

**Synthese und Untersuchung  
von Derivaten des Azobenzols mit Silananker  
zur Darstellung photoschaltbarer Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Stephanie Möller

aus Dortmund

Göttingen 2012

Referentin/Referent: Prof. Dr. Diederichsen

Korreferentin/Korreferent: Prof. Dr. Vana

Ggf. weitere Referentin/weiterer Referent: Prof. Dr. Janshoff, Prof. Dr. Schroeder, Prof. Dr. Wodtke

Tag der mündlichen Prüfung 18.04.2013

---

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	3
Abkürzungsverzeichnis .....	7
Strukturformeln und Benennung der synthetisierten Moleküle .....	9
Zusammenfassung .....	1
1. Einleitung .....	4
1.1    Photoschaltbare Systeme .....	4
1.2    Manipulation von Tropfen entlang einer Oberfläche .....	7
1.3    Aufbau von <i>Self-Assembled Monolayer</i> (SAM) .....	11
1.4    Aufgabenstellung .....	13
2 Methoden .....	15
2.1    Ellipsometrie .....	15
2.1.1    Grundlagen und Aufbau des Ellipsometers .....	15
2.1.2    Bestimmung von Schichtdicken .....	16
2.2    Kontaktwinkelmessung .....	17
2.2.1    Young-Gleichung .....	17
2.2.2    Experimenteller Aufbau zur Manipulation von Tropfen .....	19
2.3    Rasterkraftmikroskop .....	20
2.4    UV-/VIS-Spektroskopie .....	22
2.4.1    Grundlagen und das <i>Lambert-Beer'sche</i> Gesetz .....	22
2.4.2    Experimenteller Aufbau mit Temperatursteuerung .....	23
2.4.3    Arrhenius-Gleichung .....	24
2.5    Brewster-Winkel-Mikroskopie .....	27
2.5.1    Schubflächenisotherme und Brewster-Winkel .....	27
2.5.2    Experimenteller Aufbau .....	28

---

3	Ergebnisse und Diskussion .....	30
3.1	Berechnung der Aktivierungsenergie.....	30
3.1.1	Aufnahme der UV-/VIS-Spektren.....	30
3.1.1.1	Ergebnisse .....	30
3.1.1.2	Diskussion .....	33
3.1.2	Untersuchung zur Reversibilität der Konfigurationsänderung.....	36
3.1.2.1	Ergebnisse .....	36
3.1.2.2	Diskussion .....	40
3.1.3	Bestimmung und Beeinflussung der Aktivierungsenergie.....	41
3.1.3.1	Ergebnisse .....	41
3.1.3.2	Diskussion .....	47
3.2	Darstellung photoschaltbarer Oberflächen.....	53
3.2.1	Synthese photoschaltbarer Organosilane .....	53
3.2.1.1	Ergebnisse .....	53
3.2.1.2	Diskussion .....	55
3.2.2	Beschichtung von SiO <sub>2</sub> -Oberflächen .....	57
3.2.2.1	Ergebnisse .....	57
3.2.2.2	Diskussion .....	64
3.2.3	Manipulation von Tropfen .....	66
3.2.3.1	Ergebnisse .....	66
3.2.3.2	Diskussion .....	68
3.2.4	Mischbeschichtungen .....	73
3.2.4.1	Ergebnisse .....	73
3.2.4.2	Diskussion .....	75
3.3	Charakterisierung der Schichtbildung mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie .	77
3.3.1	Schubflächenisotherme .....	77
3.3.1.1	Ergebnisse .....	77

---

3.3.1.2	Diskussion .....	82
3.3.2	Schubflächenisotherme nach der Photoisomerisierung.....	83
3.3.2.1	Ergebnisse .....	83
3.3.2.2	Diskussion .....	84
4	Experimenteller Teil.....	87
4.1	Materialien .....	87
4.1.1	Chemikalien .....	87
4.1.2	Instrumentelle Analytik.....	88
4.1.3	Beschichtungssubstrate .....	90
4.2	Silanisierung von SiO <sub>2</sub> -Oberflächen .....	91
4.3	Synthesen .....	91
4.3.1	Allgemeine Versuchsvorschrift der Azokupplung (AV1) .....	91
4.3.2	Allgemeine Versuchsvorschrift der Nukleophilen Substitution (AV 2) .....	92
4.3.3	Allgemeine Versuchsvorschrift der Hydrosilylierung (AV 3).....	92
4.3.4	Darstellung von 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen ..	93
4.3.5	Darstellung von 1-(4-(10-Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen.....	94
4.3.6	Darstellung von 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol.....	95
4.3.7	Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen .	97
4.3.8	Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen .....	98
4.3.9	Darstellung von 4-((4'-Decylphenyl)diazenyl)phenol .....	99
4.3.10	Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen	101
4.3.11	Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen.....	102
4.3.12	Darstellung von 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol.....	103
4.3.13	Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen .....	104

4.3.14	Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen .....	106
4.3.15	Darstellung von 6-(4-Phenylazophenoxy)hexen .....	107
4.3.16	Darstellung des Darstellung von 1-(4-(Hexyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-phenyl)diazen.....	108
4.3.17	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten .....	109
4.3.18	Kontaktwinkelmessung .....	111
5	Ausblick .....	111
6	Literaturverzeichnis.....	113
7	Anhang .....	121
	Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.....	121

---

## Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
C <sub>n</sub>	Kurzform von -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - mit n = 1, 2, 3 ....
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C-Kernresonanzspektroskopie
d	Schichtdicke
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
E	Energie
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
GC	Gaschromatographie
<sup>1</sup> H-NMR	Protonen-Kernresonanzspektroskopie
IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
k	Geschwindigkeitskonstante
k <sub>A</sub>	Absorptionskonstante
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
KW	Kontaktwinkel eines Wassertropfens
m. p.	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
Ph	Phenyl
R	Rest
RT	Raumtemperatur
RMS	root mean square
Rück	Reisomerisierung (cis→trans)
SAM	<i>Self-Assembled-Monolayer</i> (selbstorganisierende Monolage)
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VIS	Visueller Bereich
[X]	Konzentration der Moleküle X

$\Theta_{adv} / \Theta_{rec}$	fortschreitender/ rückziehender (advancing/ receding) Kontaktwinkel
$\Theta_{KW}$	statischer Kontaktwinkel
$\emptyset$	Durchmesser
$\chi$	Molenbruch



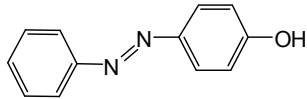
---

## Strukturformeln und Benennung der synthetisierten Moleküle

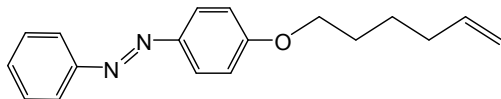
### Farbstoff

---

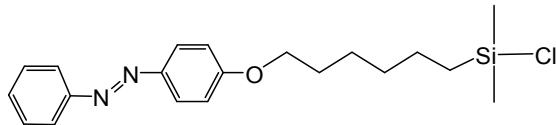
#### 4-Phenylazophenol



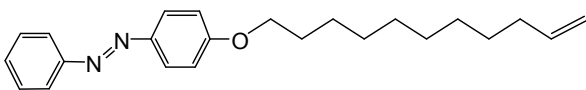
#### 1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



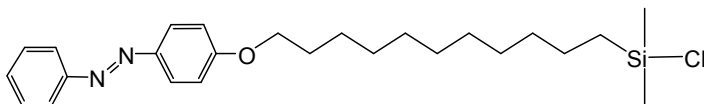
#### 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen



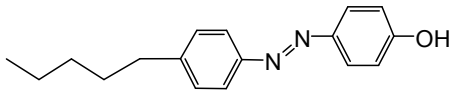
#### 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen



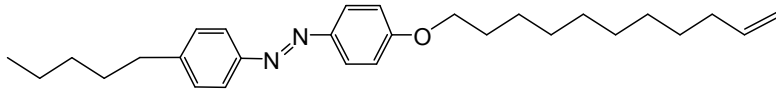
#### 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



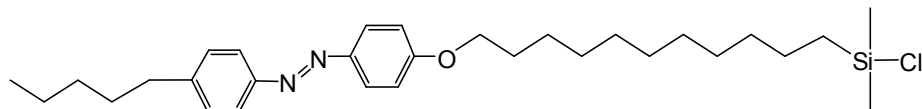
4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol



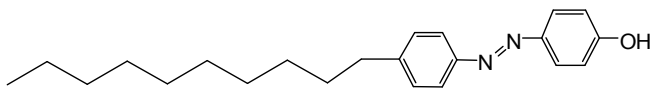
1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen



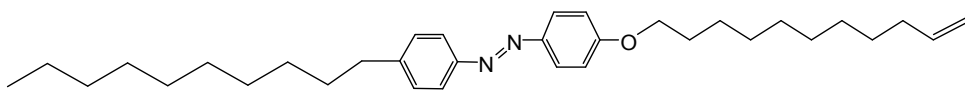
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen



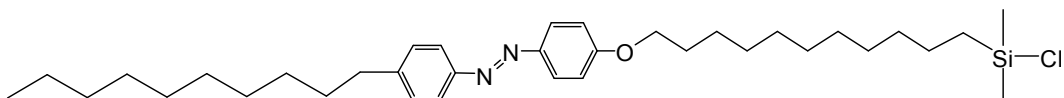
4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol



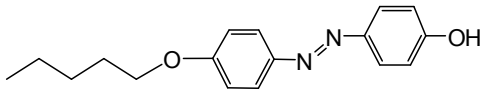
1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen



