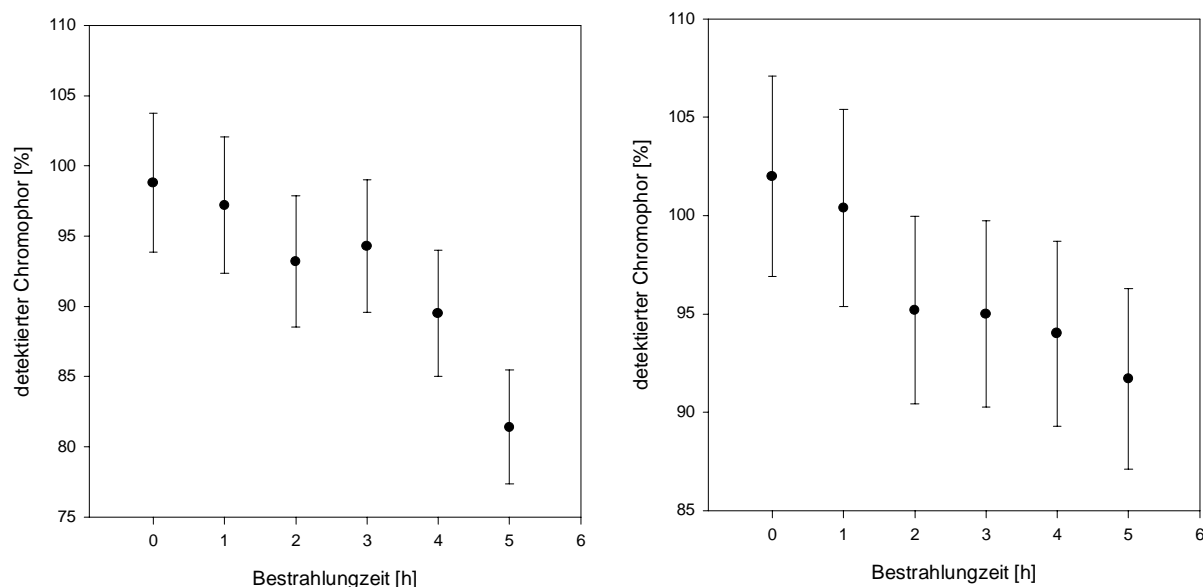


Abb. 31: Quantitative Bestimmung der Chromophore in abgelösten bestrahlten LB-Filmen der Komplexe aus DPDA **16** und PEI (links) und PAA (rechts) (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 20 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

### 6.3.4 Stearinsäure/PEI-Komplex

Um das Verhalten des Polyelektrolyten unter Bestrahlung zu klären, wurden Blindversuche mit Stearinsäure durchgeführt. Stearinsäure bildet ebenfalls mit PEI oder PAA stabile Monoschichten aus, die sich zu LB-Filmen übertragen lassen. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen eines unbestrahlten und eines 4h bestrahlten LB-Filmes des Stearinsäure/PEI-Komplexes ergeben keine Änderungen in dem Absorptionsverhalten und auch das Quarzplättchen weist nach dem Ablösen des Filmes keinen streuenden Rückstand auf. Ebenso wenig zeigen die GIR-Spektren Veränderungen der Banden über den Bestrahlungszeitraum (s. Abb. 32, S. 63). Damit kann ausgeschlossen werden, daß allein der Polyelektrolyt während der Bestrahlung Veränderungen seiner chemischen Natur unterliegt und die beobachteten Absorptionsänderungen der Chromophor/Polyelektrolyt-Komplexe hervorruft.

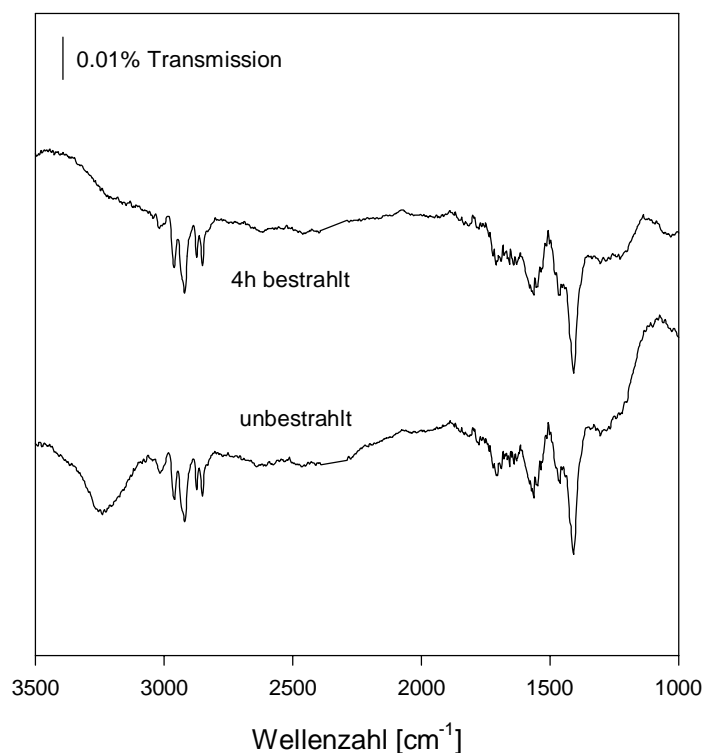


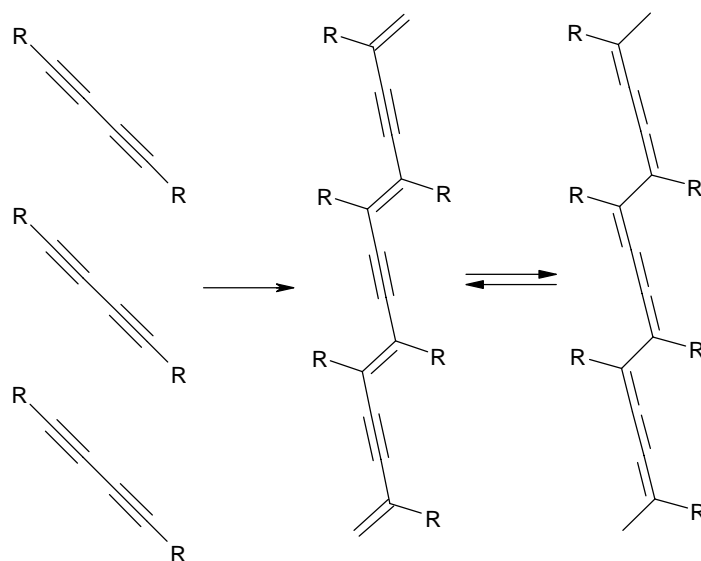
Abb. 32: GIR-FTIR-Spektrum eines LB-Films des Stearinsäure/PEI-Komplexes (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 9 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

### 6.3.5 Photoreaktionen von Diphenyldiacetylen

Als weitere Möglichkeiten, die zur Abnahme der Gesamtabsorption führen, kommen eine photochemische Polymerisation, aber auch eine Photoselektion mit anschließender Oxidation bzw. Zerstörung des Chromophoren in Frage. WEGNER entdeckte, daß konjugierte Diacetylene im Kristall thermisch aber auch photochemisch polymerisieren können (s. Schema 14, S. 64) /90,91/. Diese topochemische Polymerisation unterliegt strikten Anforderungen an die Kristallgeometrie. Der Abstand der Moleküle zueinander muß ungefähr  $5 \text{ \AA}$  betragen und die Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte muß einen Winkel von etwa  $40^\circ$  zur Translationsachse einschließen /91/.

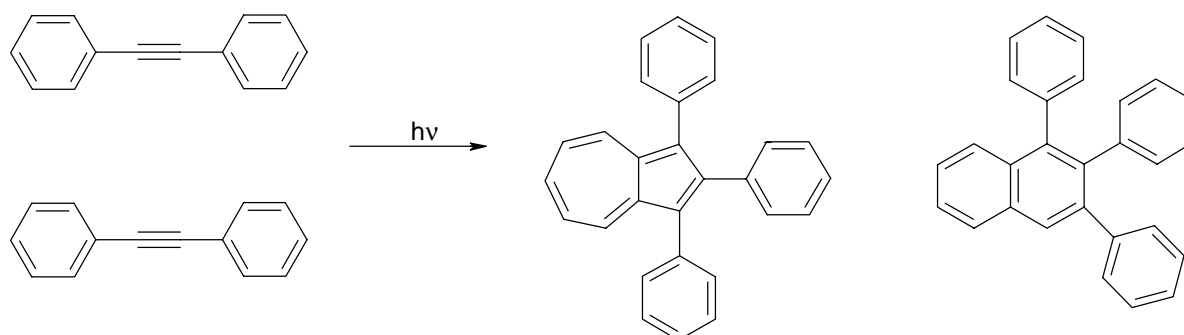
Wird der LB-Film als ein zweidimensionaler Kristall betrachtet, erscheint es denkbar, daß die Chromophore bei Bestrahlung einer topochemischen Polymerisation unterliegen. Diese Photopolymerisation ist für aliphatische Diacetylene in der Monoschicht aber auch in LB-Filmen gut untersucht /92-94/. Eine topochemische Polymerisation des in dieser Arbeit untersuchten Chromophoren im LB-Film kann jedoch ausgeschlossen werden, da keine für Polyacetylene charakteristische Absorptionsbande in den UV/Vis-Spektren im Bereich von 480-650 nm

auftritt /91/. Zudem wurde von WEGNER bereits gefunden, daß sich p-substituierte Diphenyldiacetylene zumindest im Kristall nicht topochemisch polymerisieren lassen /91,95/.



Schema 14: Schematische Darstellung der topochemischen Diacetylenpolymerisation nach WEGNER /90/

Hinweise auf eine Dimerisierung des Diphenyl-**di**-acetylen, wie sie für Diphenylacetylene bekannt ist, wurden ebensowenig gefunden. Diphenylacetylene dimerisieren bei Bestrahlung unter Ausbildung von Azulen- und Naphthalenderivaten (s. Schema 15) /96,97/. Hierauf beruht die Abnahme der Absorption und auch der Änderung der optischen Anisotropie in dünnen Filmen eines Polymeren mit Diphenylacetylen in der Seitenkette bei polarisierter Bestrahlung, wie sie von OBI untersucht wurde /97/.



Schema 15: Schematische Darstellung der Dimerisierung von Diphenylacetylen

Bei Bestrahlung des Chromophoren DPDA **16** in Chloroform kommt es ebensowenig zur Ausbildung einer neuen Absorptionsbande, die auf eine Polymerisation des Moleküls bei Be-

strahlung hindeuten würde. Einen Hinweis auf mögliche Photoreaktionen liefert aber der Befund, daß sich das UV/Vis-Spektrum einer Lösung des Amphiphils DPDA **16** in Methanol unter Bestrahlung verändert (s. Abb. 33).

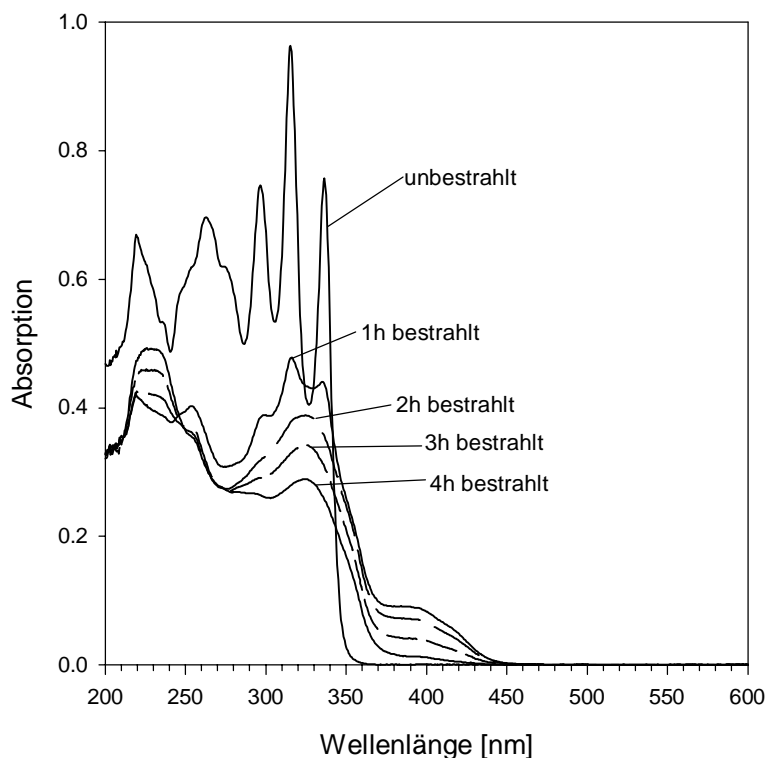
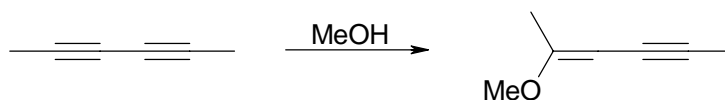


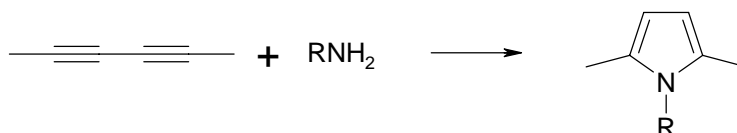
Abb. 33: UV/Vis-Spektrum einer bestrahlten Lösung von DPDA **16** in Methanol

Die Absorptionsbande des  $\pi'$ -Systems verschwindet über den Bestrahlungszeitraum und auch die Bande des  $\pi$ -Systems nimmt eine andere Gestalt an. Zusätzlich tritt eine neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei 395 nm auf. Für das Auftreten der neuen Bande könnte eine Addition des Methanols an die Dreifachbindung verantwortlich sein (s. Schema 16) /97,98/. Denkbar ist auch, daß unter Bestrahlung im LB-Film eine ähnliche Reaktion mit dem vorhandenen Wasser abläuft.



Schema 16: Schematische Darstellung der Addition von Methanol an die Dreifachbindung

Ähnlich wie Methanol addieren auch Aminogruppen an die Dreifachbindung. Bei Addition von primären Aminogruppen an konjugierte Dreifachbindungen entstehen Pyrrole (s. Schema 17, S. 66) /98,99/.



Schema 17: Schematische Darstellung der Addition primärer Aminogruppen an konjugierte Dreifachbindungen unter Ausbildung von Pyrrolen

Die Addition primärer Aminogruppen könnte auch in den LB-Filmen stattfinden, da die Polyelektrolyte PAA und PEI primäre Aminogruppen enthalten. Substituierte Pyrrole weisen ein Absorptionsmaximum zwischen 300 und 420 nm auf /100/, was die beobachtete Schulter im UV/Vis-Spektrum des bestrahlten LB-Filmes bei ca. 385 nm erklären würde.