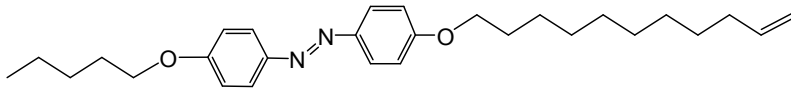
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-decylphenyl)diazen



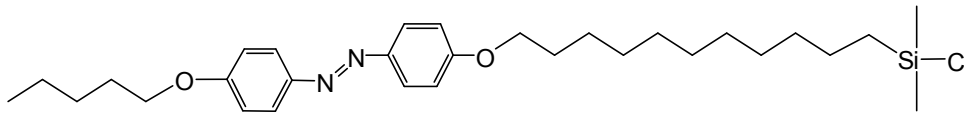
*4-(4-Pentyloxyphenyl)diazenylphenol*



*1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen*



*1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen*



## Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Synthese von Derivaten des Azobenzols mit Silananker zur Darstellung photoschaltbarer Oberflächen. Dies ist ein Ansatz zum Aufbau photoschaltbarer Oberflächen, bei der nur ein Reaktionsschritt an der Oberfläche benötigt wird und keine weitere Oberflächenreaktion zur Funktionalisierung der Oberfläche gebraucht wird, wie sie in der Literatur beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit wird eine Vorschrift zur Synthese photoschaltbarer Organosilane mit unterschiedlichen Endgruppen beschrieben (Abb. I). Dieses Verfahren basiert auf der Darstellung photoschaltbarer Organothiole auf Goldoberflächen.

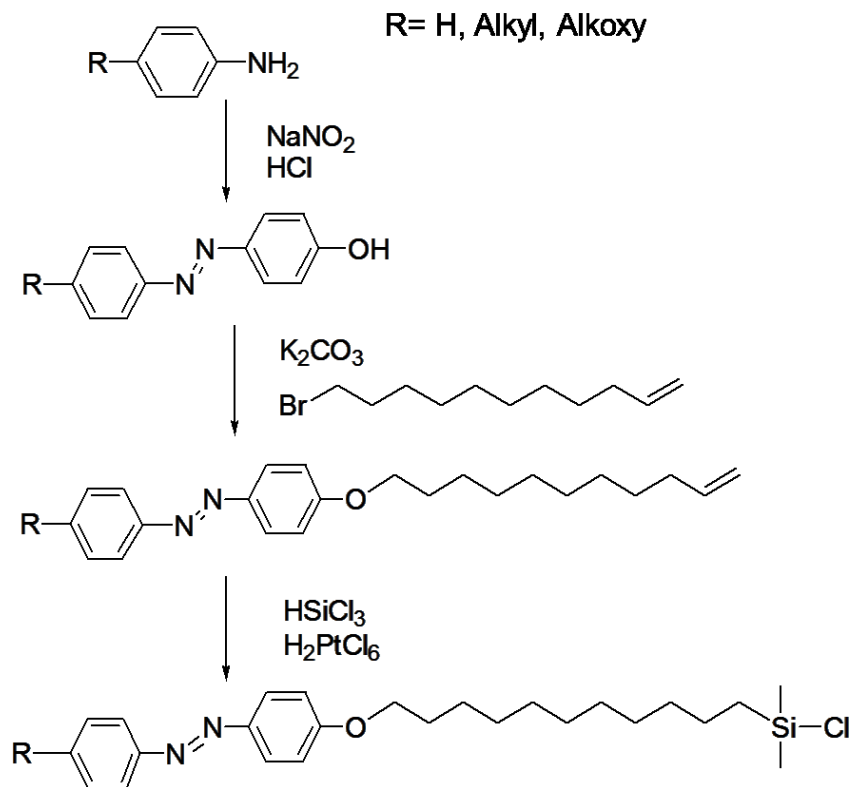


Abb. I: Syntheseroute zur Darstellung photoschaltbarer Organosilane.

Die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen erfolgt mittels  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, DC und GC-MS. Die analytische Kontrolle der Edukte und der weiteren synthetisierten Zwischenstufen mit endständigen funktionellen Gruppen und aller photoschaltbaren Organosilane zeigt, dass alle photoschaltbaren Organosilane erfolgreich synthetisiert werden, jedoch mit unterschiedlicher Reinheit. Auf Grund der Silanankergruppe wird jede dieser

Verbindungen kovalent auf eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche gebunden. Die Schichtdicke wird mittels Ellipsometrie bestimmt und eine weitere Charakterisierung erfolgte durch die Bestimmung des Kontaktwinkels verschiedener Flüssigkeiten. Die Synthese der Derivate des Azobenzols mit Silananker erfolgt in mehreren Stufen. Im ersten Schritt erfolgt die Darstellung eines Farbstoffs durch ein in para-Stellung substituiertes Anilin über die Azokupplung. Im zweiten Schritt wird eine Alkylkette durch eine nukleophile Substitution mit 11-Brom-1-undecen bzw. 6-Brom-1-hexen erreicht und im dritten Syntheseschritt wird eine Silanankergruppe mittels Hydrosilylierung angebunden. Die Beschichtung von SiO<sub>2</sub>-Oberflächen wird durch den Prozess der *Self-Assembled Monolayer* erreicht. Dabei werden monosubstituierte Organochlorsilane verwendet, da diese im Gegensatz zu Trichlorsilanen bessere *Monolayer* ausbilden. Es werden verschiedene endständige funktionelle Gruppen eingeführt, so dass mit steigender Kettenlänge immer dickere bzw. dichtere Schichten gebildet werden. Die unterschiedliche Ausbildung eines Oberflächenfilms eines photoschaltbaren Azofarbstoffes nach der ersten bzw. zweiten Synthesestufe mit endständiger C<sub>10</sub>-Kette als funktionelle Gruppe an einer Wasser-Luft-Grenzfläche wird mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie in Kombination mit einem *Langmuir-Pockels-Trog* gezeigt. Der höhere Platzbedarf für die *cis*-Konfiguration im Gegensatz zur *trans*-Konfiguration wird nach Bestrahlung der Oberfläche aus den aufgenommenen Schubflächen-Isothermen bestimmt.

Die für die Photoisomerisierung benötigten Energien werden mittels Arrhenius-Gleichung an Hand der UV-/VIS-Spektren bestimmt und diskutiert. Es wird gezeigt, dass diese nicht nur abhängig von dem Substituenten *R*, sondern auch von den verwendeten Lösungsmitteln sind, wobei diese Abhängigkeit auf der Grundlage der verschiedenen Reaktionsmechanismen der Photoisomerisierung erörtert wird. Bei allen Farbstoffen wird eine *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung der chemischen Verbindung bei Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlängen in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet. Die nachfolgende Rückreaktion (*cis*-/*trans*-Konfigurationsänderung) wird nur bei denjenigen Farbstoffen beobachtet, die einen hohen Extinktionskoeffizienten in Lösung besitzen.

Die Beeinflussung der Benetzbarkeit wird während der Konfigurationsänderung auf diesen photoschaltbaren Oberflächen durch Kontaktwinkelmessungen untersucht. Diese wird durch die Bildung einer homogenen Oberfläche beeinflusst. Die Homogenität der Oberfläche zeigt die Hysterese, die abhängt von den funktionellen Gruppen der synthetisierten photoschaltbaren Organosilane. Die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung auf einer Oberfläche

erfolgte durch Bestrahlung der Oberfläche mit UV- bzw. blauem Licht. Die Einführung einer Alkylkette ( $C_5$  bzw.  $C_{10}$ ) als funktionelle Endgruppe führt zum Teil zu einer Verbesserung der Homogenität der Oberfläche. Durch Mischbeschichtungen von photoschaltbaren und nicht-photoschaltbaren verbessert sich die Änderung des Kontaktwinkels bei der Bestrahlung der photoschaltbaren Oberflächen nicht, so dass auch andere Lösungsansätze z.B. die Verwendung anderer Oberflächen, die Erhöhung der Konzentration der photoschaltbaren Verbindungen an der Oberfläche oder der Einsatz hydrophiler Endgruppen in der Diskussion berücksichtigt werden.

# 1. Einleitung

## 1.1 Photoschaltbare Systeme

Die Verwendung von Licht zur Steuerung verschiedener Prozesse ist sehr attraktiv für die Freisetzung von chemischen Verbindungen [1, 2], Photostrukturierung [3] und Beeinflussung der Benetzbarkeit durch molekulare Schalter [4]. Solche molekularen Schalter werden in der Natur genutzt z.B. beim Sehprozess. Dabei wird die durch Licht initiierte *cis*-/*trans*-Isomerisierung des 11-*cis*-Retinals im Rhodopsin zur Auslösung des optischen Signals genutzt, die einen photonenpumpenden Photozyklus durch eine Strukturänderung auslöst [5, 6]. Es ist von Interesse solche technisch/chemischen Systeme nachbilden zu können. Als Basis werden u. a. photoschaltbare Systeme verwendet. Die verwendeten photoschaltbaren Systeme besitzen die Eigenschaft durch eine Photoisomerisierung ihre Konfiguration zu ändern. Bei der Photoisomerisierung handelt es sich um eine Reaktion, die durch Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlängen induziert wird [7]. Ein Beispiel ist die Konfigurationsänderung der Azobenzole und ihrer Derivate, die sowohl photochemisch, als auch elektronisch induziert wird. Die Azobenzole besitzen die allgemeine Formel  $R^1\text{-Ph-N=N-Ph-R}^2$  (Abb. 1). Der erste Azofarbstoff wurde 1861 von C. Meine entdeckt und Anilingelb genannt [8]. Die elektronisch induzierte Konfigurationsänderung beschreibt *HENZL et al.* bei der Isomerisierung auf einer Au(111)-Oberfläche mit Hilfe inelastisch tunnelnden Elektronen, wodurch Energie auf das Molekül durch die Positionierung einer Rastertunnelmikroskop-Spitze übertragen wird [9].

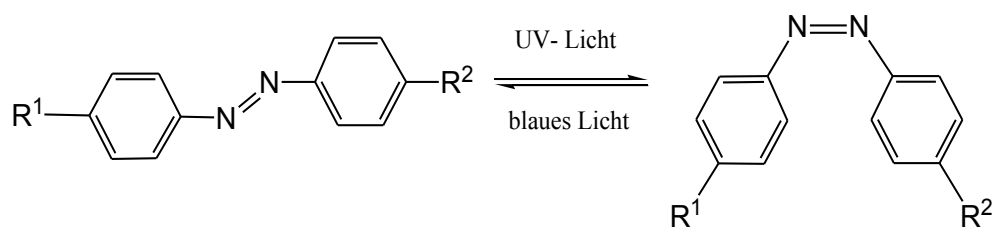


Abb. 1: Schematische Darstellung der Photoisomerisierung eines substituierten Azobenzols.

Bei Derivaten des Azobenzols bewirkt eine Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge eine *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung. (Abb. 1). Diese Änderung der Konfiguration ist

reversibel [10]. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt das Molekül in der *trans*-Konfiguration vor. Das zugehörige Orbitaldiagramm (Abb. 2) zeigt die drei höchsten besetzten und die drei niedrigsten unbesetzten p-Orbitale des Azobenzolsystems. Da die nichtbindenden Orbitale der beiden Stickstoffatome miteinander wechselwirken, spalten sie sich in zwei Orbitale auf ( $n_a$  und  $n_b$ ). Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist teilweise verboten, d. h. dieser Übergang ist bei der *trans*-Konfiguration verboten, aber bei der *cis*-Konfiguration erlaubt, da sich die energetische Lage der Orbitale bei der Photoisomerisierung ändert.

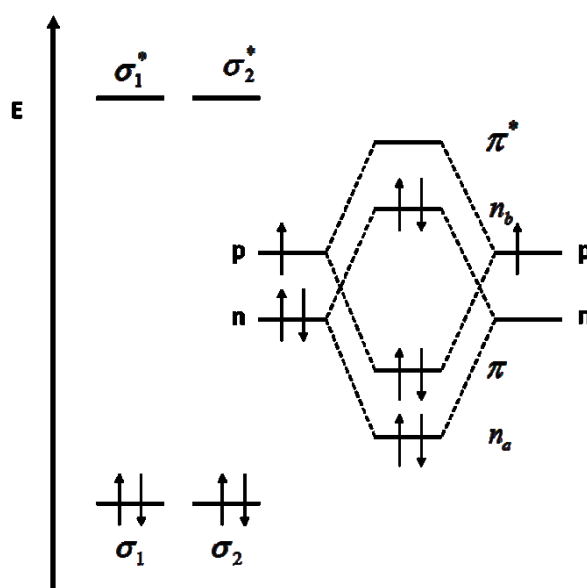
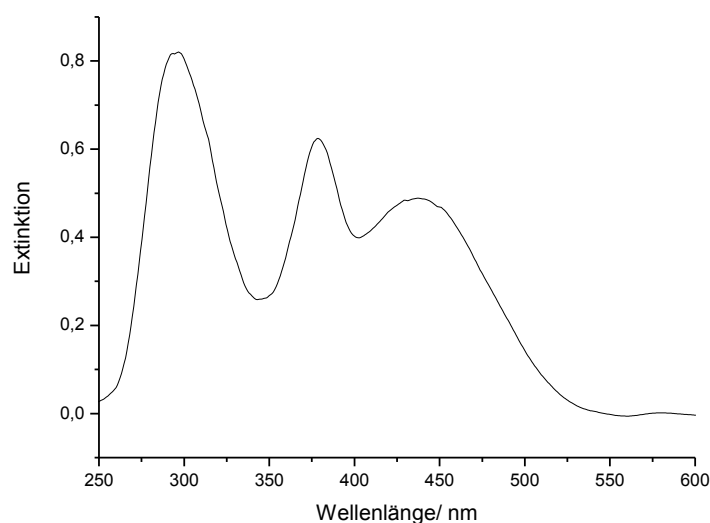


Abb. 2: MO-Schema der Azogruppe in der *trans*-Konfiguration.

Die Derivate des Azobenzols sind auf Grund ihrer Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich mit der Azogruppe als Chromophore farbig. Ihr Spektrum zeigt insgesamt zwei bis drei Absorptionsmaxima. Beim Azobenzol liegt ein Absorptionsmaximum im UV-Bereich bei 314 nm, dem der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in der *trans*-Konfiguration zugeordnet wird und ein weiteres Absorptionsmaximum bei 440 nm, welches dem Übergang des Moleküls in der *cis*-Konfiguration entspricht. In der *trans*-Konfiguration ist das Azobenzol langgestreckt, während in der *cis*-Konfiguration einer der Benzolringe aus der Ebene herausgedreht ist. Dies führt zu einer Abstoßung der beiden Phenylgruppen und somit zu einer Destabilisierung. Auf Grund dieser repulsiven Kräfte liegt der *cis*-Zustand um  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem thermodynamisch stabilen *trans*-Zustand. [11] Die beiden Konfigurationen unterscheiden sich dabei nicht nur in ihrer Struktur, sondern auch in ihren Absorptionsspektren, ihren Brechungsindizes und in ihren Dielektrizitätskonstanten. Im Absorptionsspektrum einiger Derivate des Azobenzols erscheinen drei Absorptionsbanden (Abb. 3). Im Falle des 4-



Phenylazophenols liegt das Absorptionsmaximum in der *trans*-Konfiguration, welches dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang entspricht, bei 340 nm, und in der *cis*-Konfiguration bei 430 nm und ist dem  $n_b \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Bei Wellenlängen unter 300 nm werden zusätzlich auch die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge angeregt. Die Wellenlängen und die Energien, die für die Änderung der Konfiguration benötigt werden, sind dabei abhängig vom Substituenten  $R$  und von der chemischen Umgebung [12, 13].



**Abb. 3:** UV-/VIS-Spektrum des 4-Phenylazophenols: Zuordnung des Übergangs  $\pi \rightarrow \pi^*$  bei 300 nm und des Übergangs  $n_b \rightarrow \pi^*$  bei 367 nm und des Übergangs  $n_b \rightarrow \pi^*$  bei 442 nm;  $c = 0,2$  mM in Isooktan.

Die Änderung der Konfiguration der Derivate des Azobenzols verläuft in zwei Schritten (Abb. 4). In der Literatur werden zwei Mechanismen diskutiert. Bei dem ersten Mechanismus verläuft die Änderung über eine *out-of-plane* Rotation der  $-N=N-$  Bindung und der zweite über eine *in-plane* Inversion. Die Untersuchung von *CRECCA et al.* zeigen, dass Substituenten diesen Mechanismus beeinflussen. Elektronendonatoren als Substituenten erhöhen die Energiebarriere und somit die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Photoisomerisierung über den Inversionsmechanismus. *CRECCA et al.* untersuchten dabei die Mechanismen verschieden substiuierter Derivate des Azobenzols ( $R = H, NH_2, NHCOCH_3, NO_2NH_2$  und  $NO_2NO_2$ ) bezüglich ihrer energetischen Barriere. Die energetische Barriere ist im Falle der Inversion mit  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  kleiner als für die Rotation mit  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Daher läuft die Konfigurationsänderung über die Inversion bevorzugt ab [14].

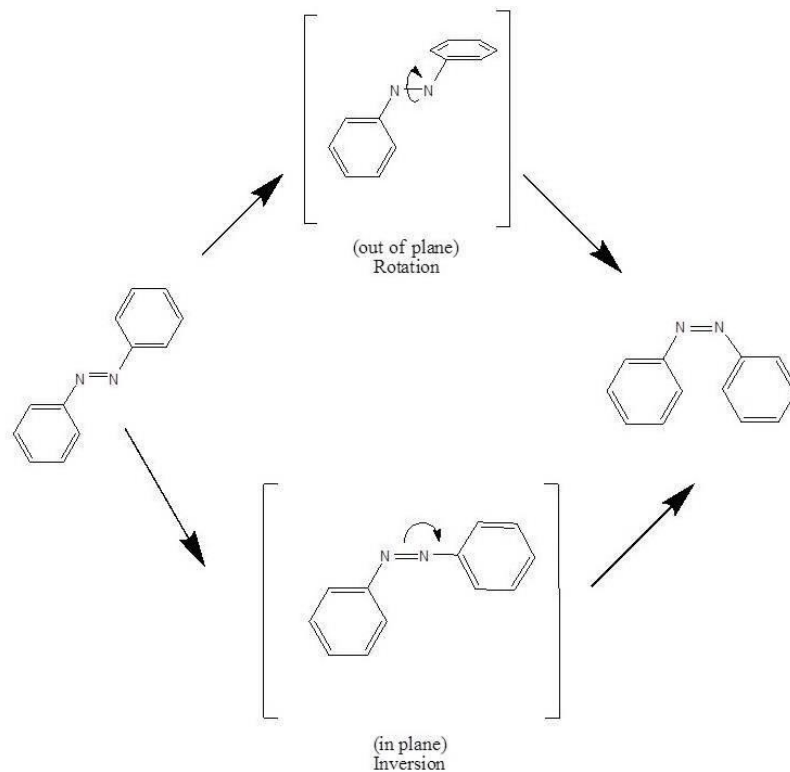


Abb. 4: Mechanismus der Photoisomerisierung eines unsubstituierten Azobenzols.