### 6.3.6 Nachweismöglichkeiten der Photoprodukte

#### Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) soll in der vorliegenden Arbeit dazu dienen, qualitative Aussagen über die Zusammensetzung der Lösungen der abgelösten LB-Filme der Amphiphil/Polyelektrolytkomplexe zu treffen. Ziel ist es, das Auftreten von Photoreaktionsprodukten anhand der Molekülgröße zu belegen. Damit der Chromophor mit seiner Molmasse von  $417 \text{ g mol}^{-1}$  sowie eventuell entstehende niedermolekulare Reaktionsprodukte detektiert werden können, wird eine Säulenkombination für die GPC verwendet, die speziell im niedermolekularen Bereich eine hohe Trennleistung besitzt. Als niedermolekulare Reaktionsprodukte kommen Addukte des Chromophoren mit z.B. Wasser (s.o.) in Frage oder aber auch durch Polymerisation entstandene Oligomere<sup>10</sup>. Sollte es zur Bildung höhermolekularer Addukte des Chromophoren mit den Aminogruppen der Polyelektrolyte kommen, würden diese (sofern sie abgelöst werden können) bei Verwendung dieser Säulenkombination an der oberen Ausschlußgrenze, allerdings ohne Auflösung, detektiert werden. Als Elutionsmittel in der GPC dient Chloroform, das sich am wirksamsten zum Ablösen der LB-Filme erwies. Die GPC-Signale werden mittels eines UV/Vis-Detektors bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 310 \text{ nm}$  aufgezeichnet. Bei dieser Wellenlänge absorbiert der Chromophor.

<sup>10</sup> Die Bildung höhermolekularerprodukte über eine topochemische Polymerisation kann ausgeschlossen werden (s. Kap. 6.3.5, S. 63), andere Reaktions-/Polymerisationsmechanismen können jedoch stattfinden.

Bei den GPC-Messungen erhält man für das reine Amphiphil DPDA **16**, wie zu erwarten, nur ein Signal im Chromatogramm (s. Abb. 34, S. 67). Allerdings weist das Chromatogramm eine leichte aus dem Chloroform stammende Verunreinigung auf.

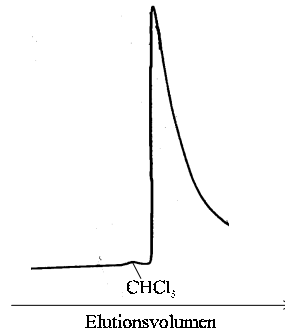


Abb. 34: GPC-Kurve der Lösung des reinen Amphiphils DPDA **16**

In der Lösung des abgelösten unbestrahlten LB-Filmes des DPDA **16**/PAA-Komplexes tritt neben dem Signal des Chromophoren noch ein weiteres Signal auf, dessen Lage ungefähr der doppelten Molmasse entspricht. Dieses Signal könnte auf ein Carbonsäuredimer hindeuten. Die Dimerisierung von Carbonsäuren in Lösung ist aus der Literatur bekannt [101]. Ein mit der Lösung des abgelösten unbestrahlten Filmes ähnliches Chromatogramm (s. Abb. 35) wird für die Lösung des abgelösten 5h bestrahlten LB-Filmes erhalten, ohne daß höhermolekulare Komponenten (z.B. Poly(allylamin) mit einigen Pyrroleinheiten) an der oberen Ausschlußgrenze detektiert werden.

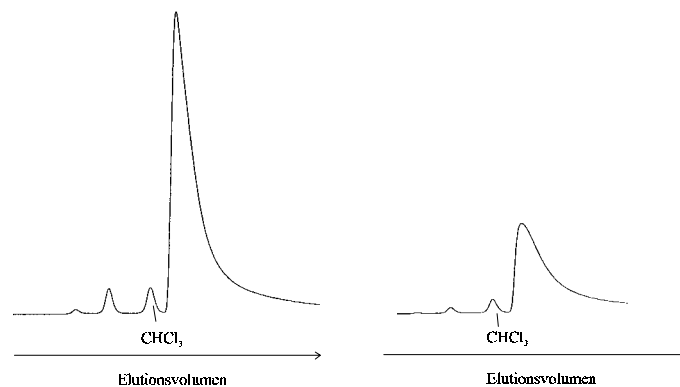


Abb. 35: GPC-Kurven der Lösungen eines abgelösten unbestrahlten (links) und eines abgelösten 5h bestrahlten (rechts) LB-Filmes von DPDA **16**/PAA

Die Lösungen des abgelösten LB-Filmes des DPDA **16**/PEI-Komplexes weisen ein zusätzliches drittes Signal in der GPC auf (s. Abb. 36, S. 68), das in einem Bereich von ungefähr der dreifachen Molmasse des Chromophoren liegt. Sehr schwach ist dieses Signal auch in dem Chromatogramm der Lösung des unbestrahlten LB-Filmes des DPDA **16**/PAA-Komplexes in

Abb. 35 zu erkennen. Die Intensität dieser beiden Signale, die auf Moleküle mit der zwei- und dreifachen Molmasse hindeuten, erhöht sich durch die Bestrahlung, aber auch in diesem Fall treten an der oberen Ausschlußgrenze keine Signale auf. Dies bedeutet, daß keine höhermolekularen Produkte, wie sie in einer Additionsreaktion des Chromophoren mit dem Poly(ethylenimin) entstehen könnten, in der Lösung vorhanden sind. Eine exakte Molmassenbestimmung ist nicht möglich, da die Eichung mit Poly(styrol)standards erfolgte.

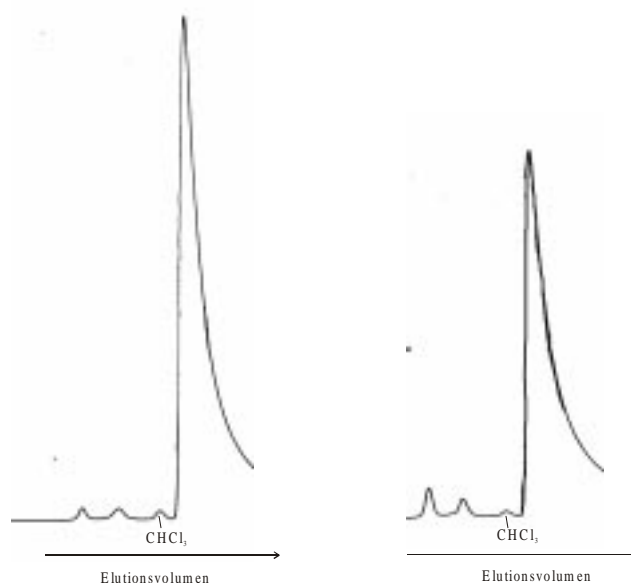


Abb. 36: GPC-Kurven der Lösungen eines abgelösten unbestrahlten (links) und eines abgelösten 5h bestrahlten (rechts) LB-Filmes von DPDA **16**/PEI

### Massenspektroskopie

Um weitergehende Informationen über die in der GPC ermittelten Signale, deren Lage in etwa der zwei- und dreifachen Molmasse entspricht, zu erhalten, erfolgen massenspektroskopische (MS) Untersuchungen<sup>11</sup> der Lösungen der abgelösten LB-Filme beider Amphiphil/Polyelektrolytkomplexe. Hierzu wird ein Massenspektrometer eingesetzt, das auch höher geladene Spezies mit einem Vielfachen der Monomermasse detektiert. Bei diesen Messungen wird selbst für die reine Carbonsäure mit einer Molmasse von  $417 \text{ g mol}^{-1}$  ein Dimerenpeak bei  $833 \text{ g mol}^{-1}$  registriert. Die Messungen der Lösungen der abgelösten unbestrahlten und 5h bestrahlten LB-Filme beider Komplexe belegen ebenfalls das Auftreten von Dimeren und auch Komponenten mit der dreifachen Molmasse des Chromophoren. So erhält man für den DPDA **16**/PAA-Komplex ebenso wie in den GPC-Messungen in beiden Fällen Signale für die Molmasse des Chromophoren, aber auch einen Peak bei dem doppelten Wert. Die Lösungen der abgelösten

<sup>11</sup> Für die massenspektroskopischen Untersuchungen danke ich Dipl.-Chem. A. MOSCH, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover.

LB-Filme von DPDA **16**/PEI ergeben im Massenspektrometer analog zu den GPC-Messungen ein Signal für die Molmasse des Chromophoren und zusätzlich Signale bei dem zwei- und dreifachen Wert dieser Molmasse, wie es bereits in der GPC ermittelt wurde. Für beide Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe konnten aber auch in den massenspektroskopischen Untersuchungen keine durch die Bestrahlung entstandenen höhermolekularen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Die Tatsache, daß mittels der GPC- und MS-Messungen keine Nebenprodukte in den Lösungen der abgelösten LB-Filme nachgewiesen wurden, schließt nicht aus, daß der Chromophor Reaktionen unter Bestrahlung eingeht. Nach jedem Ablösen der LB-Filme bleibt ein Rückstand auf den Substraten zurück, der durchaus die Reaktionsprodukte beinhalten kann (s.u.).

### 6.3.7 Untersuchung des Rückstandes

In den Lösungen der abgelösten bestrahlten LB-Filme konnten mittels GPC und Massenspektroskopie keine Produkte einer möglichen Photoreaktion des Chromophoren mit den Polyelektrolyten nachgewiesen werden. Da jedoch nach jedem Ablösen der bestrahlten LB-Filme ein streuender Rückstand auf den Substraten zurückbleibt, ist es sehr wahrscheinlich, daß dieser die Reaktionsprodukte enthält. Hinweise darauf erhält man in dem GIR-FTIR-Spektrum des Rückstandes (s. Abb. 37, S. 70).

Das GIR-FTIR-Spektrum weist für den unbestrahlten LB-Film des DPDA **16**/PEI-Komplexes intensive Aromatenschwingungen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine intensive O-H-Deformationsschwingung bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese tritt in dem GIR-FTIR-Spektrum des auf dem Substrat zurückgebliebenen Rückstandes nicht mehr auf, wohingegen die Absorptionsbanden des Aromaten weiterhin detektiert werden. Daraus kann geschlossen werden, daß der Rückstand Substanzen mit einem aromatischen Ringsystem enthält, das aus dem Chromophoren stammt. Da auch die C=C-Valenzschwingungsbande eines para-substituierten Benzolringes bei  $830\text{ cm}^{-1}$  /89/ genauso wie die Bande der Ethergruppe des Chromophoren bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  in beiden Spektren auftritt, kann davon ausgegangen werden, daß Reaktionsprodukte des Chromophoren im unlöslichen Rückstand enthalten sind. Zusätzlich treten im GIR-FTIR-Spektrum des Rückstandes schwache Absorptionsbanden im Bereich von  $1755\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$  auf, die von Doppelbindungsvalenzschwingungen hervorgerufen werden können (s. Kap. 6.3.2, S. 59).



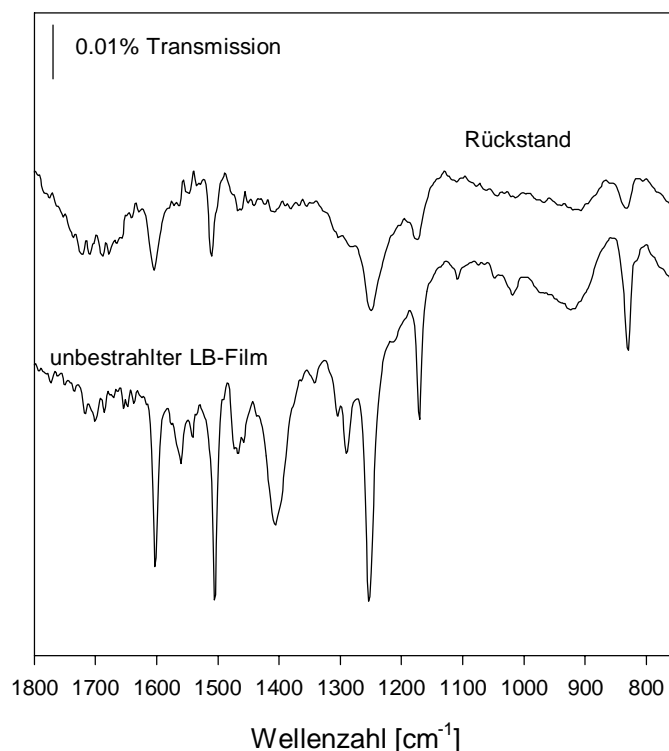


Abb. 37: GIR-FTIR-Spektrum für einen unbestrahlten LB-Film des Komplexes DPDA **16**/PEI (exemplarisch) und dessen Rückstand (Polymerkonzentration  $10^{-4}$  mol/L; Übertragung: 10 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung  $\lambda = 360$  nm;  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

### 6.3.8 Schlußfolgerung

Die LB-Filme des mit den Polyelektrolyten PEI und PAA komplexierten Amphiphils DPDA **16** stellen, wie die entsprechenden Monoschichten im Gegensatz zu einer Lösung, mit ihrer isotropen Verteilung der Amphiphile, hochgeordnete Systeme dar. Die UV/Vis-Spektren der Monoschichten und der LB-Filme weisen eine signifikante Intensitätsumkehr der  $\pi$ - und der  $\pi'$ -Absorptionsbande im Vergleich zu dem der Lösung des Chromophoren auf. Diese Intensitätsumkehr beruht auf starken  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen der Chromophore untereinander in der dichten Packung der Monoschichten und der LB-Filme. Die beim LB-Transfer wirkenden Scherkräfte führen zu einer optischen Anisotropie der LB-Filme mit einer Vorzugsorientierung der Chromophore in Tauchrichtung.

Die polarisierte Bestrahlung der LB-Filme führt zu einer Änderung der optischen Eigenschaften. Neben einer Änderung der optischen Anisotropie kommt es zu einer Abnahme der Gesamtabsorption im Verlaufe der Bestrahlung. Diese Beobachtungen können allerdings weder durch eine in-plane- noch durch eine out-of-plane-Reorientierung der Chromophore erklärt

werden, denn zusätzlich verschiebt sich bei polarisierter Bestrahlung das Intensitätsverhältnis beider Absorptionsbanden und im UV/Vis-Spektrum tritt eine kleine Schulter bei 385 nm auf. Quantitative UV/Vis-spektroskopische Bestimmungen von Lösungen abgelöster bestrahlter LB-Filme zeigen, daß bis zu 20% der Chromophore photochemisch verändert werden, wobei die Photoprodukte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Bei der polarisierten Bestrahlung der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe kommt es wahrscheinlich zu Photoreaktionen mit den Aminogruppen der Polyelektrolyte PEI bzw. PAA. Diese Photoprodukte bleiben nach dem Ablösen der LB-Filme als unlöslicher Rückstand auf den Substraten zurück

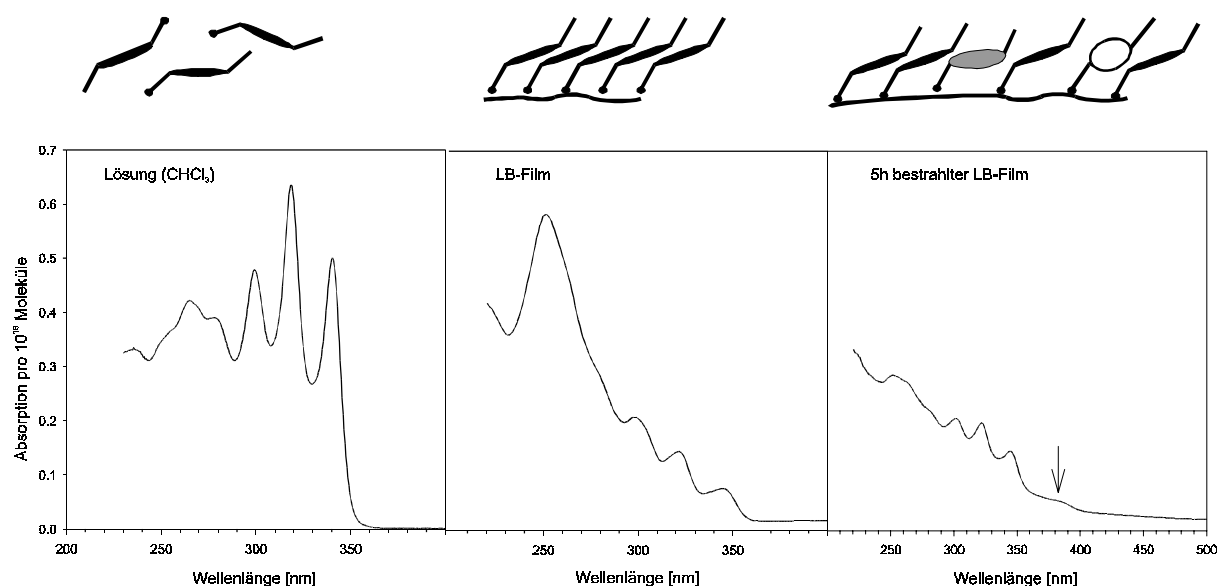


Abb. 38: Vergleich der UV/Vis-Spektren von a) DPDA in Lösung mit isoliert vorliegenden Chromophoren, b) dem LB-Film des Komplexes von DPDA **16**/PEI mit einer dichten Packung der Chromophore und c) eines 5h bestrahlten LB-Filmes dieses Komplexes mit verringerter Packungsdichte. Der Pfeil zeigt die von dem Photoprodukt resultierende Schulter.