Durch die Stabilität der verschiedenen Zustände ergeben sich vielfältige technische Anwendungen. Ein Beispiel sind die Bewegungen elektronischer Bauteile bei molekularen Maschinen, die durch die Umsetzung von Lichtenergie in mechanische Energie induziert werden [15]. Dabei sind die Komponenten so konzipiert, dass eine externe Stimulation z. B. durch Licht maschinen ähnliche Bewegungen ausführen. Ein Beispiel stellt ein mit Azobenzoleinheiten modifizierter Kronenether dar. Der cyclische Ring wird bei der lichtinduzierten Konfigurationsänderung geweitet bzw. zusammengezogen. [15]

## 1.2 Manipulation von Tropfen entlang einer Oberfläche

Für die Industrie haben die Azofarbstoffe eine große Bedeutung wegen der Vielzahl und Einfachheit der Substitutionsreaktionen an den Azofarbstoffen zugrunde liegenden aromatischen oder heteroaromatischen Systemen. Darüber hinaus sind sie relativ preiswert und in großen Mengen zu synthetisieren. Eine Vielzahl von funktionellen Gruppen können eingeführt werden, so dass maßgeschneiderte Moleküle gezielt für spezielle Anwendungen synthetisiert werden, die unter anderem in der Textilbranche als Farbstoffe von Bedeutung

sind [16]. Farbstoffe werden darüber hinaus eingesetzt für den gezielten Aufbau von photoschaltbaren Systemen zur Veränderung der Benetzbarkeit von Oberflächen, zur Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Arbeit [17-20] und zur Freisetzung von pharmazeutischen Wirkstoffen in Nanogelen [21, 22]. Ebenso versprechen reversibel, lichtinduzierte Chiralitätsschalter eine Erweiterung der Anwendungsspektren der Derivate des Azobenzols. Die große Vielseitigkeit der Anwendungen beschreiben auch *RUSSEW et al.*, indem sie die Entwicklung und die Anwendungen von photoschaltbaren, supramolekularen Systemen in Lösung zu photoschaltbaren Oberflächen und Polymeren vorstellen [23]. Diese Systeme sind darüber hinaus geeignet für die Funktionalisierung von Oberflächen zur Bewegung von Tropfen.

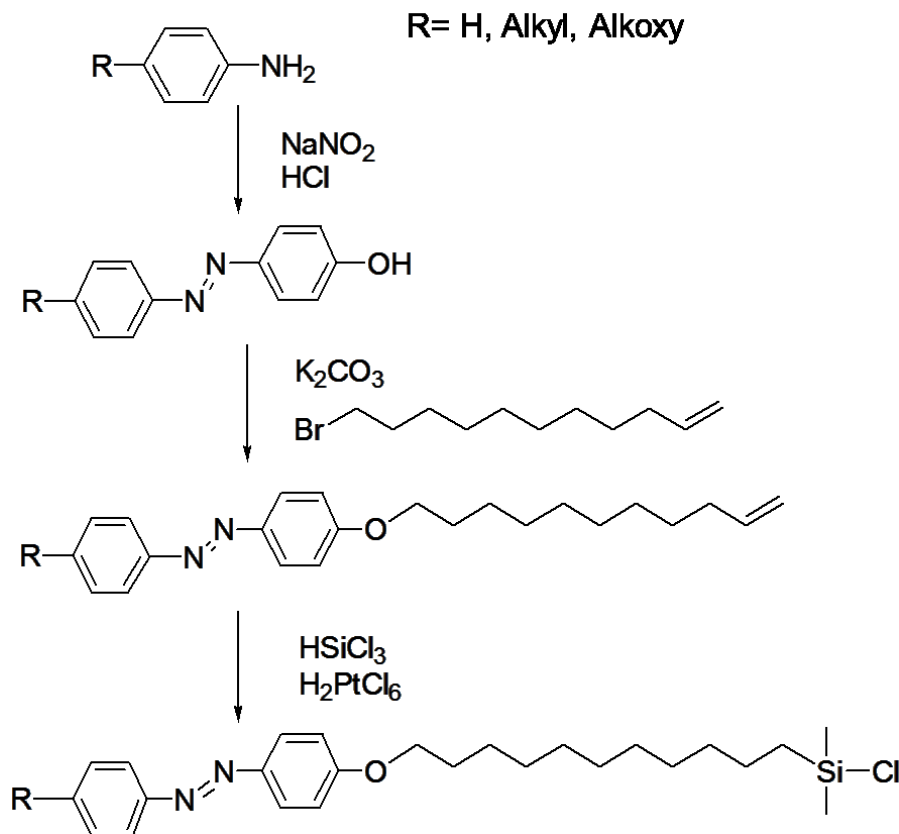
Die Bewegung eines Tropfens entlang einer Oberfläche unter dem Aufbau eines Gradienten der Benetzbarkeit wird schon 1987 von *GREENSPAN* erwähnt [24]. *CHAUDHURY* und *WHITESIDES* gelang 1992 durch den Aufbau eines Gradienten der Benetzbarkeit die Bewegung eines Tropfens entlang einer Oberfläche, indem ein fluoriertes Organosilan aus der Dampfphase mit einem Konzentrationsgradienten so auf eine Oberfläche aufgebracht wird, dass ein Kontaktwinkelunterschied von ca.  $70^\circ$  auf einer Länge von 12 mm erreicht wird [25]. Sie demonstrierten diese Bewegung des Tropfens sowohl auf geraden, als auch aufsteigend auf einer um  $15^\circ$  von der horizontalen, geneigten Oberfläche. Dabei gelang ihnen die Bewegung eines Tropfens (1-2  $\mu\text{l}$ ) gegen die Schwerkraft in Richtung abnehmbarer Benetzbarkeit über einer Strecke von 3 mm.

Ein weiterer Ansatz eine Änderung der lokalen Benetzbarkeit zu erreichen, ist die unterschiedliche Beschichtung mit unpolaren und polaren Verbindungen, die Veränderung der Oberflächenrauigkeit [25], physikalische Strukturierung [25, 26], Electrowetting [27-30] und die Beschichtung einer Oberfläche mit photoschaltbaren, chemischen Verbindungen. *ICHIMURA et al.* demonstrierten beispielsweise die Bewegung eines ca. 2  $\mu\text{l}$  Olivenöltröpfchens entlang einer Oberfläche durch eine photoinduzierte lokale Veränderung der Benetzbarkeit [4, 31]. Sie setzten dabei photoschaltbare Azoverbindungen ein, um Änderungen in der Oberflächenspannung zu erreichen. Dieses wird durch die Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge (365 nm) bzw. (436 nm) und eine damit verbundene *trans-/cis*-Konfigurationsänderung erreicht. In den unterschiedlichen Konfigurationen sind dann die terminalen Gruppen entweder in die Lösung exponiert oder um ca.  $90^\circ$  abgewinkelt. Die Oberflächenspannung wird je nach Konfiguration durch die terminale funktionelle Gruppe oder durch die ggf. substituierten Methyleneinheiten zwischen der Azogruppe und

dem Moleküle bestimmt. Durch diese Änderung der Konfiguration wird auch eine Tropfenbewegung sowohl auf planaren Oberflächen, als auch in einer Glasröhre erreicht. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Modifizierung der Oberfläche mit photoschaltbaren Calix[4]Resorcinarenen aufwendig ist. Diese Tropfenbewegung ist in einem mikrofluidischen System möglich und verstärkt dessen Effizienz. Je kleiner die Dimension eines Mikrofluidiksystems, desto stärker beeinflusst die Kanaloberfläche die Probenlösung. Die Kanalwand kann mit photoschaltbaren Verbindungen so modifiziert werden, dass die gezielte Bewegung eines Tropfens innerhalb des Systems erreicht wird. Die Bewegung des Tropfens wird gesteuert durch die Änderung des Kontaktwinkels, welcher die Benetzbarkeit einer Oberfläche charakterisiert. Dabei bewegt sich der Tropfen automatisch in Richtung höherer Benetzbarkeit.

Einen Überblick über solche Systeme zur Veränderung der Benetzbarkeit zeigen *BUNKER et al.* [20]. Für den Aufbau dieser Systeme mit photoschaltbaren Molekülen beschreiben *PACE et al.* die Synthese eines photoschaltbaren 4-(Biphenyl-4-ylazo)biphenyl-4-thiol zur Beschichtung von Goldoberflächen ausgehend vom 4-Nitrosobiphenyl in sieben Synthesestufen und *SHIN et al.* aus dem 4-Hydroxyazobenzol in drei Synthesestufen [17, 32] und *YANG et al.* gelang der Aufbau einer photoschaltbaren SiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch die Reaktion von einem Azosäurechlorid mit 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan auf der Oberfläche [18]. *LALOYAUX et al.* erzielte mit Hilfe photoschaltbarer Verbindungen die direkte Überführung von Licht in kinetische Energie (Bewegungsenergie). Dabei bewirkt die Lichtenergie eine lokale Veränderung des chemischen Potentials eines Tensids an der Oberfläche eines auf der Wasseroberfläche schwimmenden Öltropfens durch den Aufbau eines Gradienten der Oberflächenspannung [33]. Zum Aufbau dieses Gradienten wird ein Derivat des Azobenzol als Tensid verwendet, welches sich mit einem Drittel Millimeter pro Sekunde bewegt. Durch den Aufbau solcher Gradienten wird auch die Bewegung von Tropfen innerhalb eines Fluidikkanals erreicht, was *ICHIMURA et al.* demonstrierten [4]. Dies verbessert die Effizienz eines Mikrofluidiksystems, denn je kleiner die Dimension eines Mikrofluidiksystems, desto stärker beeinflusst die Oberfläche die Probenlösung. Die Kanalwand kann so modifiziert werden, dass die Effizienz eines Mikrofluidiksystems verstärkt wird, indem ein Gradient der Benetzbarkeit aufgebaut wird und sich Tropfen in einem fluidischen Kanal gezielt manipulieren lassen.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese optisch schaltbarer Organosilane zum Aufbau optisch schaltbarer SiO<sub>2</sub>-Oberflächen zur Manipulation von Tropfen. Der Aufbau der Organosilans erfolgt aus verschiedenen Derivaten des Anilins in zwei bis drei Schritten (Abb. 5).

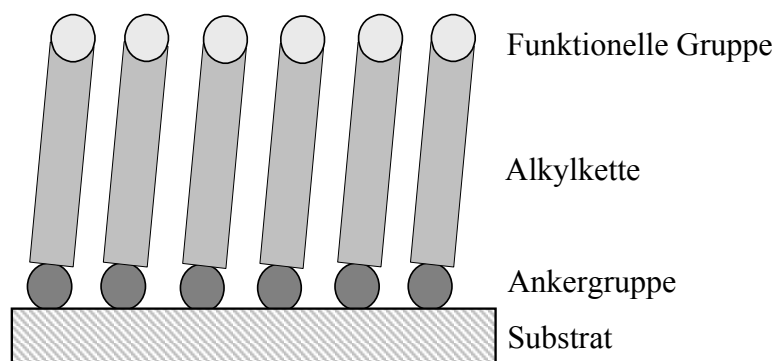


**Abb. 5:** Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung oberflächenaktiver photoschaltbarer Organosilane ausgehend von kommerziell erhältlichen chemischen Verbindungen.

Im ersten Schritt wird durch eine Azokupplung der Chromophor eingeführt, welcher mit einem primären Bromalken nachfolgend durch nukleophile Substitution alkyliert wird. An der endständigen Doppelbindung wird der Silananker mit Hilfe der Hydrosilylierung angebunden. Diese Organosilane werden zum Aufbau photoschaltbaren Oberflächen auf oxidische Oberflächen angebunden.

### 1.3 Aufbau von *Self-Assembled Monolayer* (SAM)

Der Aufbau von beschichteten Oberflächen gelingt durch den Prozess der Selbstorganisation. Alle Oberflächen, die durch Selbstorganisationsprozesse aufgebaut werden, werden *self-assembled-monolayer* (SAM) [34-36] genannt. Sie bilden sich spontan an der Oberfläche eines Substrates beim Eintauchen in eine Lösung aus Molekülen mit einer geeigneten Ankergruppe, wobei ein dichter Monolayer mit hoher molekularer Ordnung entsteht. Am bekanntesten sind Beschichtungen von Thiolen auf Gold- bzw. Silberoberflächen [37, 38] oder von Silanen auf Siliciumoxidoberflächen [39-42]. Der allgemeine Aufbau solcher Systeme ist in Abb. 6 gezeigt.



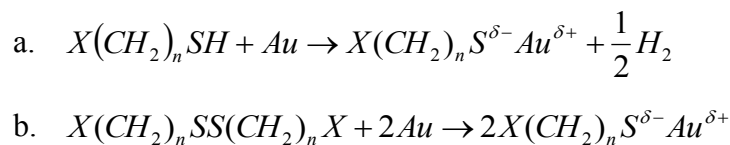
**Abb. 6:** Schematischer, allgemeiner Aufbau von *self-assembled monolayer* aufgebaut aus einem Substrat und einem oberflächenaktiven Molekül bestehend aus einer Ankergruppe, einer Alkylkette und einer funktionellen Gruppe.

Der Aufbau der SAMs erfolgt auf dem Substrat (Gold, Silber oder oxydische Oberflächen, z. B. Siliciumoxid- oder Polymeroberflächen) mit oberflächenaktiven Molekülen, die durch Ausbildung einer kovalenten Bindung auf der Oberfläche fixiert sind. Diese Moleküle bestehen aus drei Bausteinen

1. einer Ankergruppe für die Ausbildung einer stabilen kovalenten Bindung oder für die Adsorption an die Substratoberfläche
2. einer Alkylkette zur Stabilisierung und Erhöhung der Ordnung innerhalb der Schicht durch van-der-Waals-Wechselwirkungen
3. einer funktionellen Gruppe zur Bestimmung der Eigenschaften der Oberfläche

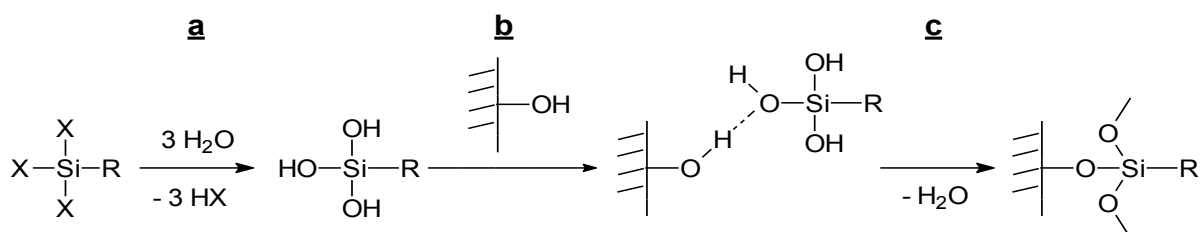
Die Art der Fixierung der Moleküle ist abhängig von dem Material der Oberfläche und der Ankergruppe. Bei den stabilsten SAMs bildet sich eine kovalente Bindung zwischen der Ankergruppe und dem Substrat aus. Hierfür werden für Goldoberflächen Thiolgruppen verwendet, die mittels Selbstorganisation (SAM) an die Oberfläche anbinden [37, 43, 44]. Dabei bilden sich *Monolayer* aus Organoschwefelverbindungen. Eine andere wichtige Voraussetzung zur Bildung von SAMs sind neben der Wahl der geeigneten Ankergruppe die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten. Sie führen zu einem Gewinn an Enthalpie. Die funktionelle Gruppe am Ende der Moleküle bestimmt die Oberflächeneigenschaft des Films.

Zu diesen Verbindungen zählen die Organoschwefelverbindungen, zu denen die Substanzklasse der Thiole, der Dialkylsulfide und der Dialkyldisulfide gehören, die auf Goldoberflächen angebunden werden. Die Anbindung (Chemisorption) beschreibt das folgende Schema (Schema 1).



**Schema 1:** Reaktionsgleichungen für die Bildung von SAMs auf Goldoberflächen durch a. Thiole und b. Disulfiden, wobei X= Halogen oder Alkoxy eine funktionelle Gruppe ist.

Schon im Jahr 1983 untersuchten Nuzzo und Allara den Aufbau von SAMs auf Goldoberflächen mit verschiedenen substituierten Dialkylsulfiden [45]. Ein weiteres Beispiel ist die Beschichtung von oxidischen Materialien wie Siliciumoxid oder organischen Polymeren mit Silanen. Durch die kovalente Bindung sind diese Beschichtungen sehr stabil [38, 40].



**Schema 2:** Mechanismus der Beschichtung einer oxydischen Oberfläche mit Chlorsilanen; X = Halogen oder Alkoxy, Hydrolyse (a); Physisorption (b); Kondensation (c).

Der Mechanismus verläuft über 3 Stufen (Schema 2). Das Silan wird im ersten Schritt (a) hydrolysiert. Im zweiten Schritt (b) erfolgt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (Physisorption) des Silans an der Substratoberfläche. Im letzten Schritt (c) wird unter Abspaltung von Wasser (Kondensation) das Silan kovalent an die Substratoberfläche angebunden. Diese Oberflächen können in der Industrie verwendet werden, da sie im Gegensatz zu Goldoberflächen auch in Mikrofluidiksystemen eingesetzt werden können.

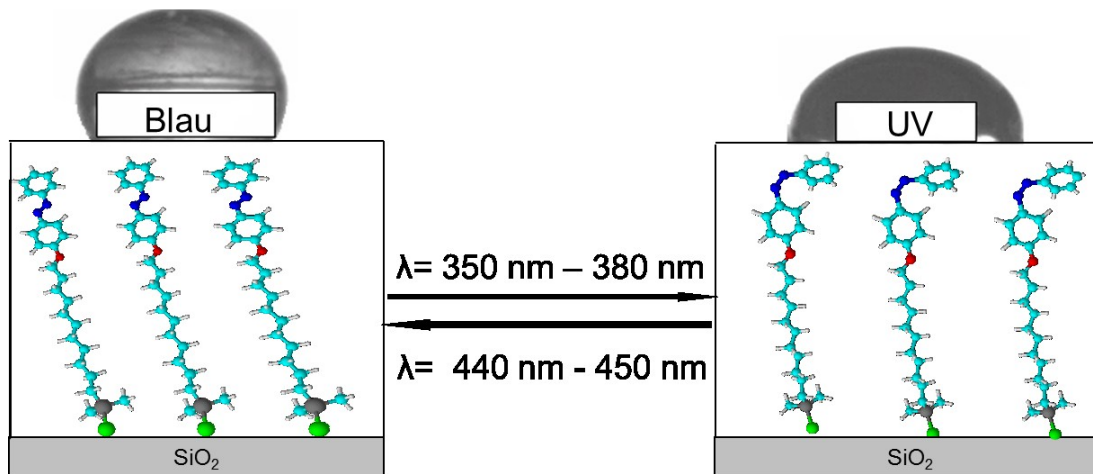
Beim Aufbau von photoschaltbaren Oberflächen durch Selbstorganisation ergeben sich Probleme z.B. im Aufbau eines *Monolayers* oder durch den in der Literatur diskutierten Platzbedarf der Derivate des Azobenzols an einer Oberfläche. So fehlt beim Aufbau eines *Monolayers* der Platz für die Konfigurationänderung. Ansätze zur Verbesserung der Schaltbarkeit sind deshalb die Mischung von funktionalisierten und kürzeren nicht funktionalisierten Molekülen auf der Oberfläche, der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Ankergruppen oder die Verwendung von Plattformen. Diese bestehen z. B. aus einem neuartigen Anker auf der Basis eines sogenannten Triacatriangulinium-Ion ( $TATA^+$ ), an das Ethinyl- oder Phenylgruppen für die Befestigung der Derivate des Azobenzols gebunden sind [46].