Die erhaltenen Ergebnisse führen also zum Schluß, daß die bei polarisierter Bestrahlung beobachteten spektralen Änderungen in den LB-Filmen der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe nur durch Strukturveränderungen in den Filmen hervorgerufen werden (s. Abb. 38). Dadurch wird die Packungsdichte der verbleibenden intakten Chromophore verringert. Aufgrund der so abgeschwächten  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen zeigen die verbleibenden Chromophore ein anderes spektrales Verhalten.

## 7 Untersuchung des polymergebundenen Chromophors

In den Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen besitzt der Chromophor trotz der Komplexierung noch eine gewisse Beweglichkeit, die zu Umordnungsprozessen beim LB-Transfer führen kann (s. Kap. 6.2.1, S. 45). Um eine definierte Anordnung der Chromophore in der ihn umgebenden Matrix zu erzielen, wurden Polymere hergestellt, in denen der Chromophor kovalent angebunden ist (s. Kap. 4.4, S. 19). Durch polymeranaloge Veresterungen des Amphiphils DPDA **16** mit PVA bzw. Poly(MMAcoHEMA) wurden die Polymere DPDA-PVA **21** und DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** erhalten.

### 7.1 Schub-Flächen-Isothermen

Die so erhaltenen chromophorhaltigen Polymere sollen dahingehend untersucht werden, inwieweit sie Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze ausbilden, die dann zu LB-Filmen übertragen werden können. Ihr Verhalten an der Luft/Wasser-Grenze wird durch die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen (s. Kap. 5.1.1, S. 24) ermittelt.

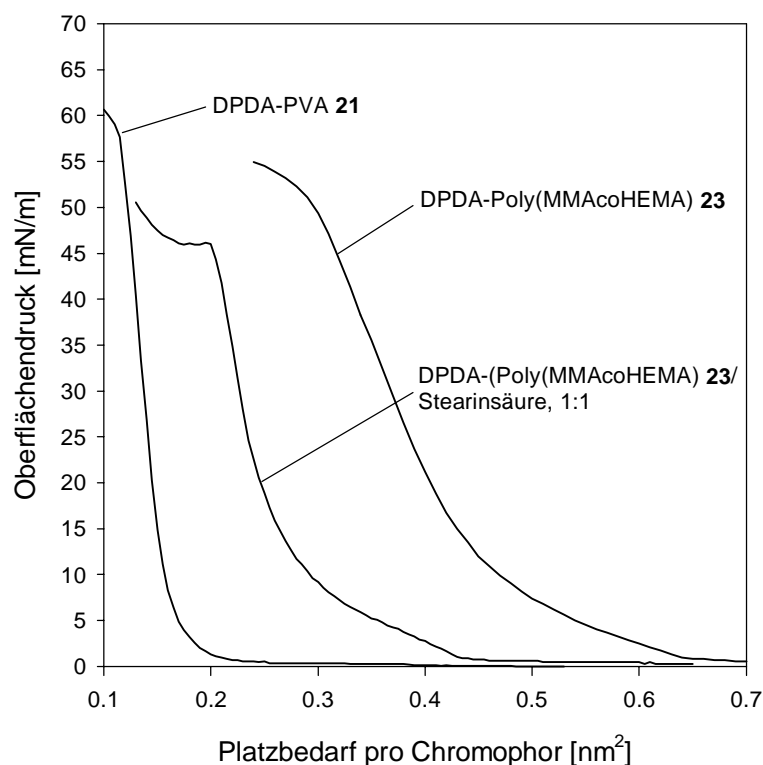


Abb. 39: Schub-Flächen-Isothermen der Monoschichten der Polymere DPDA-PVA **21** und DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** sowie der Mischung von DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** und Stearinsäure (1:1) auf Wasser als Subphase (20°C)

Die Schub-Flächen-Isotherme des Polymeren DPDA-PVA **21** (s. Abb. 39, S. 72) ergibt mit weniger als 20 Å einen viel zu geringen Platzbedarf für die chromophore Einheit. Dieses kann durch die schlechte Löslichkeit des Polymeren **21** bedingt durch verbliebenen Hydroxygruppen hervorgerufen werden. Somit können Lösungen dieses Polymer u.U. ungelöstes Polymer enthalten. Aus diesem Grund sind weniger Chromophore als berechnet in der Lösung vorhanden und in der Monoschicht wird ein viel zu geringer Wert für den Platzbedarf der chromophoren Einheit vorgetäuscht. Die Monoschicht des Polymeren **21** ist nicht langzeitstabil und damit für einen guten LB-Transfer ungeeignet.

Die Isotherme des Polymeren DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** weist ein sehr langsames Einschwingen auf, das auf sehr große, steife Domänen schließen läßt. Der Anstieg des Oberflächendrucks erfolgt sofort bei Verringerung des Flächenangebotes und der Platzbedarf für eine chromophore Einheit ergibt sich hier zu 46 Å. Der sofortige Anstieg des Oberflächendrucks bei Verringerung des Flächenangebots wird durch die Berührung der beim Spreiten entstandenen Domänen hervorgerufen (s. Kap. 5.1.2, S. 26). Bei fortgesetzter Kompression kommt es zu Umordnungsprozessen in den Domänen, die eine kompaktere Anordnung der Moleküle in der Monoschicht ermöglichen sollte /67, 94/. Je schwieriger dieser Prozeß aufgrund der Steifheit der Monoschicht ist, umso flacher schwingt die Schub-Flächen-Isotherme ein und umso höher ist der Druck, bei dem der lineare Anstieg verzeichnet wird. Bei der Übertragung solcher steifen Monoschichten werden nur sehr geringe Übertragungsraten erzielt, da sich die Monoschichten während des Transfers vom Substrat ablösen können oder die auf die Domänen wirkenden Scherkräfte eine Übertragung verhindern. Damit ist auch diese Monoschicht nicht zur Herstellung hochgeordneter LB-Filme geeignet.

Um die Flexibilität und auch die Langzeitstabilität der Monoschicht zu erhöhen, besteht die Möglichkeit, eine Mischung von Lösungen dieses Polymeren und einem guten Monoschichtbildner, wie z.B. Stearinsäure, zu spreiten /94,102,103/. Diese Möglichkeit führte bei Amphiphilen, die für sich keine stabilen Monoschichten bilden, zu einer Verbesserung der Stabilität. Beim Spreiten beider Komponenten aus einer gemeinsamen Lösung werden diese Amphiphile in die stabile Monoschicht der Fettsäure eingebettet /103/. Dieses Mischungs-spreiten mit einer Fettsäure wurde auch mit Polymeren durchgeführt /102/. Die Bildung von stabilen Mischmonoschichten wird mit attraktiven Wechselwirkungen der Alkyleinheiten der Polymerseitenkette und der Alkylkette der Fettsäure begründet /102/. Aus diesem Grund wird in dem vorliegenden Fall das Polymer DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** mit Stearinsäure im Verhältnis 1:1 gemischt. Durch diese Vorgehensweise wird die gemischte Monoschicht

flexibler, wie an der Schub-Flächen-Isotherme in Abb. 39 (S. 72) zu erkennen ist. Die Schub-Flächen-Isotherme weist einen steileren Anstieg des Oberflächendrucks bei Kompression auf, was auf einen schnelleren Umordnungsprozeß (s.o.) in den flexibleren Domänen schließen läßt. Jedoch wird die Langzeitstabilität, die eine Voraussetzung für den LB-Transfer ist (s. Kap. 5.1.1, S. 26), durch das Mischungsspreiten nicht erhöht.

## 7.2 LANGMUIR-BLODGETT-Filme

Obwohl die drei Monoschichten nicht langzeitstabil sind, wurden Versuche unternommen, sie auf hydrophobisierte Substrate zu übertragen. Der Übertragungsdruck beträgt 15 mN/m. Im Falle der Monoschicht von DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23**/Stearinsäure (1:1) wurde der Transfer zusätzlich bei einem Übertragungsdruck von 30 mN/m durchgeführt. Für das Polymer **21** wurde eine Übertragungsrate von 48 % erhalten, während sie für das Polymer **23** nur ungefähr 20 % betrug. Für die Mischfilme dieses Polymeren **23** mit Stearinsäure wurden hingegen Übertragungsraten nahe 100 % bei beiden gewählten Übertragungsdrücken von 15 mN/m bzw. 30 mN/m ermittelt. Die bessere Übertragungsrate für die Mischfilme kann durch die flexibleren Domänen erklärt werden.

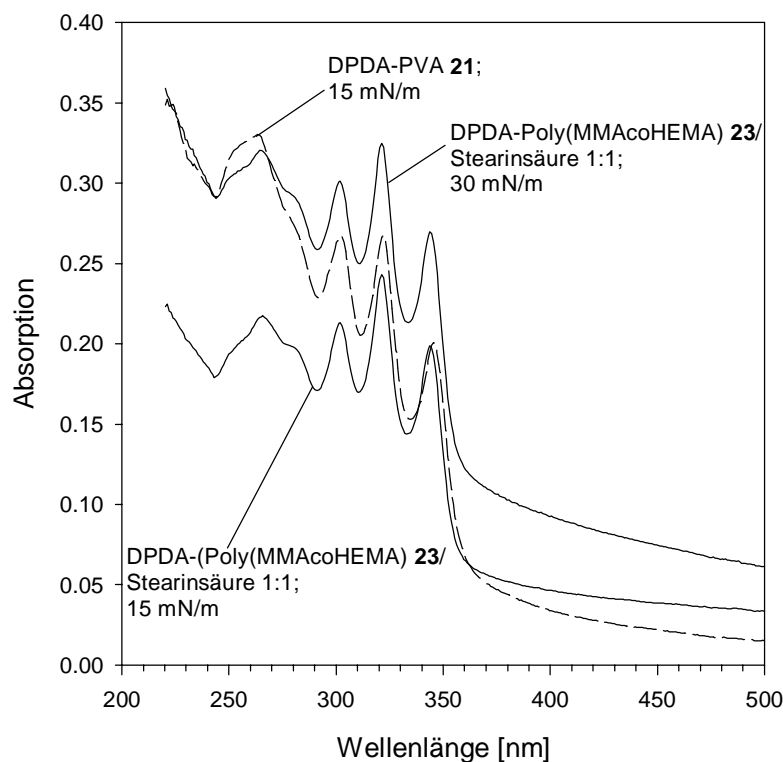


Abb. 40: Vergleich der UV/Vis-Spektren der LB-Filme der chromophorhaltigen Polymere

Die UV/Vis-Spektren (s. Abb. 40) der Mischfilme entsprechen annähernd dem der Lösung des Chromophoren im Hinblick auf die Lage der Absorptionsbanden aber besonders auch bezüglich des Intensitätsverhältnisses der  $\pi$ - und  $\pi'$ -Bande. Das UV/Vis-Spektrum des bei einem höheren Übertragungsdruck hergestellten LB-Films weist eine minimale Intensitätsumkehr der Absorptionsbanden beider  $\pi$ -Systeme auf. Möglicherweise können die Chromophore durch die bei dem höheren Übertragungsdruck entstandene geringfügig dichtere Packung etwas bessere  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen aufweisen. Andererseits ist es auch denkbar, daß die  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkung durch den im UV/Vis-Spektrum zu verzeichnenden Versatz vorgetäuscht wird. Dieser Versatz wird durch Streuung hervorgerufen. Beide Mischfilme sind trübe, was auf eine Entmischung der Monoschichten hindeutet /102/.

Eine noch stärkere Intensitätsumkehr beider  $\pi$ - $\pi'$ -Absorptionsbanden weist das UV/Vis-Spektrum des DPDA-PVA **21** LB-Filmes auf. In diesem Polymer sind die Chromophore bereits entlang der Polymerkette in einem geringen Abstand zueinander angeordnet (85% Veresterung, s. Kap. 4.4, S. 20). Dieses ermöglicht  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen der Chromophore untereinander, aus denen die Intensitätsumkehr für beide Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum resultiert. Diese Wechselwirkungen können weniger durch die Struktur des LB-Films hervorgerufen werden, da dieser bei einer Übertragungsrate von 48% eine eher ungeordnete Struktur aufweist.

### 7.3 Bestrahlungsexperiment

In Bestrahlungsexperimenten mit LB-Filmen der chromophorhaltigen Polymere soll das Verhalten des Chromophoren bei polarisierter Bestrahlung untersucht werden, auch wenn die LB-Filme im Hinblick auf die Chromophore nur wenig geordnet sind. Bei der polarisierten Bestrahlung gelten identische Bedingungen wie bei Bestrahlung der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe (s. Kap. 6.3, S. 53).

Bei polarisierter Bestrahlung der LB-Filme polymergebundener Chromophore wird, wie bei den Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen, eine Abnahme der Gesamtabsorption beobachtet (s. Abb. 41, S. 76), von der beide Absorptionsbanden annähernd gleichermaßen betroffen sind. Bereits nach 1h Bestrahlung hat die Gesamtabsorption deutlich abgenommen. Neben dieser Absorptionsabnahme weisen die UV/Vis-Spektren keine winkelabhängigen Veränderungen auf, die auf eine neue Vorzugsorientierung der Chromophore hindeuten würden. Da die Chromophore durch polarisierte Bestrahlung keine neue Vorzugsorientierung erhalten, kann eine

Photoreorientierung des kovalent an ein Polymer angebonden Chromophoren DPDA **16** ausgeschlossen werden.