## 1.4 Aufgabenstellung

Selbstorganisierende Monoschichten auf planaren Substraten finden Anwendung in der Sensorik, beim Einstellen von Oberflächeneigenschaften wie Hydrophilie/Hydrophobie, für proteinabweisende Oberflächen sowie für Schichten zum Schutz vor Korrosion. Ziel der Promotionsarbeit ist die Synthese und Untersuchung von Derivaten des Azobenzols mit Silananker zur Darstellung photoschaltbarer Oberflächen (Abb. 7). Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass nur ein Beschichtungsschritt notwendig ist und die Oberfläche nicht durch weitere Reaktionen beschädigt wird. Dabei werden photoschaltbare Organosilane zur Oberflächenmodifizierung synthetisiert und die Synthesekontrolle mit Kernresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie sowie chromatographischen Methoden durchgeführt. Als Oberflächen dienen oxidische  $SiO_2$ -Oberflächen von Siliciumwafern, da diese sehr gut definiert sind, und Glassubstrate. Die erzeugten Schichten werden mit Ellipsometrie, Rasterkraftmikroskopie und Kontaktwinkel charakterisiert und anschließend deren Funktionalität getestet. Anwendungen sind die optische Steuerung der Oberflächeneigenschaft von Hydrophilie/Hydrophobie über Azoverbindungen (*cis/trans*-Isomerisierung). Die für die



Schaltbarkeit benötigte Energie werden für jede Synthesestufe mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung berechnet. Der Einfluss von verschiedenen funktionellen Gruppen und Lösungsmitteln auf die Aktivierungsenergie und die Schaltbarkeit auf der Oberfläche wird untersucht. Die Auswirkung verschiedener funktioneller Gruppen auf die Änderung der Benetzbarkeit einer Oberfläche bei der Konfigurationsänderung soll beobachtet werden.



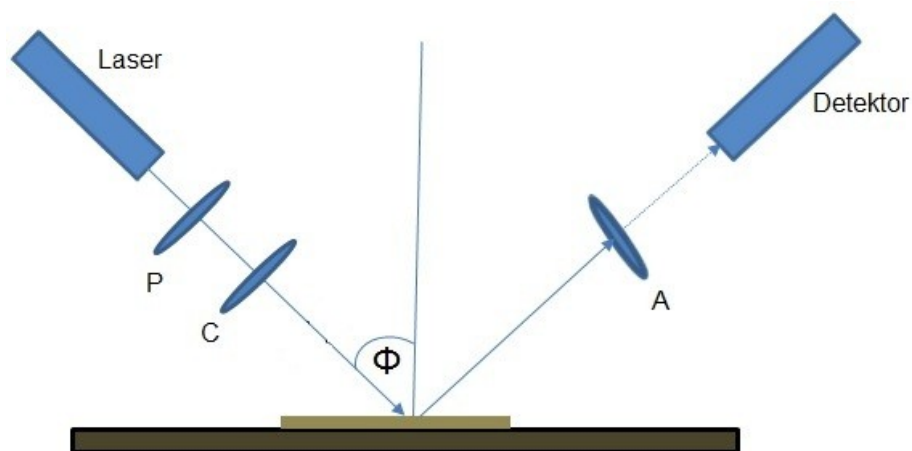
**Abb. 7:** Schematische Darstellung einer optisch schaltbaren Oberfläche mit einem Azobenzolderivat. Rechts: *cis*-Konfiguration durch UV-Licht ( $\lambda = 350 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$ ). Links: *trans*-Konfiguration durch blaues Licht ( $\lambda = 440 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$ ).

## 2 Methoden

### 2.1 Ellipsometrie

#### 2.1.1 Grundlagen und Aufbau des Ellipsometers

Die Ellipsometrie ist eine Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der Schichtdicke dünner Filme. Die Grundlage ist die Änderung des Polarisationszustands [47] eines elliptisch polarisierten Lichtstrahls nach der Reflexion an einer Oberfläche [48-50]. Die Komponenten des Ellipsometers bilden ein Laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 658 \text{ nm}$ ), ein Polarisator P (Glan-Thompson-Prisma), ein Kompensator C (Phasenretardierungsplatte) und ein Analysator A (Glan-Thompson-Prisma) mit Detektor (CCD-Kamera). Der Aufbau ist in Abb. 8 schematisch dargestellt.



**Abb. 8:** Schematische Darstellung der Komponenten und der Funktionsweise eines Ellipsometers. Die Komponenten bilden: ein Laser, ein Polarisator P (Glan-Thompson-Prisma), ein Kompensator C (Phasenretardierungsplatte) und ein Analysator A (Glan-Thompson-Prisma) mit Detektor (CCD-Kamera).

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Null-Ellipsometrie verwendet. Dies bedeutet, dass der Polarisator so eingestellt wird, dass der Lichtstrahl nach der Reflexion an der Oberfläche linear polarisiert ist. Die Stellung des Analysators wird so gewählt, dass der reflektierte Lichtstrahl ausgelöscht wird. Bei den Messungen beträgt die Stellung des Kompensators  $45^\circ$  und der Einfallswinkel  $42^\circ$ .

### 2.1.2 Bestimmung von Schichtdicken

Die Bestimmung der Schichtdicken  $d$  erfolgt durch die Messung der Änderung des Polarisationszustands einer elektromagnetischen Welle bei der Reflexion an einer Oberfläche, wobei die Reflexion für die s- und p-Komponente verschieden ist [51]. Die *FRESNEL*'schen Gleichungen verknüpfen die komplexen Reflexionskoeffizienten  $R$  mit der Brechzahl  $n$  und der Schichtdicke  $d$ , wodurch die Schichtdicke mit Hilfe eines geeigneten Modells errechnet wird. [52] Die in das Modell einfließenden Messgrößen sind die beiden ellipsometrischen Winkel Delta ( $\Delta$ ) und Psi ( $\Psi$ ). Dabei bezeichnen diese Winkel die Änderung des Polarisationszustandes infolge der Reflexion für das Amplitudenverhältnis bzw. der Phasenverschiebung.

Die Berechnung der Schichtdicke erfolgt aus der ellipsometrischen Grundgleichung [53]. Dabei wird der Quotient der Reflektivitäten betrachtet, so dass keine Abhängigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtstrahls besteht.

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad \text{mit} \quad \Delta = 2P + \frac{\pi}{2} \quad \Psi = |A|$$

P: Polarisatorstellung

R: komplexe Reflexionskoeffizienten

A: Analysatorstellung

Im nächsten Schritt werden die gemessenen ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  an ein optisches Modell mit vorgegebenen Brechungsindizes angepasst.

Silan	$n(\text{Silan}) = 1,5;$	$k_A(\text{Silan}) = 0$	$d(\text{SiO}_2) = (2,4 \pm 0,7) \text{ nm}$
SiO <sub>2</sub>	$n(\text{SiO}_2) = 1,46;$	$k_A(\text{SiO}_2) = 0$	
Si	$n(\text{Si})_{658} = 3,83;$	$k_A(\text{Si})_{658} = 0,01$	
	$n(\text{Si})_{532} = 4,17;$	$k_A(\text{Si})_{658} = 0,05$	

**Abb. 9:** Schematischer Schichtaufbau der mit dem Ellipsometer vermessenen Probe und die für die Bestimmung der Schichtdicke benötigten Konstanten  $n$  und  $k_A$  und der gemessenen Schichtdicke  $d(\text{SiO}_2)$ .

Mit diesen Werten wird nach der Beschichtung die Schichtdicke der Silanschicht nach dem in Abb. 9 gezeigten Schichtmodell bestimmt, welches als *nkfix* in der Software bezeichnet wird. Dabei wird ein pseudokristalliner Zustand angenommen. Da die Messungen jeweils bei einer

einzelnen Wellenlänge durchgeführt werden, werden  $n$  und  $k$  als konstant angenommen. Die in diesem Modell einfließende Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird zuvor analog zu der Silanschicht mit dem in der Abb. 10 gezeigten Schichtmodell berechnet.

SiO <sub>2</sub>	$n(\text{SiO}_2) = 1,46;$	$k_A(\text{SiO}_2) = 0$
Si	$n(\text{Si})_{658} = 3,83;$	$k_A(\text{Si})_{658} = 0,01$
	$n(\text{Si})_{532} = 4,17;$	$k_A(\text{Si})_{658} = 0,05$

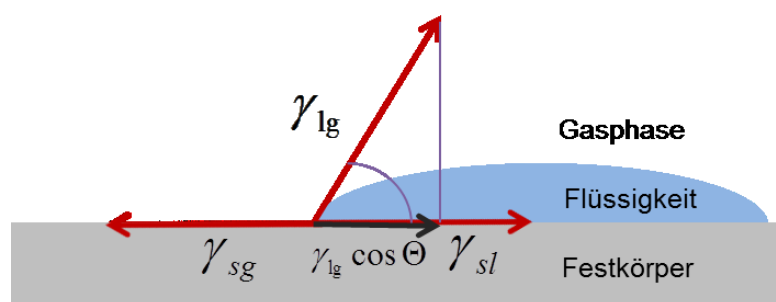
**Abb. 10:** Schematischer Schichtaufbau für Berechnung der Schichtdicke  $d$  der  $\text{SiO}_2$ -Schicht und die für die Bestimmung der Schichtdicke benötigten Konstanten  $n$  und  $k_A$ .

Die bei dem Modell verwendeten Werte für Silicium  $n(\text{Si})$  und  $k_A(\text{Si})$  werden der kommerziellen Datenbank der Firma *Laytec* entnommen. Die Werte für Siliciumoxid  $n(\text{SiO}_2)$  und  $k_A(\text{SiO}_2)$  stammen aus dem Handbook of Optics [54]. Die mittels der Abb. 10 bestimmten Werte für die Schichtdicke der Siliciumoxidschicht  $d(\text{SiO}_2)$  bilden die Grundlage zur Berechnung der Silanschicht (Abb. 9).

## 2.2 Kontaktwinkelmessung

### 2.2.1 YOUNG-Gleichung

Bei der energetischen Betrachtung eines Tropfens auf einer Oberfläche müssen drei verschiedene Kräfte berücksichtigt werden, die Grenzflächenenergie zwischen Oberfläche und Flüssigkeit  $\gamma_{sl}$ , zwischen Flüssigkeit und Luft  $\gamma_{lg}$  und zwischen Oberfläche und Luft  $\gamma_{sg}$ . An dieser Dreiphasengrenze bildet sich der Kontaktwinkel bei einem Tropfen auf einer Oberfläche aus (Abb. 11).



**Abb. 11:** Schematische Darstellung der Oberflächenenergien an einer Dreiphasengrenze.

Der französische Physiker ATHANASE DUPRÉ beschrieb 1869 erstmals den Zusammenhang zwischen diesen Kräften. Den Zusammenhang zwischen diesen Kräften an der Dreiphasengrenze und den sich daraus ergebenden Winkel beschreibt die *YOUNG'sche* Gleichung (1905) [55].

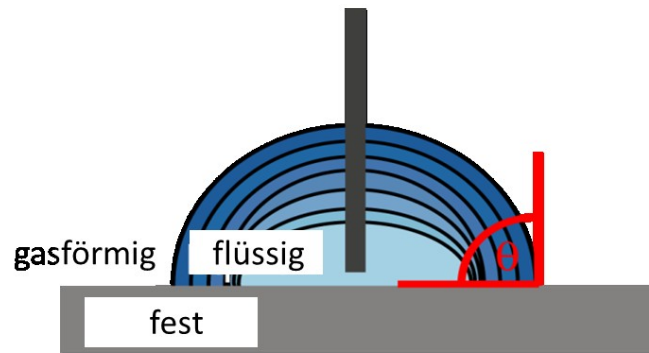
$$\gamma_{lg} \cos\Theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

Der durch die Kräfte  $\gamma_{sl}$  und  $\gamma_{lg}$  eingeschlossenen Winkel wird als Rand- bzw. Kontaktwinkel  $\Theta$  bezeichnet.  $\gamma$  ist dabei die Oberflächenspannung an den Grenzflächen fest-flüssig  $\gamma_{sl}$ , fest-gasförmig  $\gamma_{sg}$  und flüssig-gasförmig  $\gamma_{lg}$ . Mit dem  $\Theta$  eines Wassertropfens lässt sich die Hydrophobizität einer Oberfläche bestimmen. Die Hydrophobizität einer Oberfläche und somit die Einteilung in hydrophob oder hydrophil erfolgt mit Hilfe der Wasserkontaktwinkelmessung [56, 57].

Der Kontaktwinkel (KW) bestimmt die Benetzbarkeit einer Oberfläche. Es gibt verschiedene Einteilungen. Eine weitverbreitete Einteilung ist, dass bei einem Wassertropfen bei  $\Theta = 0$  (Spreitung) die Oberfläche vollständig benetzt ist. Bei  $0 < \Theta < 90^\circ$  (gute Benetzbarkeit) wird die Oberfläche als benetzt und bei  $\Theta > 90^\circ$  (unvollständige Benetzung) wird die Oberfläche als nicht benetzt bezeichnet. Bei  $\Theta = 180^\circ$  (Entnetzung) ist die Oberfläche völlig unbenetzt, was praktisch nicht zu realisieren ist, da immer an der Kontaktfläche zwischen zwei Materialien Wechselwirkungen auftreten [58, 59].

Neben dem statischen Kontaktwinkel  $\Theta_{KW}$ , der mit der Tangentenmethode bestimmt wird, werden für die dynamischen Messungen ein fortschreitender KW und ein rückziehender KW definiert. Die Differenz zwischen beiden wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet [56, 60].

Zur Bestimmung der KW wird das Verfahren „*sessile drop needle in*“ genutzt (Abb. 12) [61]. Es werden verschiedene Flüssigkeiten verwendet. Zu Beginn der Messung wird der Tropfen auf die Oberfläche des Substrates, die auf einen in x, y, z-Richtung beweglichen Tisch liegt, so platziert, dass sich der statische KW ausbildet. Eine Software bestimmt aus der Tropfenkontur den KW des Tropfens.

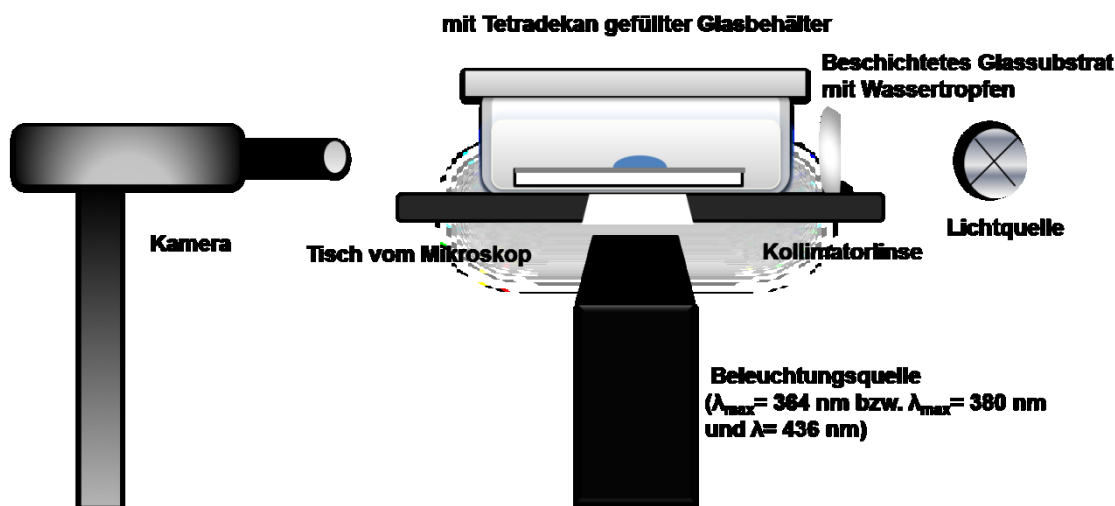


**Abb. 12:** Schematische Darstellung des Kontaktwinkelmessgeräts zur Bestimmung des fortschreitenden und rückziehenden Kontaktwinkels auf einer Oberfläche.

Der fortschreitende KW wird bestimmt, indem die Nadel einer Spritze in dem Tropfen platziert und weitere Flüssigkeit zu dosiert wird. Dabei bleibt zunächst der Tropfendurchmesser konstant und der KW wird größer. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, bleibt der KW bei weiterer Zugabe von Flüssigkeit konstant (fortschreitender KW). Im zweiten Schritt wird das Volumen des Tropfens verringert. Der Tropfendurchmesser bleibt auch hier zunächst konstant und der KW wird kleiner bis der KW ein Minimum erreicht hat. Dieses wird als rückziehender KW bezeichnet. Die Differenz zwischen fortschreitenden und rückziehenden KW ergibt die Hysterese [62].

### 2.2.2 Experimenteller Aufbau zur Manipulation von Tropfen

Für die Bestimmung der Änderung des statischen KW auf einer photoschaltbaren Oberfläche bei der Konfigurationsänderung wird ein inverses Mikroskop so modifiziert, dass eine Veränderung des KW bei gleichzeitiger Bestrahlung eines Tropfens direkt beobachtet wird. Von dem Tropfen werden während der Bestrahlung von einer Kamera, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist, Bilder aufgenommen (Abb. 13).



**Abb. 13:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Bestimmung der Änderung des Kontaktwinkels während der Bestrahlung einer photoschaltbaren Oberfläche (Komponenten: Gegenlicht; Kollimator Linse (plankonvex); mit Tetradekan gefüllter Glasbehälter; Wassertropfen auf beschichtetem Glassubstrat; Mikroskopoptisch; Kamera).