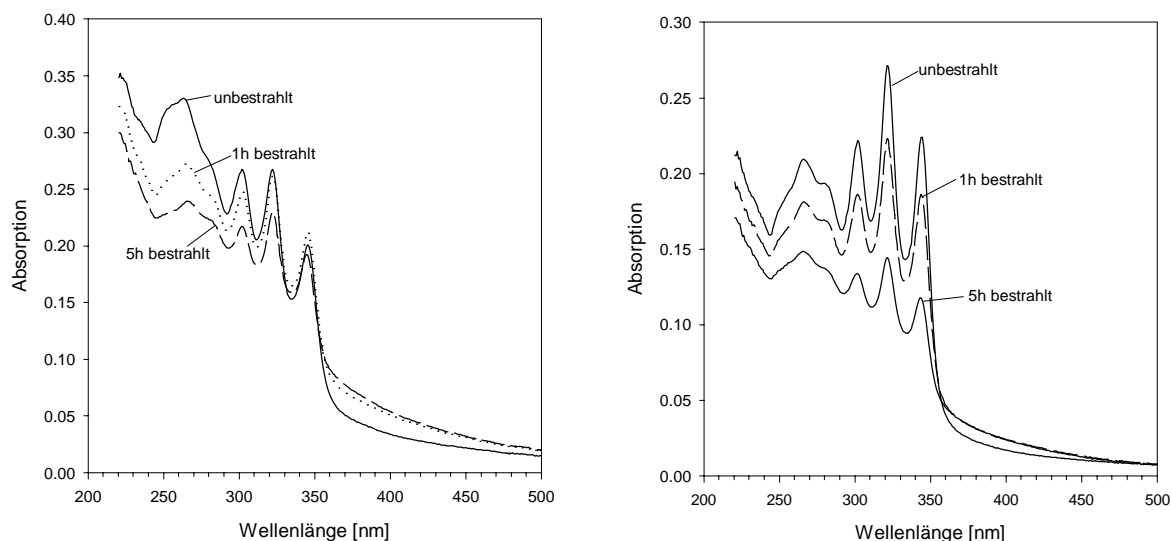


Abb. 41: Vergleich der nach unterschiedlich langer Bestrahlungszeit aufgenommenen UV/Vis-Spektren der LB-Filme von DPDA-PVA **21** (links) und DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** (rechts) (Übertragung: 8 bzw. 10 Dips; 15 mN/m; Bestrahlung: Filter UG1 ( $\lambda = 360$  nm); Polarisationssebene des Bestrahlungslichtes =  $45^\circ$  zur Tauchrichtung)

## 7.4 Schlußfolgerung

Die chromophorhaltigen Polymere wurden auf ihr Monoschichtverhalten untersucht. Das Polymer DPDA-PVA **21** täuscht aufgrund seiner schlechten Löslichkeit einen viel zu geringen Platzbedarf für die chromophore Einheit in der Monoschicht vor. Die Monoschicht ist nicht langzeitstabil. Die Monoschicht des Polymers DPDA-Poly(MMAcoHEMA) **23** enthält sehr steife Domänen, so daß sie ebenfalls keine Langzeitstabilität aufweist. Die Flexibilität der Monoschicht kann durch das Mischungsspreiten mit Stearinsäure verbessert werden, erhöht aber nicht die Langzeitstabilität der Monoschicht.

Die Monoschichten werden, obwohl sie nicht ausreichend langzeitstabil sind, zu LB-Filmen übertragen. Die erhaltenen LB-Filme weisen im Hinblick auf die Chromophore eine geringe Ordnung auf. Hieraus resultieren geringe  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen der Chromophore untereinander, wie aus den UV/Vis-Spektren ersichtlich wird, da nur eine sehr geringfügige Intensitätsumkehr zu beobachten ist. Vielmehr gleichen die UV/Vis-Spektren, zumindest der Mischfilme, annähernd dem Spektrum einer Lösung des Chromophoren DPDA **16**. Bei polarisierter

Bestrahlung kann keine winkelabhängige Veränderung, die auf eine neue Vorzugsorientierung der Chromophore schließen lassen könnte, detektiert werden. Damit kann eine Photoreorientierung des synthetisierten diphenyldiacetylenhaltigen Chromophoren ausgeschlossen werden. Vielmehr wird genauso wie in den Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen eine Abnahme der Gesamtabsorption beobachtet. Diese muß durch eine bisher noch nicht aufgeklärte Photoreaktion hervorgerufen werden.

## 7.5 Ausblick

Es zeigt sich, daß der nicht isomerisierbare diphenyldiacetylenhaltige Chromophor bei polarisierter Bestrahlung nur seine spektralen Eigenschaften ändert, was aber nicht durch eine Photoreorientierung, sondern vermutlich durch eine Photoreaktion des Chromophoren verursacht wird. Der mit einer Carbonsäurekopfgruppe und einer Flügelgruppe ausgestattete Chromophor DPDA **16** weist sehr gute LB-Eigenschaften auf, läßt sich aber nicht bei polarisierter Bestrahlung photoreorientieren. Allerdings ist denkbar, daß das Substitutionsmuster (z.B. eine Donor-Akzeptor-Substitution) und damit die Polarität /30,31/ einen Einfluß auf die Photoreorientierung (und damit auch auf die Isomerisierungsrate) haben. So ist das von PALTO untersuchte Diphenyldiacetylen Donor-Akzeptor substituiert und bei polarisierter Bestrahlung konnte eine optische Anisotropie erzeugt werden /28/. Solch eine Substitution liegt in dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diphenyldiacetylen nicht vor. Dieses könnte möglicherweise erklären, daß bei polarisierter Bestrahlung keine Photoreorientierung beobachtet wird. Sehr aufschlußreich wäre somit, einen Donor-Akzeptor substituierten diphenyldiacetylenhaltigen Chromophoren zu synthetisieren, der die guten LB-Eigenschaften des vorliegenden Chromophoren DPDA **16** und die durch Donor-Akzeptor-Substitution veränderte Polarität vereint.



## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein diphenyldiacetylenhaltiger Chromophor synthetisiert und auf sein Verhalten bei polarisierter Bestrahlung in verschiedenen supramolekularen Anordnungen untersucht. Im Verlauf der Synthese wird der Chromophor mit einer Flügelgruppe und einer Carbonsäurekopfguppe ausgestattet. Das so entstandene Amphiphil bildet an der Luft/Wasser-Grenze Monoschichten aus, deren supramolekulare Ordnung durch Komplexierung mit unterschiedlichen Polyelektrolyten verändert werden kann. Unterschiedliche supramolekulare Ordnungen ergeben sich aus den unterschiedlichen Strukturen aber auch aus den verschiedenen Ionisationsgraden der verwendeten Polyelektrolyte. Die Monoschichten werden anhand von Schub-Flächen-Isothermen charakterisiert. Durch die Komplexierung ändert sich die Form der Monoschicht im Vergleich zu der auf reinem Wasser als Subphase. Der Platzbedarf des Amphiphils beträgt in der Monoschicht bei Komplexierung mit dem verzweigten PEI  $A_0 = 0,36 \text{ nm}^2$ , während bei Verwendung des linearen PAA ein Platzbedarf von  $A_0 = 0,35 \text{ nm}^2$  ermittelt wird. Auch erhöht sich der Kollapsdruck der Monoschichten durch die Komplexierung und die Langzeitstabilität wird ebenfalls verbessert. Der Einfluß der Komplexierung kann durch Aufnahmen mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie visualisiert werden. Für die Amphiphilmonoschicht auf reinem Wasser als Subphase und auf polyelektrolythaltiger Subphase ergeben sich unterschiedliche Domänenstrukturen.

UV/Vis-Spektren der Monoschichten deuten auf hochgeordnete Strukturen durch eine dichte Packung der Chromophore hin, aufgrund derer sich starke  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen ergeben, die im Vergleich zur Lösung zu einer Intensitätsumkehr der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren der Monoschichten führen. Eine zusätzlich auftretende Verschiebung der Maxima beider Absorptionsbanden läßt auf die Anordnung der Chromophore in der Monoschicht schließen. Anhand der UV/Vis-Spektren wird ein Vorschlag zur Struktur der Monoschichten mit einer geeigneten Anordnung der Chromophore gemacht.

Monoschichten der Polyelektrolyt-Komplexe aus dem diphenyldiacetylenhaltigen Amphiphil und PEI bzw. PAA lassen sich als LANGMUIR-BLODGETT-Filme auf hydrophobisierte Substrate übertragen. Die Monoschichtstruktur des DPDA **16**/PEI-Komplexes bleibt fast unverändert erhalten, wohingegen es beim Transfer der Monoschicht von DPDA **16**/PAA zu einer Umordnung kommt. Aufgrund der beim Transferprozeß wirkenden Scherkräfte sind beide LB-Filme optisch anisotrop, die Chromophore besitzen eine Vorzugsorientierung in Tauchrichtung. Die Ergebnisse der Röntgenreflexionsmessungen der LB-Filme unterstützen den anhand

der UV/Vis-Spektren gemachten Strukturvorschlag mit einer geeigneten Anordnung der Chromophore.

Die polarisierte Bestrahlung der LB-Filme führt zu einer Änderung der optischen Eigenschaften. Die in den UV/Vis-Spektren beobachteten Änderungen können jedoch nicht mit einer in-plane- oder einer out-of-plane-Reorientierung der Chromophore erklärt werden. Vielmehr muß eine Zerstörung des Chromophoren in Betracht gezogen werden, da die charakteristische  $C\equiv C$ -Schwingungsbande in den FTIR-Spektren im Verlauf der Bestrahlung verschwindet. Andererseits werden selbst nach 5h Bestrahlung mehr als 80 % der Chromophore in den Lösungen abgelöster Filme detektiert. Dieses spricht gegen eine vollständige Zerstörung des Chromophoren. Jedoch muß davon ausgegangen werden, daß bis zu 20 % der Chromophore photochemisch verändert werden. Es ist denkbar, daß sie bei Bestrahlung eine Reaktion mit den primären Aminogruppen der Polyelektrolyte unter Ausbildung von Pyrrolen eingehen. Dadurch wird die Packungsdichte der verbliebenen intakten Chromophore verringert, worauf die  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen ebenfalls verringert werden und so die verbleibenden Chromophore ein anderes spektrales Verhalten zeigen.

In polymeranalogen Veresterungen kann der Chromophor kovalent an ein Polymerrückgrat angebunden werden. Darüber wird eine definierte Anordnung der Chromophore in der sie umgebenden Matrix erzielt. Als Polymere kommen PVA und Poly(MMAcoHEMA) zum Einsatz. Die aus ihnen hergestellten DPDA-Ester sind schlechte Monoschichtbildner, deren Monoschichten nicht langzeitstabil sind. Mischungsspreiten des DPDA-Poly(MMAcoHEMA)-Esters mit Stearinsäure verbesserte nicht die Langzeitstabilität. Dennoch wurden die Monoschichten zu LB-Filmen übertragen. Diese sind jedoch aufgrund schlechter Transferraten, bedingt durch die Steifheit der Monoschicht, nur wenig geordnet sind. Daraus resultieren nur sehr geringfügige  $\pi$ - $\pi'$ -Wechselwirkungen, so daß die UV/Vis-Spektren der LB-Filme annähernd dem der Lösung des Chromophoren gleichen. Durch den höheren Veresterungsgrad im PVA-Ester von 85 % wird dagegen durch die dichtere Anordnung des Chromophoren entlang des Polymerrückgrates eine geringfügige Intensitätsumkehr der Absorptionsbanden detektiert.

Bei polarisierter Bestrahlung erfolgt eine Abnahme der Gesamtabsorption, aber es gibt keinen Hinweis in den UV/Vis-Spektren auf eine Änderung der Vorzugsorientierung der Chromophore. Somit kann eine Photoreorientierung des diphenyldiacetylenhaltigen Chromophoren bei polarisierter Bestrahlung ausgeschlossen werden, sondern der Chromophor unterliegt auch bei kovalenter Anbindung an ein Polymer einer bisher noch nicht aufgeklärten Photoreaktion.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Verwendete Reagenzien

#### 9.1.1 Lösungsmittel

Aceton	Riedel de Haën	techn.
Acetonitril	Fluka	99,9 %
Chloroform	Riedel de Haën	99 %
Cyclohexan	Bayer	techn.
Dichlormethan	Riedel de Haën	99,5 %
Diethylamin	Acros	99 %
Diethylether	Chemische Werke Hüls	techn.
Dimethylformamid	Fluka	
Dimethylsulfoxid	Aldrich	99 %
Ethanol	Brenntag	techn.
Ethylamin, wäßrige Lösung	Fluka	70 %
Methanol	Degussa	techn.
Pentan	Exxon	techn.
Petrolether	Exxon	techn.
Pyridin	Aldrich	99 %
Pyrrolidin	Acros	99 %
Salzsäure	Fluka	37 %
Tetrahydrofuran	BASF	techn.
Toluol	Brenntag	techn.

Das Trocknen und Absolutieren der Lösungsmittel erfolgte, sofern erforderlich, nach gängigen Vorschriften /103/.

#### 9.1.2 Synthesereagenzien

Ammoniumchlorid	BASF	techn.
Bis-triphenylphosphinpalladium-(II)-chlorid	Fluka	purum
$\omega$ -Bromhexansäureethylester	Aldrich	99 %
N-Bromsuccinimid	Aldrich	99 %
Dimethyl-tert.-butylchlorsilan	Wacker	>95 %
1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undec-7-en	Aldrich	98 %
Ethylvinylether	Acros	99 %
4-Hexylanilin	Aldrich	techn.
4-Hydroxybenzaldehyd	Acros	99 %
Hydroxylamin Hydrochlorid	Aldrich	99 %
Imidazol	Acros	99 %
Iod	Aldrich	99,8 %
4-Iodphenol	Acros	99 %
Kaliumcarbonat	Acros	99 %
Kaliumcyanid	Degussa	techn.
Kaliumhydroxid	Fluka	> 85%

Kaliumiodid	Fluka	99,5 %
Kalium-tert.-butanolat	Fluka	> 97 %
Kupfer-(I)-iodid	Merck	rein
Natriumchlorid	Kali + Salz	techn.
Natriumhydrogencarbonat	Deutsche Solvay Werke	98 %
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	99 %
Natriumnitrit	Acros	98 %
Natriumsulfat, wasserfrei	Fluka	99 %
Natriumthiosulfat	Merck	97 %
Oxalylchlorid	Acros	98 %
Poly(vinylalkohol)	Aldrich	99 %
Silbernitrat	Acros	p.A.
Stearinsäure	Fluka	Ph. Helv.
Tetrabrommethan	Fluka	98 %
Tetrabutylammoniumfluorid	Fluka	97 %
Tetrabutylammoniumhydrogensulfat	Acros	98 %
p-Toluolsulfonsäure Monohydrat	Riedel de Haën	> 99 %
Trimethylsilylacetylen	Aldrich	98 %
Triphenylphosphin	Fluka	purum
Zinkstaub	Acros	> 98 %

Die Reagenzien wurden, sofern diese nicht in der erforderlichen Reinheit vorlagen, nach Standardverfahren gereinigt /103/.

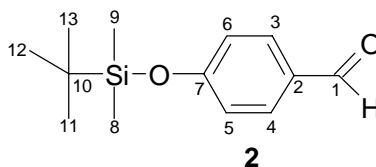
### 9.1.3 Polyelektrolyte

Poly(allylamin Hydrochlorid) (PAA)	Aldrich	$M_w = 70.000 \text{ g mol}^{-1}$
Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), 20 % in H <sub>2</sub> O (PDADMAC)	Aldrich	$M_w = 200.000-350.000 \text{ g mol}^{-1}$
Poly(ethylenimin), 50 % in H <sub>2</sub> O (PEI)	Aldrich	$M_w = 75.00 \text{ g mol}^{-1}$
Poly(brene)	Fluka	
Poly(L-Lysin)	Sigma	$M_w = 15.000-30.000 \text{ g mol}^{-1}$

## 9.2 Synthesen

### 9.2.1 Schützen der Hydroxygruppe

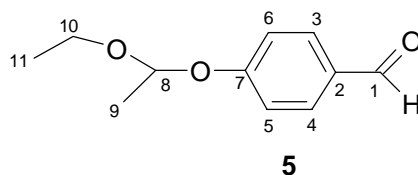
#### 9.2.1.1 4-(Dimethyl-tert.-butylsilyloxy)-benzaldehyd **2**



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird 4-Hydroxybenzaldehyd **1** (3,6 g; 29,5 mmol) vorgelegt und in 25 mL abs. DMF gelöst. Im Argongegenstrom werden nacheinander Dimethyl-tert.-butylchlorsilan (5,28 g; 35 mmol) und Imidazol (4,97 g; 73 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 5h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt.

Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung mit einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (w = 5 %) verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine säulenchromatographische Trennung mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird eine leicht gelbliche Flüssigkeit (4,57 g; 19,3 mmol) erhalten.

Ausbeute:	65 %
DC:	R <sub>f</sub> = 0,27 (Toluol)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	9,88 (S, 1H); 7,80-7,77 (D, 2H); 6,96-6,93 (D, 2H); 1,01-0,98 (S, 9H); 0,25-0,24 (S, 6H)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	190,79 (1); 161,44 (7); 131,84 (2); 130,36 (3,4); 120,41 (5,6); 25,48 (11,12,13); 4,43 (8,9)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3066 (w); 2957 (s); 2931 (s); 2887 (m); 2859 (s); 2733 (m); 1701 (s); 1599 (s); 1508 (s); 1471 (m); 1391 (m); 1211 (m); 1156 (s); 1101 (m); 841 (s); 800 (s)
MS:	236 (M <sup>+</sup> , 15); 179 (100); 151 (29)

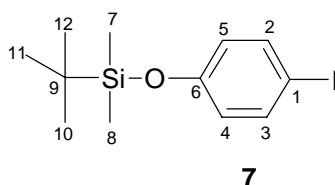
9.2.1.2 *Ethoxyethyl-(4-benzaldehyd)ether 5*

4-Hydroxybenzaldehyd **1** (30,53 g; 0,25 mol) wird in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und in 250 mL Ether gelöst. Zu der Lösung werden 72 mL (0,75 mol) Ethylvinylether und katalytische Mengen p-Toluolsulfonsäure hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 1h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge (0,1 N) und H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zur Reinigung wird eine Vakuumdestillation durchgeführt. Bei 0,018 mbar und 74-76°C wird eine farblose, leicht viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 41 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 9,88 (S, 1H); 7,92-7,72 (D, 2H); 7,18-6,99 (D, 2H); 5,69-5,39 (Q, 1H), 4,02-3,31 (M, 2H); 1,79- 0,99 (M, 6H)

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2979 (s); 2935 (m); 2827 (w); 2735 (m); 1696 (s); 1602 (s); 1577 (m); 1506 (s); 1427 (w); 1384 (m); 1305 (m); 1251 (s); 1161 (s); 1071 (s); 1041 (s); 935 (s); 894 (s); 835 (s)

9.2.1.3 *1-(Dimethyl-tert.-butylsilyl)-4-iodphenol 7*

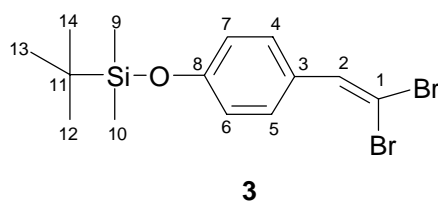
In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird 4-Iodphenol **6** (15 g; 68,2 mmol) vorgelegt und in 60 mL abs. DMF gelöst. Im Argongegenstrom werden nacheinander Dimethyl-tert.-butylchlorosilan (12,3 g; 81,8 mmol) und Imidazol (11,6 g; 170,5 mmol) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 5h unter Schutzgas bei RT erfolgt die Aufarbeitung wie unter Kap. 9.2.1.1 beschrieben. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Pentan als Laufmittel. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten (19,4 g; 58 mmol).

Ausbeute: 85 %

DC:	$R_f = 0,56$ (Pentan)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,52-7,49 (D, 2H); 6,63-6,60 (D, 2H); 0,98-0,97 (S, 9H); 0,19-0,18 (S, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	155,63 (6); 138,30 (2,3); 122,53 (4,5); 83,70 (1); 25,63 (10,11,12); 18,19 (9); 4,48 (7,8)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2955 (m); 2929 (m); 2858 (m); 1583 (m); 1484 (s); 1392 (w); 1361 (w); 1257 (s); 1168 (m); 1004 (m); 910 (s); 840 (m); 780 (m)
MS:	334 ( $\text{M}^+$ , 42); 277 (100); 150 (50); 135 (22)

## 9.2.2 Synthese des 1-Bromacetylens

### 9.2.2.1 4-(Dimethyl-tert.-butylsilyloxy)- $\beta,\beta'$ -dibromstyrol **3**

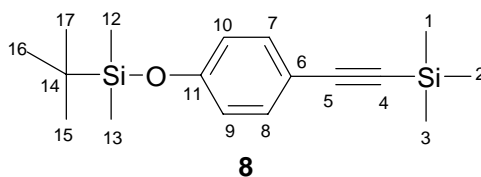


In einem ausgeheizten Dreihalskolben wird Zinkpulver (1,685 g; 0,025 mmol) mit Iod aktiviert. Tetrabrommethan (8,4 g; 0,025 mmol) wird in 70 mL abs. DCM gelöst und in den Kolben überführt. Nach Zugabe von 6,75 g (0,025 mmol) Triphenylphosphin im Argongegenstrom wird 1h unter Schutzgas im Eisbad, danach weitere 24h bei RT gerührt. Zu der kirschfarbenen Suspension werden 2,96 g (0,0125 mmol) des geschützten 4-Hydroxybenzaldehyds **2** gegeben und weitere 2h unter Schutzgas bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 350 mL Pentan zugesetzt und der milchige Überstand abdekantiert. Dieser Überstand wird eingengt und zurück bleibt eine weiß-gelbe Lösung, die mit Toluol extrahiert wird. Der Extrakt wird eingengt und das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie mit Petrolether als Laufmittel gereinigt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird eine gelbe Flüssigkeit (4,03 g; 0,010 mmol) erhalten.

Ausbeute:	82%
DC:	$R_f = 0,28$ (Petrolether)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,48-7,46 (D, 2H); 7,41 (S, 1H); 6,85-6,82 (D, 2H); 0,99 (S, 9H); 0,23 (S, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	155,97 (8); 136,33 (2); 129,80 (3); 128,30 (4,5); 119,90 (6,7); 87,19 (1); 25,59 (12,13,14); 18,16 (11); 4,41 (9,10)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2955 (s); 2929 (s); 2858 (m); 1603 (s); 1507 (s); 1471 (m); 1390 (w); 1361 (w); 1272 (s); 1173 (s); 1106 (w); 914 (s); 872 (m); 840 (m); 779 (m)
MS:	391 ( $\text{M}^+$ , 34); 335 (100); 256 (15); 175 (31)

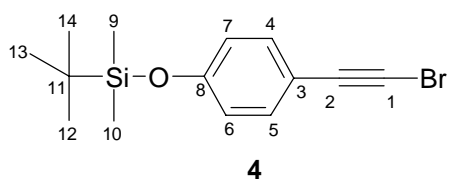
### 9.2.2.2 1-Trimethylsilyl-2-(4-dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)acetylen **8**



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird das geschützte 4-Iodphenol **7** (21,7 g; 65 mmol) vorgelegt und in 260 mL abs. Diethylamin gelöst. Im Argongegenstrom werden 0,12 g (0,65 mmol) CuI und 0,9 g (1,3 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  zugegeben. Anschließend wird das Trimethylsilylacetylen (10,8 mL; 78 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 5h in einer Argonatmosphäre bei RT gerührt. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich ein oranges Öl ab. Nach beendeter Reaktion wird das Amin im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Es wird eine blaßgelbe Flüssigkeit erhalten.

DC:	$R_f = 0,28$ (Petan)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,37-7,35 (D, 2H); 6,77-6,76 (D, 2H); 0,98 (S, 9H); 0,25 (S, 9H); 0,20 (S, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	156,11 (11); 133,42 (7,8); 120,10 (6); 116,0 (9,10); 105,22 (4); 92,55 (5); 25,61 (15,16,17); 18,20 (14); 0,04 (1,2,3); -4,5 (12,13)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3040 (w); 2957 (s); 2931 (s); 2897 (m); 2859 (s); 2157 (s); 1602 (s); 1504 (s); 1472 (m); 1407 (m); 1391 (m); 1362 (m); 1261 (s); 1165 (s); 1098 (m); 910 (s); 841 (s); 781 (s)
MS:	304 ( $\text{M}^+$ , 37); 247 (100)



9.2.2.3 1-Brom-2-(4-dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)acetylen **4**

## Variante A:

Ein Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird ausgeheizt. Das Dibromstyrollderivat **3** ( 1,96 g; 5 mmol) wird unter Argon in 10 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,56 g (5 mmol) Kalium-tert.-butanolat und weitere 10 mL abs. Toluol gegeben. Die Lösung wird unter Rückfluß über Nacht gerührt, auf RT abgekühlt, mit 20 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten Petroletherextrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch mit Petrolether als Laufmittel. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird ein gelber Feststoff erhalten (0,75 g; 2,4 mmol).

Ausbeute: 48 %

## Variante B:

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Tropftrichter wird das Dibromstyrollderivat **3** unter Argon in 10 mL abs. DMSO gelöst. Das 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undec-7-en (DBU) wird in 10 mL abs. DMSO gelöst und bei RT unter Rühren zugetropft. 2,5h nach beendeter Zugabe wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL H<sub>2</sub>O abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird mit Petrolether extrahiert, die Petroletherphase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit Petrolether als Laufmittel wird ein gelber Feststoff (s.o.) gewonnen (0,52 g; 1,7 mmol).

Ausbeute: 33 %

## Variante C:

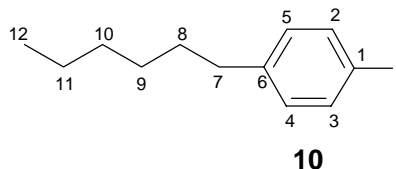
Das geschützte Acetylderivat **8** (6,8 g; 22 mmol) wird in einem ausgeheizten Zweihalskolben unter Argon in 135 mL abs. Aceton gelöst. Nach Zugabe von N-Bromsuccinimid (NBS; 4,7 g; 26,4 mmol) und AgNO<sub>3</sub> (0,26 g; 1,54 mmol) wird der Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt und die Reaktionslösung für 3h unter Argon bei RT gerührt. Danach wird das

Reaktionsgemisch im Eisbad abgekühlt und mit 100 mL H<sub>2</sub>O versetzt. Es wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit je zweimal 100 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit Petrolether als Laufmittel wird ein gelber Feststoff (s.o.) gewonnen (6,11 g; 19,6 mmol).

Ausbeute:	89 %
DC:	R <sub>f</sub> = 0,31 (Petrolether)
Schmelzpunkt:	31°C
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	7,34-7,32 (D, 2H); 6,78-6,76 (D, 2H); 0,9 (S, 9H); 0,2 (S, 6H)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	156,28 (8); 133,42 (4,5); 120,16 (3); 115,46 (6,7); 80,0 (2); 48,0 (1); 25,62 (12,13,14); 18,21 (11); 4,43 (9,10)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2956 (m); 2930 (m); 1601 (s); 1506 (s); 1471 (m); 1362 (w); 1265 (s); 1167(m); 912 (s); 840 (s); 782(m)
MS:	312 (M <sup>+</sup> , 32); 255 (100); 159 (12)

### 9.2.3 Synthese des terminalen Acetylens

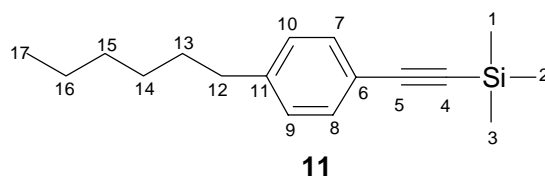
#### 9.2.3.1 4-Iodphenylhexan **10**



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird frisch destilliertes 4-Hexylanilin **9** (42,55 g; 0,24 mol) in 240 mL H<sub>2</sub>O und 60 mL konz. HCl erhitzt, bis die Lösung klar ist. In einem Eis/NaCl-Bad wird auf 0-5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 17,25 g (0,25 mol) NaNO<sub>2</sub> gelöst in 48 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Es wird 5 min gerührt und anschließend das in 63 mL H<sub>2</sub>O gelöste KI (41,5 g; 0,25 mol) sehr langsam bei 0-5°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 5 min ohne Kühlung gerührt, dann die Temperatur auf 40°C erhöht, 10 min gehalten und weiter auf 70-80°C erhöht. Diese Temperatur wird für weitere 15 min beibehalten. Nach dem Abkühlen wird mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit einer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (w = 20 %) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird in einer Vakuumdestillation (0,04 mbar; 105°C) gereinigt. Es wird eine leicht gelbe Flüssigkeit erhalten (43,6 g; 0,15 mol).

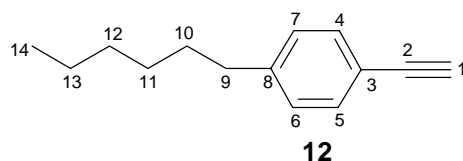
Ausbeute:	63 %
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,61-7,58 (D, 2H); 6,95-6,93 (D, 2H); 2,57-2,53 (T, 2H); 1,60-1,54 (T, 2H); 1,33 (S, 6H); 0,9 (S, 3H)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	142,51 (6); 137,21 (2,3); 130,53 (4,5); 90,47 (1); 35,43 (7); 31,23 (8,10); 28,85 (9); 22,56 (11); 14,06 (12)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2955 (m); 2927 (s); 2855 (m); 1484 (m); 1456 (w); 1399 (w); 1006 (m); 804 (w)
MS:	288 ( $\text{M}^+$ , 64); 217 (100); 91 (29)

### 9.2.3.2 1-Trimethylsilyl-2-(4-hexylphenyl)acetylen **11**



Die Darstellung des geschützten Acetylen **11** erfolgt analog zu Kap. 9.2.2.2. Es werden 28,8 g (0,1 mol) **10** in 400 mL abs. Diethylamin gelöst, 16,6 mL (0,12 mol) Trimethylsilylacetylen, 0,19 g (0,001 mol) CuI und 1,4 g (0,002 mol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  zugeben. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit Petrolether als Laufmittel und es wird eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten (23,6 g; 0,09 mol).

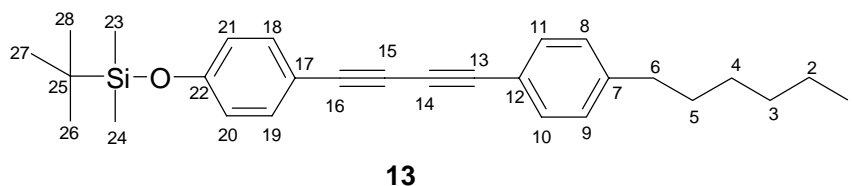
Ausbeute:	91 %
DC:	$R_f = 0,56$ (Petrolether)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,51-7,41 (D, 2H); 7,21-7,15 (D, 2H); 2,75-2,57 (T, 2H); 1,74-1,37 (M, 8H); 0,9 (S, 3H); 0,3 (S, 9H)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3027 (w); 2958 (s); 2929 (s); 2857 (s); 2158 (s); 1608 (w); 1508 (s); 1465 (m); 1408 (w); 1378 (w); 1249 (s); 866 (s); 842 (s); 759 (m)

9.2.3.3 (4-Hexylphenyl)acetylen **12**

In einem mit einem Trockenrohr versehenen Einhalskolben wird das geschützte Acetylen **11** (20 g; 77 mmol) vorgelegt und in 215 mL MeOH und 130 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 77 mL Kalilauge (1 N) gegeben und 1h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel abgezogen, der Rückstand mit Ether extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit Pentan als Laufmittel. Es wird eine klare farblose Flüssigkeit erhalten (12,7 g; 67 mmol).

Ausbeute:	88 %
DC:	R <sub>f</sub> = 0,39 (Petrolether)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	7,41-7,38 (D, 2H); 7,13-7,11 (D, 2H); 3,01 (S, 1H); 2,60-2,57 (T, 2H); 1,58-1,52 (T, 2H); 1,29 (S, 6H); 0,88 (S, 3H)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	114,26 (8); 132,34 (4,5); 128,7 (6,7); 119,56 (3); 84,19 (2); 76,71 (1); 36,2 (9); 32,0 (12; 31,47 (10); 29,2 (11); 22,88 (13); 14,36 (14)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3298 (m); 2928 (s); 2856 (m); 2108 (w); 1508 (m); 1465 (w); 821 (m)
MS:	186 (M <sup>+</sup> , 45); 115 (100)

## 9.2.4 Diacetylenkupplung

9.2.4.1 1-(4-Dimethyl-tert.-butylsilyloxyphenyl)-4-(4-hexylphenyl)butadiin **13**

Varainte A:

In einem Dreihalskolben wird das terminale Acetylderivat **12** (1,69g; 9 mmol) in 25 mL MeOH gelöst und in einem Eis/NaCl-Bad eingekühlt. CuCl (0,018 g; 0,18 mmol) und Hydroxylamin Hydrochlorid (0,044 g; 0,63mmol) werden in 10 mL Ethylamin (70 % in H<sub>2</sub>O) gelöst und zu der Lösung von **12** gegeben. Das Bromacetylderivat **4** (2,81 g; 9 mmol) wird in 100 mL MeOH gelöst und langsam unter Kühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1h bei RT weitergerührt, auf ein Drittel des Volumenseingeengt. Die Reaktionslösung wird mit H<sub>2</sub>O versetzt und anschließend mit Ether extrahiert. Zur Zerstörung des Kupferkomplexes wird eine Spatelspitze KCN zugesetzt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Toluol (v/v 20:1) gereinigt. Es werden gelbe Kristalle (1,76g; 4,2 mmol) nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhalten.

Ausbeute: 47 %

#### Variante B:

Die Acetylenkomponenten **4** (0,62 g; 2 mmol) und **12** (0,75 g; 4 mmol) werden in einem ausgeheizten Zweihalskolben unter Schutzgas in 3 mL Pyrrolidin gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,038 g (0,2 mmol) CuI und 0,070 g (0,1 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> gegeben und 0.5h bei RT gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung auf 50 mL gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegeben, mit Ether extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und wie unter Variante A gereinigt. Es werden 0,59 g (14 mmol) Produkt erhalten.

Ausbeute: 71 %

DC: R<sub>f</sub> = 0,23 (Cyclohexan/Toluol, 20:1)

Schmelzpunkt: 47°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 7,44-7,39 (DD, 4H); 7,15-7,13 (D, 2H); 6,81-6,78 (D, 2H); 2,62-2,59 (T, 2H); 1,6-1,56 (T, 2H); 1,3 (S, 6H); 0,99 (S, 9H); 0,90-0,86 (Q, 3H); 0,21 (S, 6H)

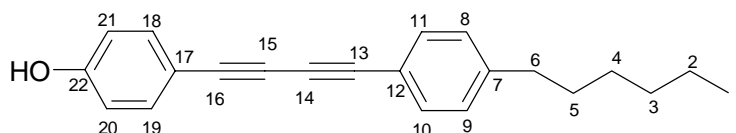
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]: 156,74 (22); 144,40 (7); 134,04 (10,11); 132,36 (18,19); 128,53 (8,9); 120,29 (17); 119,06 (12); 114,5 (20,21); 81,4 (13,16); 73,52 (14); 73,0 (15); 35,98 (6); 31,66 (3); 31,12 (5); 28,9 (4); 25,59 (26,27,28); 22,56 (2); 18,20(25); 13,51 (1); -4,42 (23,24)

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2926 (s); 2855 (m); 2140 (m); 1594 (s); 1503 (s); 1469 (m); 1408 (w); 1361 (w); 1265 (s); 1168 (m); 911 (s); 844 (s); 784 (m)

MS: 416 ( $M^+$ , 100); 359 (78)

## 9.2.5 Darstellung des Amphiphils

### 9.2.5.1 4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenol **14**



**14**

Das geschützte Diacetylen **13** (2,3 g; 5,5 mmol) wird unter Argon in 25 mL abs. THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. 3,49 g (11 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid werden im Argon-gegenstrom zugefügt und die Reaktionslösung 5 min bei 0°C und dann 1h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 mL Wasser zugesetzt, mit Ether extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Aus dem Rohprodukt werden mittels Säulenchromatographie mit Toluol als Laufmittel dunkelbeige Kristalle erhalten.

DC:  $R_f = 0,25$  (Toluol)

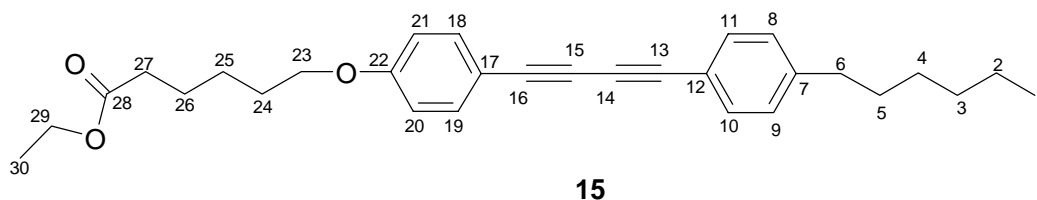
Schmelzpunkt: 94°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7,45-7,41 (DD, 4H); 7,15-7,13 (D, 2H); 6,80-6,78 (D, 2H); 2,62-2,59 (T, 2H); 1,62-1,58 (T, 2H); 1,34-1,30 (S, 6H); 0,90-0,87 (Q, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 156,42 (22); 144,47 (7); 134,30 (10,11); 132,38 (18,19); 128,55 (8,9); 115,65 (20,21); 81,42 (16); 81,28 (13); 73,49 (15); 72,89 (14); 36,0 (6); 31,66 (3); 31,11 (5); 28,90 (4); 22,56 (2); 13,99 (1)

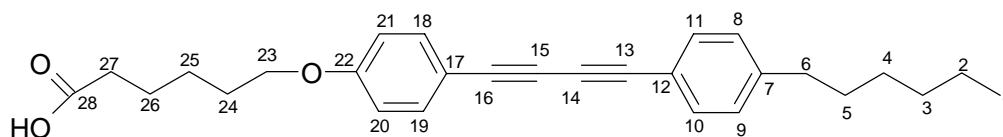
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3407 (m); 3029 (w); 2956 (m); 2920 (s); 2852 (m); 2209 (w); 2139 (m); 1600 (s); 1577 (m); 1504 (s); 1464 (m); 1427 (m); 1340 (w); 1279 (m); 1225 (s); 1167 (s); 100 (w); 831 (s); 813 (s)

MS: 302 ( $M^+$ , 100); 231 (79)

9.2.5.2 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäureethylester **15**

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird das entschützte Diacetylenderivat **14** (0,88 g; 2,9 mmol) in 20 mL Aceton gelöst. 0,4 g (2,9 mmol)  $K_2CO_3$ , je ein Spatel KI und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat sowie 0,8 mL (4,4 mmol)  $\omega$ -Bromhexansäureethylester werden hinzugefügt. Die Reaktionssuspension wird 24h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird sie mit 50 mL  $H_2O$  versetzt, mit Ether extrahiert, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Toluol als Laufmittel. Es wird ein blaßoranger Feststoff erhalten (1,26 g; 2,8 mmol).

Ausbeute:	98 %
DC:	$R_f = 0,30$ (Toluol)
Schmelzpunkt:	34°C
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) [ppm]:	7,45-7,41 (DD, 4H); 7,14-7,12 (D, 2H); 6,84-6,81 (D, 2H); 4,16-4,10 (Q 2H); 3,98-3,94 (T, 2H); 2,62-2,58 (T, 2H); 2,35- 2,30 (T, 2H); 1,70-1,50 (M, 14H); 1,30-1,4(M, 3H); 0,88 (T, 3H)
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) [ppm]:	173,54 (28);159, 75 (22); 144, 34 (7); 134,02 (10,11); 132,32 (18,19); 128,50 (8,9); 119,04 (20,21); 113,63 (21,29); 81,40 (13,16); 73,53 (14); 72,81 (15); 67,72 (23; (60,22 (29); 35,95 (6); 34,18-22,53 (Alkan-C); 14,2 (30)
IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:	2929 (s); 2856 (m); 2113 (w); 2141 (m <sub>9</sub> ); 1734 (s); 1601 (s); 1564 (w); 1504 (s); 1466 (m); 1414 (w); 1375 (w); 1289 (m); 1251 (s); 1170 (s); 1109 (m); 1033 (m); 831 (s)
MS:	444 ( $M^+$ , 100); 302 (45); 231 (71); 143 (42)

9.2.5.3 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäure **16****16**

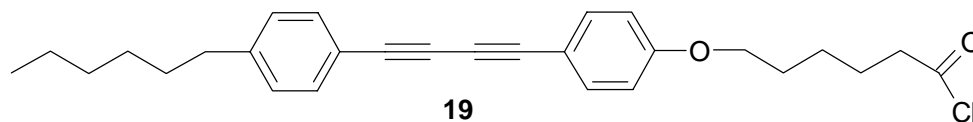
1,25 g (2,8 mmol) der Komponente **15** werden in 40 mL EtOH vorgelegt. 6,27 g (112 mmol) KOH werden, in 40 ml H<sub>2</sub>O gelöst, hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 1h unter Sieden erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionsmischung wird solange mit verdünnter HCl versetzt, bis sie stark sauer reagiert. Dabei fällt ein heller Feststoff aus, der durch Umkristallisation aus EtOH gereinigt wird (0,71 g; 1,7 mmol).

Ausbeute:	61 %
Schmelzpunkt:	176°C
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	7,46-7,41 (DD, 4H); 7,14-7,12 (D, 2H); 6,84-6,82 (D, 2H); 3,98-3,95 (T, 2H); 2,62-2,58 (T, 2H); 2,42- 2,38 (T, 2H); 1,83- 1,70 (M, 2H); 1,73-1,72 (Quin, 2H); 1,70-1,53 (M, 6H); 1,29 (S, 4H); 0,87 (T, 3H)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	179,19 (28); 159,75 (22); 144,40(7); 134,05 (10,11);132,36 (18,19); 128,52 (8,9); 119,08 (21); 114,62 (20);81,50 (13,16); 73,55 (15); 72,86 (14); 67,70 (23); 36,0 (6); 33,78 (27); 31,65 (3); 31,11 (5); 28,8 (25,4); 25,53 (24); 24,35 (26); 22,56 (2); 14,05 (1)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3449 (w); 2927 (m); 2856 (m); 2140 (w); 1698 (s); 1600 (s); 1563 (w); 1504 (s); 1470 (m); 1410 (w); 1289 (m); 1248 (s); 1171 (m); 1107 (w); 1075 (w); 1047 (w); 1015 (w); 832 (m)
MS:	416 (M <sup>+</sup> , 100); 303 (63); 231 (74); 136 (39)
λ <sub>max</sub> :	319 nm



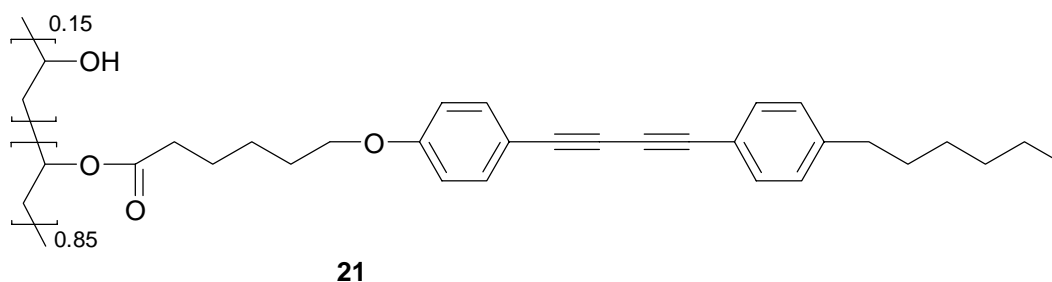
## 9.2.6 Polymeranaloge Veresterung

### 9.2.6.1 6-(4-(4-(4-Hexylphenyl)butadiin)phenoxy)hexansäurechlorid **19**



In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 2,08 g (5 mmol) des Säureamphiphils **16** unter erwärmen in 50 mL abs. Toluol gelöst. Hierzu werden 1,1 mL (12,5 mmol) frisch destilliertes Oxalylchlorid gegeben und die Lösung 3,5h rückflusiert. Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand 1h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das erhaltenen Säurechlorid **19** wird ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung eingesetzt und dazu in 15 mL abs. Toluol aufgenommen.

### 9.2.6.2 DPDA-PVA **21**



Zu dem Poly(vinylalkohol) **20** (0,22 g; 5 mmol) werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter 40 mL abs. Pyridin gegeben und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Reaktionssuspension wird die toluolische Lösung von **19** unter Schutzgas zugetropft. Dabei klart die Lösung auf. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 70°C gerührt, auf RT abgekühlt, in MeOH ausgefällt und über eine Fritte abgetrennt. Zur weiteren Reinigung wird das Polymer **21** in CHCl<sub>3</sub> gelöst, über Celite filtriert und anschließend in MeOH ausgefällt. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt..

Chromophorgehalt: 85 %

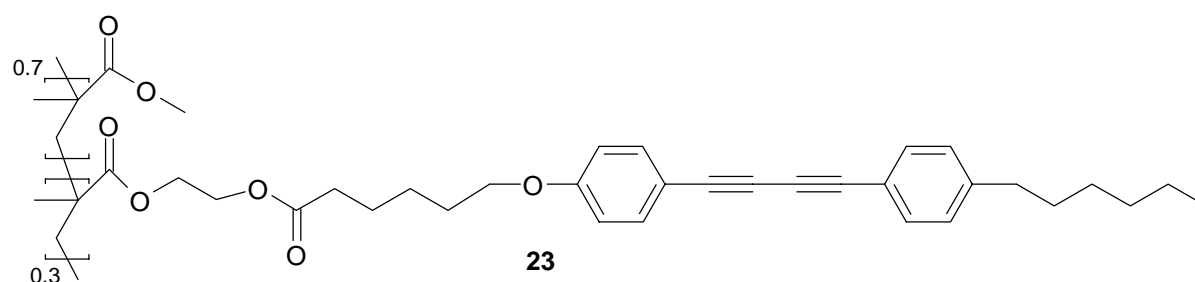
DSC:  $t_g = 71,4^\circ\text{C}$

Phasenübergang = 143°C

Schmelzpunkt = 149,8°C

GPC (RI):	$M_w = 311.896 \text{ g mol}^{-1}$ $M_n = 231.656 \text{ g mol}^{-1}$
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,40-7,38 (D, 4H); 7,10-7,09 (D, 2H); 6,77 (S, 2H); 4,83 (S, 1H); 3,89 (S, 2H); 2,55 (S 2H); 2,25 (S, 2H); 1,70-1,27 (M, 18H); 0,86 (S, 3H)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3419 (w); 2927 (s); 2955 (m); 2212 (w); 2141 (m); 1734 (s); 1601 (s); 1564 (w); 1504 (s); 1467 (m); 1412 (w); 1377 (w); 1344 (w); 1288 (m); 1249 (s); 1169 (s); 1107 (w); 1017 (m); 830 (s)
$\lambda_{\text{max}}$ :	319 nm

### 9.2.6.3 DPDA-Poly(MMA(*co*HEMA) **23**



Die Darstellung des Polymers **23** erfolgt analog zu Kap. 9.2.6.2. Die Abtrennung von überschüssigen Chromophor erfolgt mittels präparativer HPLC mit THF als Elutionsmittel.

Chromophorgehalt:	30 %
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3436 (w); 2948 (s); 2929 (s); 2856 (m); 2213 (w); 2142 (w); 1732 (s); 1602 (s); 1564 (w); 1504 (s); 1468 (m); 1387 (w); 1249 (s); 1170 (s); 1149 (s); 831 (s)

## 9.3 Verwendete Geräte

### Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Büchi, Typ 510, bestimmt.

### NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an dem Gerät Bruker AM 400 (400,1 MHz) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente  $\text{CDCl}_3$ . Als interner Standard wurde, sofern keine Trimethylsilylschutzgruppe in dem Molekül enthalten war, Tetramethylsilan (TMS) verwendet, ansonsten diente das Protonensignal des  $\text{CDCl}_3$  als Referenz.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an dem Gerät AM 400 (100,6 MHz) gemessen. Die Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover aufgenommen.

### Massenspektrometrie

Die Massenspektren der Substanzen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Gerät der Firma Finnigan, Typ MAT 312, angefertigt. Für die massenspektroskopische Untersuchung der abgelösten LB-Filme wurde das Gerät ThermoQuest LCQ mit einer APCI-Quelle eingesetzt. Die einrotierten Lösungen der abgelösten LB-Filme wurden in Acetonitril aufgenommen und über einen Direkteinlaß ohne vorherige Trennung aufgegeben. Die Untersuchungen wurden von Frau Dipl.-Chem. Anke MOSCH am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie in Hannover durchgeführt.

### FTIR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker, Typ Equinox IFS 55, aufgenommen. Die Messungen erfolgten an kapillaren Filmen oder KBr-Preßlingen mit 1 % Probengehalt.

### Gelpermeationschromatographie

Für die GPC wurde ein Flüssigchromatograph der Firma Spectra Physics, Typ SP 8100, mit einer Säulenkombination aus zwei Säulen (PL Gel  $10\mu\text{m}$ , 'mixed B', Säulenlänge 30 cm, Innendurchmesser 7,5 mm, Inline-Vorfilter (Rheodyne)) verwendet. Als Elutionsmittel wurde trockenes, membranfiltriertes, mit Helium entgastes THF eingesetzt. Die Flußrate betrug 1 mL/min und die Temperatur  $55^\circ\text{C}$ . Die Detektion der Proben erfolgte mittels UV-Detektor der Firma Kronwald und mittels RI-Detektor der Firma Waters, Typ R 401. Die Säulenkombination wurde mit Poly(styrol)-Standards geeicht.

Als Säulenkombination für die GPC-Untersuchungen der Lösungen der abgelösten LB-Filme wurden zwei Säulen des Typs PL Gel 5  $\mu\text{m}$  verwendet. Als Elutionsmittel diente trockenes, membranfiltriertes, mit Helium entgastes  $\text{CHCl}_3$ .

### **DSC**

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Netzsch, Typ DSC 204/1/F durchgeführt. Die Proben wurden in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

### **UV/Vis-Spektroskopie**

Die Spektren der Lösungen wurden mit einem Spektrometer Lambda 5 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Zur Messung wurden verschließbare Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Als Referenz diente eine Küvette mit reinem Lösungsmittel.

### **Herstellung der Monoschichten**

Die Spreitlösungen enthielten ungefähr  $8 \cdot 10^{16}$  Moleküle (Lösungsmittel:  $\text{CHCl}_3$ ). Die Konzentration der Polyelektrolyte in der Subphase betrug  $10^{-4}$  mol/L. Die Wartezeit zwischen dem Spreiten und der Kompression der Monoschicht betrug 15 min.

### **Filmwaage**

Die Schub-Flächen-Isothermen wurden an einer Filmwaage der Firma Lauda, Typ FW-1, aufgenommen. Als Subphase diente hochreines Wasser ( $> 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) aus einem NanopureII Filtersystem der Firma Barnstead. Über eine Thermostaten der Firma Julabo, Typ SC 12, wurde die Temperatur der Subphase eingestellt.

### **Filmlift**

Die Übertragung von Monoschichten zu LB-Filmen auf hydrophobisierte Substrate wurde mit Hilfe des Filmlifts der Firma Lauda, Typ FL-1E, vorgenommen.

### **Substrate für den LB-Transfer**

Als Substrat wurden Quarzküvettenfenster der Dicke 1,25 mm und Siliciumwafer benutzt.

Reinigung:

- 15 min im Ultraschallbad in  $\text{CHCl}_3$ , Abspülen mit hochreinem Wasser
- 15 min im Ultraschallbad in einer 1 %igen Lösung Helmanex®, Abspülen mit hochreinem Wasser

- 1,5h in einer frisch präparierten Lösung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) im Volumenverhältnis 30:70, Abspülen mit hochreinem Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom

Die so präparierten Substrate werden durch 12h Lagern in einer Hexamethyldisilazan-Atmosphäre (250 mbar) hydrophobisiert und anschließend für den LB-Transfer eingesetzt.

Die zum Beschichten mit Aluminium eingesetzten Objektträger werden analog gereinigt. Anschließend werden sie mit Aluminium bedampft, mit MeOH gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und Hydrophobisiert.

### **Messung der pH-Werte**

Die Messung der pH-Werte erfolgte mit einem pH-Meter vom Typ GPH014 und einer Standardelektrode GE014 der Firma Greisinger. Die Eichung erfolgte mit Pufferlösungen von pH 4,0 und 7,0.

### **BREWSTER-Winkel-Mikroskopie**

Für die BAM-Aufnahmen wurde ein MiniBAM der Firma NFT, Göttingen, eingesetzt. Dieses Gerät arbeitet mit p-polarisiertem monochromatisches Licht der Wellenlänge  $\lambda = 688 \text{ nm}$  (Diodenlaser). Es ist fest auf den BREWSTER-Winkel der Luft/Wasser-Grenze ( $53^\circ$  zur Oberflächennormalen) eingestellt.

### **Bestrahlungsexperimente**

Die Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe der Firma Oriol (200 Watt, Lichtintensität  $280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) durchgeführt. Mittels eines band-pass-Filters (Spindler und Hoyer) wurde die gewünschte Wellenlänge von  $\lambda = 360 \pm 50 \text{ nm}$  selektiert. Zum Erzeugen von polarisiertem Licht wurde ein Glan-Taylor Prismen Polarisator der Firma LOT verwendet. Die Bestrahlung erfolgte in einer Argon-gespülten Kammer.

### **UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten und LB-Filmen**

Für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren an den Monoschichten und den LB-Filmen wurde ein Spektrometer TIDAS (Transputer-Integriertes Dioden-Array-Spektrometer) der Firma J&M verwendet. Als Lichtquelle diente eine Kombination aus einer Deuterium- und einer Wolframlampe der Firma J&M. Die Referenz bei Aufnahme der UV/Vis-Spektren der Monoschicht ist die reine Subphase ohne Monoschicht, wohingegen bei den LB-Filmen der unbeschichtete Teil des Quarzplättchens als Referenz verwendet wird. Zum Erzeugen von polarisiertem Licht wurde ein Glan-Taylor Prismen Polarisator der Firma LOT verwendet. Für die Aufnahme der

UV/Vis-Spektren in Reflektion wurde zusätzlich ein variabler Aufsatz der Firma Perkin Elmer verwendet.

### **Normierung der UV/Vis-Spektren**

Um die Absorption einer Lösung und eines LB-Films bzw. einer Monoschicht vergleichen zu können, wird die Absorption auf die Anzahl der Chromophoreinheiten pro  $1 \text{ cm}^2$  durchstrahlter Fläche normiert. In Lösung geschieht dies durch Umrechnen der Konzentration der Lösung auf die Anzahl der Chromophoreinheiten pro  $1 \text{ cm}^3$  Lösung. Im LB-Film wird aus dem Platzbedarf pro Chromophoreinheit beim Übertragungsdruck die Anzahl der Chromophoreinheiten pro  $1 \text{ cm}^2$  Substratoberfläche berechnet und mit der Schichtanzahl multipliziert.

## 10 Literatur

- /1/ Weigert, F., *Naturwissenschaften* **9**, 583 (1921)
- /2/ Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N., *Appl. Opt.* **23**, 4309 (1984)
- /3/ Anderle, K.; Birenheide, R.; Eich, M.; Wendorff, J.H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10**, 477 (1989)
- /4/ Anderle, K.; Birenheide, R.; Werner, M.J.A.; Wendorff, J.H., *Liq. Cryst.* **9**, 691 (1991)
- /5/ Fischer, T.; Läscher, L.; Stumpe, J.; Kostromine, S.G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **80**, 453 (1994)
- /6/ Zilker, S.J.; Bieringer, Th.; Haarer, D.; Stein, R.S.; Egmond, J.W.van; Kostromine, S., *Adv. Mater.* **10**, 855 (1998)
- /7/ Eickmans, J., *Chemie heute*, 74 (1998/99)
- /8/ BAYER Research (1998)
- /9/ Trout, J.; Schmiege, J.J.; Gambogi, W.J.; Weber, A.M., *Adv. Mater.* **10**, 1219 (1998)
- /10/ Cimrová, V.; Neher, D.; Kostromine, S.; Bieringer, Th., *Macromolecules* **32**, 8496 (1999)
- /11/ Natansohn, A.; Rochon, P., *Adv. Mater.* **11**, 1387 (1999)
- /12/ Stracke, A.; Wendorff, J.H.; Goldmann, D.; Janietz, D.; Stiller, B., *Adv. Mater.* **12**, 282 (2000)
- /13/ Kim, D.Y.; Li, L.; Jiang, X.L.; Shishankar, V.; Kumar, J.; Tripathy, S.K., *Macromolecules* **28**, 8835 (1995)
- /14/ Barrett, C.J.; Natansohn, A.L.; Rochon, P.L., *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
- /15/ Pedersen, Th.G.; Johansen, P.M., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997)
- /16/ Kumar, J.; Li, L.; Jiang, X.L.; Kim, D.; Lee, S.; Tripathy, S., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998)
- /17/ Andruzzi, L.; Altomare, A.; Ciardelli, F.; Solaro, R.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P.S., *Macromolecules* **32**, 448 (1999)
- /18/ Lefin, P.; Fiorini, C.; Nunzi, J.-M., *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998)
- /19/ Sekkat, Z.; Dumont, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.-Sec. B.* **2**, 359 (1992)
- /20/ Aktsipetrov, O.A.; Mishina, E.D.; Murzina, T.V.; Akhmediev, N.N.; Novak, V.R., *Thin Solid Films* **256**, 176 (1995)
- /21/ Ichimura, K.; Suzuki, Y.; Seki, T.; Hosoki, A.; Aoki, K., *Langmuir* **4**, 1214 (1988)

- /22/ Palto, S.P.; Blinov, L.M.; Yudin, S.G.; Grewer, G.; Schönhoff, M.; Lösche, M., *Chem. Phys. Lett.* **202**, 308 (1993)
- /23/ Menzel, H.; Rütther, M.; Stumpe, J.; Fischer, Th., *Supramol. Sci.* **5**, 49 (1998)
- /24/ Seki, T.; Fukuda, R.; Tamaki, T.; Ichimura, K., *Thin Solid Films* **243**, 675 (1994)
- /25/ Ichimura, K.; Tomita, H.; Kudo, K., *Liq. Cryst.* **20**, 161 (1996)
- /26/ Schadt, M.; Schmitt, K.; Kozinkov, V.; Chigrinov, V., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155 (1992)
- /27/ Unuma, Y.; Miyata, A., *Thin Solid Films* **179**, 497 (1989)
- /28/ Palto, S.P.; Malthête, J.; Germain, C.; Durand, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **282**, 451 (1996)
- /29/ Schönhoff, M.; Mertesdorf, M.; Lösche, M., *J. Phys. Chem.* **100**, 7558 (1996)
- /30/ Natansohn, A.; Xie, S.; Rochon, P., *Macromolecules* **25**, 5531 (1992)
- /31/ Natansohn, A.; Rochon, P.; Meng, X.; Barrett, C.; Buffeteau, Th.; Bonenfant, S.; Pezolé, M., *Macromolecules* **31**, 1155 (1998)
- /32/ Palto, S.P.; Khavrichev, V.A.; Yudin, S.G.; Blinov, L.M.; Udal'yev, A.A., *Mol. Mat.* **2**, 63 (1992)
- /33/ Barnik, M.I.; Kozenkov, V.M.; Shtykov, N.M.; Palto, S.P.; Yudin, S.G., *J. Mol. Electron.* **5**, 53 (1989)
- /34/ Zilker, S.J.; Huber, M.R.; Bieringer, T.; Haarer, D., *Appl. Phys. B* **68**, 893 (1999)
- /35/ Schönhoff, M.; Chi, L.F.; Fuchs, H.; Lösche, M., *Langmuir* **11**, 163 (1995)
- /36/ Palto, S.P.; Durand, G., *J. Phys. II France* **5**, 963 (1995)
- /37/ Stiegman, A.E.; Graham, E.; Perry, K.J.; Khundkar, L.R.; Cheng, L.-T.; Perry, J.W., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7658 (1991)
- /38/ Cadiot, P.; Chodkiewicz, W. in 'Chemistry of Acetylenes', Viehe, H.G. (Hrsg.), S. 597ff, Marcel Dekker, New York, 1969
- /39/ Alami, M.; Ferri, F., *Tetrahedron Lett.* **37**, 2763 (1996)
- /40/ Chodkiewicz, W., *Ann. Chim.* **13**, 819 (1957)
- /41/ Greene, Th., W. 'Protective Groups in Organic Synthesis', S. 100, J. Wiley, New York, 1981
- /42/ Grant, B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 175 (1978)
- /43/ Wortmann, R.; Glania, C.; Krämer, P.; Matschiner, R.; Wolff, J.J.; Kraft, S.; Treptow, B.; Barbu, E.; Längle, D.; Görlitz, G., *Chem. Eur. J.* **3**, 1765 (1997)
- /44/ Meng, H.-H. B.; Dalton, L.R.; Wu, S.-T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 303 (1994)

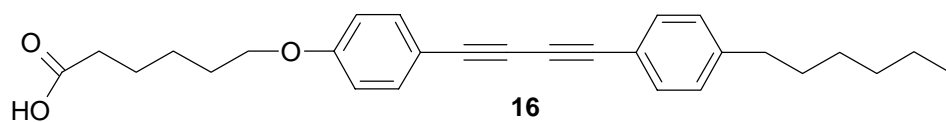
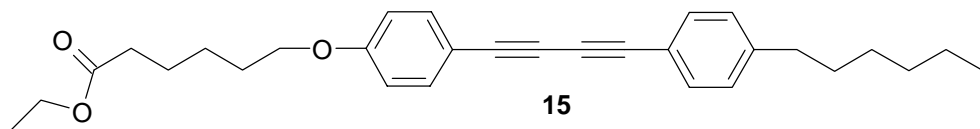
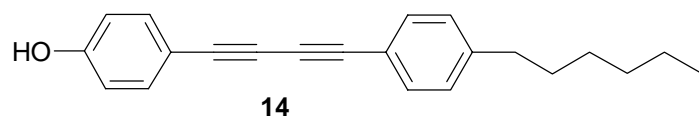
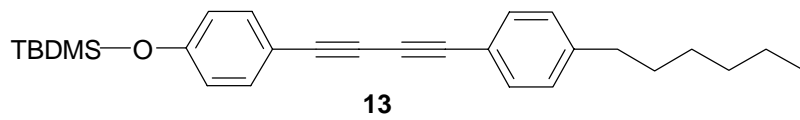
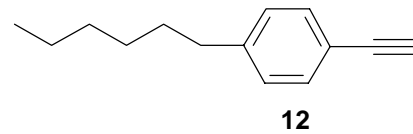
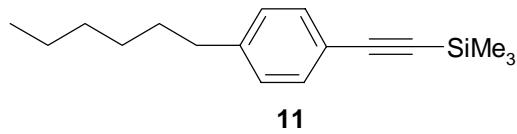
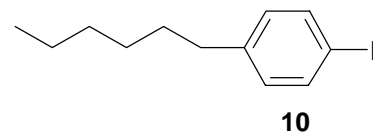
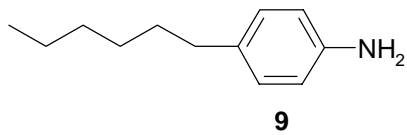
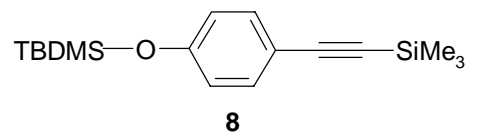
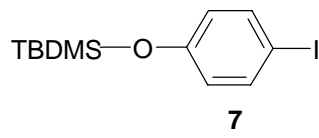
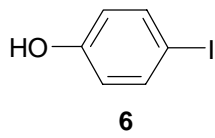
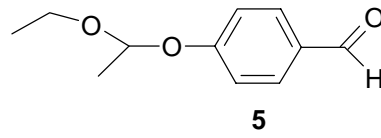
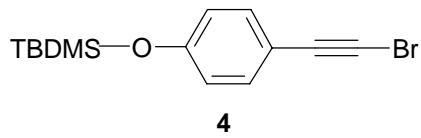
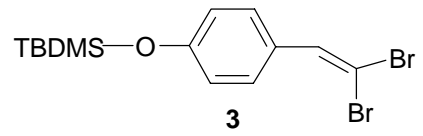
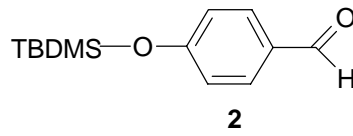
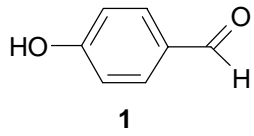


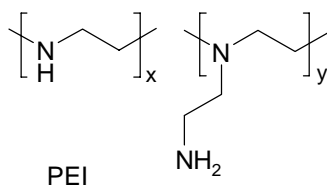
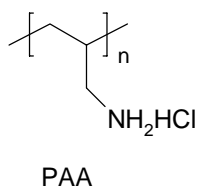
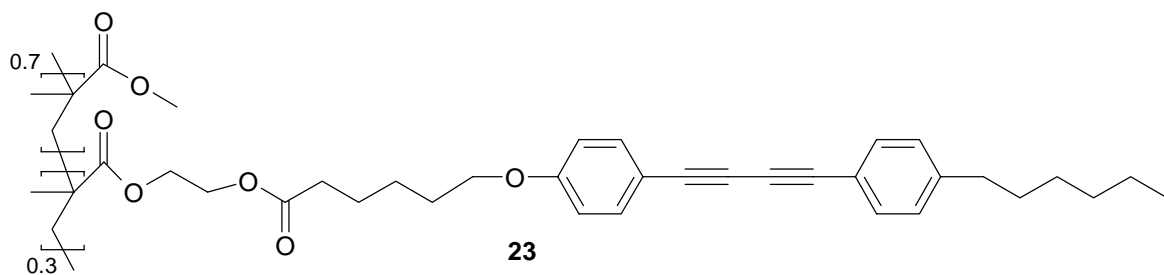
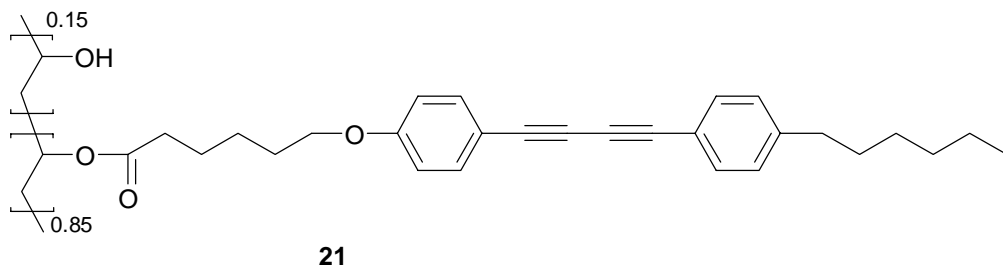
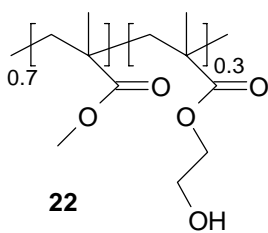
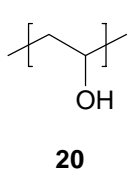
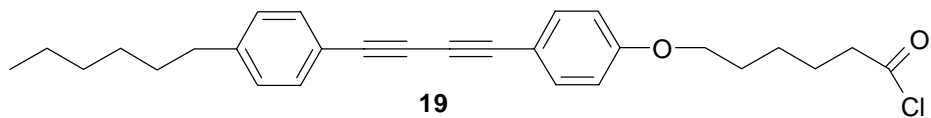
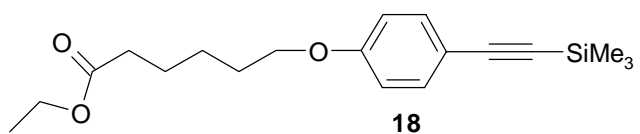
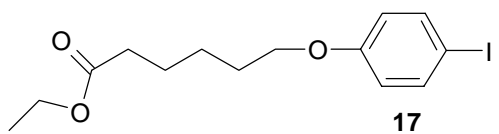
- /45/ Ratovelomanana, V.; Rollin, Y.; G eb ehenne, C.; Gosmini, C.; P erichon, J., *Tetrahedron Lett.* **35**, 4777 (1994)
- /46/ Takahasi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N., *Synthesis*, 627 (1980)
- /47/ Nishikawa, T.; Shibuya, S.; Hosokawa, S.; Isobe, M., *Synlett*, 485 (1994)
- /48/ Tietze, L.F.; Eicher, Th. 'Reaktionen und Synthesen im organisch chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium', S. 157, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 2. Aufl., 1991
- /49/ Organikum, S. 198, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986
- /50/ Seki, T.; Sakuragi, M.; Kawanishi, Y.; Suzuki, Y.; Tamaki, T., *Langmuir* **9**, 211 (1993)
- /51/ Portugall, M.; Ringsdorf, H.; Zentel, R., *Makromol. Chem.* **183**, 2311 (1982)
- /52/ Gavrin, A.J.; Curts, Ch.L.; Douglas, E.P., *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **37**, 4184 (1999)
- /53/ Brückner, R. 'Reaktionsmechanismen', S. 212ff., Spektrum Akademischer Verlag, 1996
- /54/ Engelking, J., Dissertation, Universität Hannover (2000)
- /55/ Winnik, M.A.; Bystryak, S.M.; Chassenieux, C.; Strashko, V.; Macdonald, P.M., *Langmuir* **16**, 4495 (2000)
- /56/ Shimomura, M.; Kunitake, T., *Thin Solid Films* **132**, 243 (1985)
- /57/ Rivas, B.L.; Geckeler, K.E., *Adv. Polym. Sci.* **102**, 171 (1992)
- /58/ Dick, C.R.; Ham, G.E., *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A4**, 1301 (1970)
- /59/ Ulman, A., 'An Introduction to Ultrathin Organic Films', Academic Press, San Diego, 1991
- /60/ Roberts, G. (Hrsg.), 'Langmuir-Blodgett-Films', Plenum Press, New York, 1990
- /61/ H onig, D.; Möbius, D., *J. Phys. Chem.* **95**, 4590 (1991)
- /62/ Ahuja, R.C.; Caruso, P.-L.; Hönig, D.; Maack, J.; Möbius, D.; Overbeck, G.A. in 'Microchemistry', Masuhara, H. (Hrsg.), S. 211ff., Elsevier Science, 1994
- /63/ Kunitake, T., *Coll. Surf.* **19**, 225 (1986)
- /64/ Shimomura, M.; Ando, R.; Kunitake, T., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 1134 (1983)
- /65/ Menzel, H., *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3747 (1994)
- /66/ Minari, N.; Ikegami, K.; Kuroda, S.; Saito, K.; Saito, M.; Sugi, M., *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 222 (1989)
- /67/ Weichart, B., Dissertation, Universität Hannover (1994)
- /68/ Pe acorada, F.; Reiche, J.; Dietel, R.; Zetzsche, T.; Stiller, B.; Knobloch, H.; Brehmer, L., *Langmuir* **12**, 1351 (1996)

- /69/ Menzel, H.; Weichart, B.; Hallensleben, M.L., *Thin Solid Films* **223**, 181 (1993)
- /70/ McClelland, G.M.; Erlandson, R.; Chiang, S. in 'Review of Progresses in Quantitative Nondestructive Evaluation 6', S. 1307ff., Plenum Press, New York, 1987
- /71/ Albrecht, Th.R., Dissertation, Stanford University (1989)
- /72/ Arndt, Th.; Bubeck, Ch.; Schouten, A.J.; Wegner, G., *Microchim. Acta* **II**, 7 (1988)
- /73/ McFate, C.; Ward, D.; Olmsted, J., *Langmuir* **9**, 1036 (1993)
- /74/ Suh, J.; Paik, H.-J.; Hwang, B.K., *Bioorganic Chemistry* **22**, 318 (1994)
- /75/ Tachibana, H.; Yamanaka, Y.; Sakai, H.; Abe, M.; Matsumoto, M., *Polymer* **42**, 1995 (2001)
- /76/ Winnick, M.A.; Bystryak, S.M.; Liu, Z.; Siddiqui, J., *Macromolecules* **31**, 6855 (1998)
- /77/ Nishiyama, K.; Kurihara, M.-A.; Fujihira, M., *Thin Solid Films* **179**, 477 (1989)
- /78/ Kobayashi, M.; Hoshi, T.; Okubo, J.; Hiratsuka, H.; Harazano, T.; Nakagawa, M.; Tanizaki, Y.M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2905 (1984)
- /79/ Hoshi, T.; Okubo, J.; Kobayashi, M.; Tanizaki, T., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3867 (1986)
- /80/ McRae, E.G.; Kasha, M. in 'Physical Processes in Radiation Biology', S. 23ff., Academic Press, New York, 1964
- /81/ Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A., *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965)
- /82/ Werkman, P.J.; Wieringa, R.H.; Schouten, A.J., *Langmuir* **13**, 6755 (1997)
- /83/ Menzel, H., Universität Hannover, persönliche Mitteilung
- /84/ Wiesler, D.G.; Feigin, L.A.; Majkrzak, C.F.; Ankner, J.F.; Berzina, T.S.; Troitsky, V.I., *Thin Solid Films* **266**, 69 (1995)
- /85/ Momose, A.; Hirai, Y., *Thin Solid Films* **204**, 175 (1991)
- /86/ Kajiyama, T.; Zhang, L.; Uchida, M.; Oishi, Y.; Takahara, A., *Langmuir* **9**, 760 (1993)
- /87/ Foster, M.D., The University of Akron, Akron, Ohio, USA, persönliche Mitteilung
- /88/ Jones, C.; Reeve, T.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 99 (1980)
- /89/ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', S. 41ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 5. Aufl., 1995
- /90/ Wegner, G., *Z. Naturforschg.* **24b**, 824 (1969)
- /91/ Wegner, G., *Chimia* **28**, 475 (1974)
- /92/ Tieke, B.; Wegner, G.; Naegle, D.; Ringsdorf, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **15**, 764 (1976)
- /93/ Day, D.; Ringsdorf, H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **16**, 205 (1978)
- /94/ Tieke, B., *Adv. Polym. Sci.* **71**, 79 (1985)

- /95/ Wegner, G., *Polym. Lett.* **9**, 133 (1971)
- /96/ Büchi, G.; Perry, C.W.; Robb, E.W., *J. Org. Chem.* **27**, 4106 (1962)
- /97/ Obi, M.; Morino, S.; Ichimura, K., *Chem. Mater.* **11**, 1293 (1999)
- /98/ Winterfeldt, E. in 'Chemistry of Acetylenes', S. 271ff., Ed. Viehe, H.G., Marcel Dekker, New York, 1969
- /99/ March, J. 'Advanced Organic Chemistry', S. 683ff., 3rd Ed. John Wiley, 1985
- /100/ Armanath, V.; Anthony, D.C.; Armanath, K.; Valentine, W.M.; Wetterau, L.W.; Graham, D.G., *J. Org. Chem.* **56**, 6924 (1991)
- /101/ Vollhardt, K.P.C., 'Organische Chemie', S.740, VCH, 1. Aufl., 1988
- /102/ Rambke, J., Dissertation, Universität Hannover (1996)
- /103/ Whitten, D.G.; Worsham, P.R., *Org. Coat. Plast. Chem.* **38**, 572 (1978)
- /104/ Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. in 'Purification of Laboratory Chemicals', 3rd Ed. Pergammon Press, Oxford, 1988

## Molekülverzeichnis:





# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Heike Lackmann  
Geburtsdatum: 12.05.1967 in Rotenburg/Wümme  
Familienstand: ledig

## **Schulbildung:**

1973 - 1977 Grundschule in Bomlitz  
1977 - 1979 Orientierungsstufe in Bomlitz  
1979 - 1986 Gymnasium in Walsrode  
Abschluß: Abitur, Juni 1986

## **Berufsausbildung:**

09/1986 - 06/1988 Ausbildung als Chemielaborjungwerker  
Wolff Walsrode AG in Bomlitz  
Abschluß: Chemielaborjungwerker  
06/1988 - 01/1990 Ausbildung als Chemielaborantin  
Wolff Walsrode AG in Bomlitz  
Abschluß: Chemielaborantin

## **Hochschulausbildung:**

10/1989 - 08/1995 Studium der Chemie an der Universität Hannover  
02/1992 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
02/1995 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
08/1995 Abschluß des Studiums mit der Beendigung der Diplomarbeit bei  
Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. K.Schügerl am Institut für Technische Chemie  
der Universität Hannover  
Thema der Diplomarbeit: 'Enzymatische Analysenmethoden für die  
biotechnologische Prozeßkontrolle mittels einesFIA-Systems'  
03/1997 - 01/2001 Anfertigung einer Dissertation am Institut für Makromolekulare  
Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Priv.-Doz. Dr. H.  
Menzel  
Thema der Dissertation: 'Photoprozesse von Diphenyldiacetylen in  
Polymersystemen mit unterschiedlicher supramolekularer Ordnung'  
03/1997 - 02/1998 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Makromolekulare  
05/1998 - 09/1998 Chemie der Universität Hannover  
09/1988 - 09/2000