Zur besseren Kontrastbildung befinden sich gegenüber der Kamera eine Lichtquelle, mit der ein Gegenlicht erzeugt wird, und eine plankonvexe Kollimatorlinse. Die Bestrahlung des Tropfens erfolgt von unten mit UV-Licht ( $\lambda = 364 \text{ nm}$  und  $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) oder blauem Licht ( $\lambda = 436 \text{ nm}$ ). Zum Wechseln der Beleuchtungsquellen wird ein Filterschieber verwendet. Die Auswertung erfolgte über das Tangentenverfahren. Der statische Kontaktwinkel und der Durchmesser des Tropfens wird anhand der Tropfenkontur bestimmt. Da die Bestrahlung von unten erfolgt, muss die Oberfläche durchlässig für UV- und blaues Licht sein. Deshalb werden bei diesem Aufbau mit photoschaltbaren Organosilanen beschichtete Glassubstrate verwendet.

### 2.3 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) wurde im Jahr 1986 von *G. BINNIG*, *C. QUATE* und *C. GERBER* erstmalig eingeführt [63]. Es ist eine Methode zur Abbildung von Oberflächen durch die abstandsabhängige Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und einer Cantileverspitze [64, 65]. Das Messprinzip beruht auf einer Kraft, die zwischen Probe und Spitze wirkt, wobei eine Auflösung bis in den atomaren Bereich erzielt wird. Diese Wechselwirkungen beschreibt das *Lennard-Jones-Potential* [66, 67].

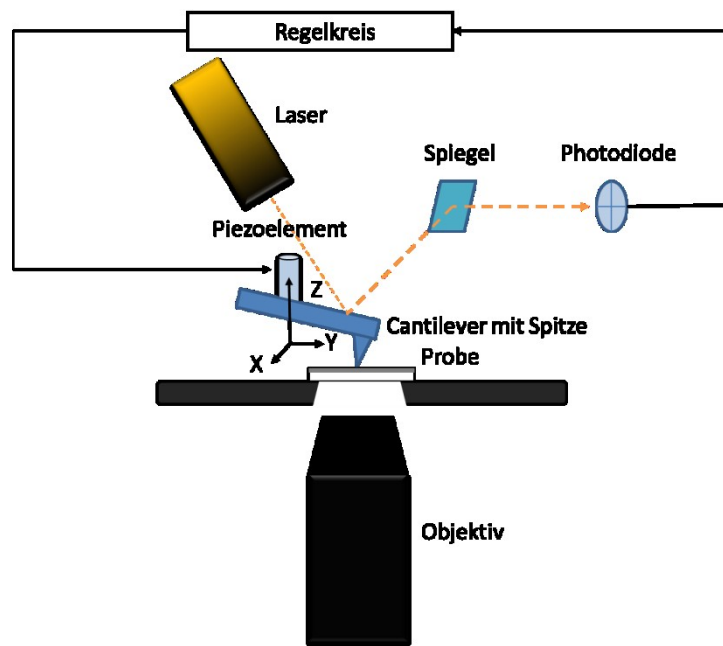


Abb. 14: Aufbau des Rasterkraftmikroskops (AFM).

Der Aufbau ist in Abb. 14 gezeigt. Direkt über der abzubildenden Oberfläche befindet sich eine Messsonde, deren vorderes Ende eine Blattfeder (Cantilever) mit definierter Geometrie (z. B. konischen oder sphärischen Spitze) bildet. Der Cantilever wird von einem Glasblock gehalten. Dieser ist durchlässig für einen Laserstrahl, welcher auf die Mitte der Cantileverspitze justiert ist und von dort auf eine Vierquadrantenphotodiode reflektiert und in ein elektrisches Spannungssignal umgewandelt wird. Bei vertikaler Auslenkung des Cantilevers oder deren Torsion ändern sich der Reflexionswinkel des Laserstrahls und damit die Position des Laserpunktes auf der Photodiode. Dieses Signal dient zur Ermittlung der auftretenden Kräfte und zur Steuerung des Cantilevers durch die Piezoelemente und wird von der Software in ein Höhenbild umgerechnet [68].

Es gibt zwei verschiedene Betriebsmodi, den *Contact Mode* und den *Intermittent Contact Mode* [69]. Im *Contact Mode* bleibt der Cantilever ständig in Kontakt mit der Probe. Dabei wird mit Cantilevern gearbeitet, die eine Federkonstante von 0,01-5 N/m besitzen.

Im *Intermittent Contact Mode* wird der Cantilever zu einer sinusförmigen Schwingung angeregt, die nahe seiner Resonanzfrequenz liegt. Der Cantilever oszilliert über die Probe, wobei er diese berührt. Durch die sehr kurz auftretende Wechselwirkung ist die Belastung der Probe durch Scherkräfte geringer als im *Contact Mode*. Die hierfür verwendeten Cantilever besitzen eine höhere Federkonstante (40-70 N/m) als die Cantilever für den *Contact Mode* zur Überwindung der Kapillarkräfte. Dadurch ist die Kraft, die auf die Probe wirkt, erhöht.



## 2.4 UV-/VIS-Spektroskopie

### 2.4.1 Grundlagen und das *Lambert-Beer'sche* Gesetz

Mit Hilfe von ultravioletter Strahlung (unter 400 nm) oder Strahlung im sichtbaren Bereich zwischen 400 nm und 800 nm werden Elektronen angeregt. Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine chemische Verbindung, führt die Absorption der Strahlung zur Anregung von Elektronen. Diese Energie setzt sich zusammen aus der Elektronenanregungsenergie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie [70].

Das einfachste Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls ist der harmonische Oszillator [66, 71]. Die rücktreibende Kraft ist dabei proportional zur Auslenkung aus der Ruhelage. Dies beschreibt das *Hook'sche* Gesetz [72]. Die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand  $r$  wird durch eine Potentialkurve beschrieben, die im Idealfall eine Parabel ist. Durch die Quantenmechanik werden die erlaubten Energieniveaus berechnet. Sie werden als Energieeigenwerte bezeichnet.

$$E(v) = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Mit  $v$  = Schwingungsquantenzahl ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ )

$\nu$  = Schwingungsfrequenz

$h$  = *Planck'sche* Wirkungsquantum

Bei einer chemischen Verbindung befinden sich die meisten Elektronen im Grundzustand. Trifft ein Lichtstrahl mit geeigneter Frequenz auf das Molekül, dann erfolgt ein vertikaler Übergang von Elektronen aus dem Grundzustand in ein höheres Niveau. Dies bezeichnet das *Franck-Condon-Prinzip* [66, 73]. Durch Emission kehrt es in den Grundzustand zurück. Es gibt dabei erlaubte und verbotene Übergänge auf Grund der Regel der Erhaltung des Drehimpulses der Elektronen.

Dieser Übergang der Elektronen wird bei der Bestrahlung einer Probe mit elektromagnetischer Strahlung induziert. Die Intensität des einfallenden Lichtstrahls  $I_0$  wird neben Reflexions- und Streuverlusten durch die Absorption gemindert, die von der Konzentration der Analytlösung ( $c$ ) und der Schichtdicke der Küvette ( $d$ ) abhängt. Dieser Zusammenhang wurde von *Lambert* (1760) und *Beer* (1852) in einem Gesetz formuliert. Es

gilt für alle Lösungen und monochromatisches Licht, d. h. vernachlässigbarer Eigenemission und Streuung [74].

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd$$

Mit  $A$  = Absorption

$I_0$  = Intensität des Lichtstrahls vorher

$I$  = Intensität des Lichtstrahls nachher

$\varepsilon$  = molarer dekadische Extinktionskoeffizient

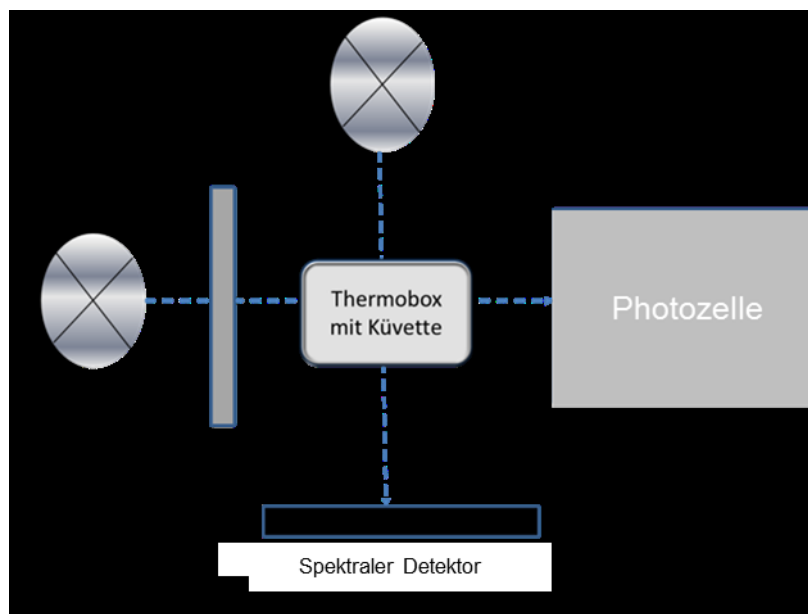
$c$  = Konzentration der Analytlösung

$d$  = optische Weglänge

Bei einer chemischen Verbindung werden verschiedene Absorptionen beobachtet. Daraus ergibt sich für jedes Molekül ein spezifisches Bandenspektrum. Diese Banden unterscheiden sich in ihrer Lage, Gestalt, Feinstruktur und der Intensität. Die Zuordnung erfolgt mit Hilfe der Betrachtung der beteiligten Molekülorbitale. Es wird ein Elektron aus besetzten bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbital oder nichtbindenden  $n$ -Orbitalen in ein leeres, antibindendes  $\sigma^*$ - oder  $\pi^*$ -Orbital angehoben. Die Molekülstruktur beeinflusst die Lage der Absorptionsbanden. Hierzu zählen sterische, mesomere und induktive Effekte. Die Auswertung der Spektren erlaubt Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Molekül.

#### 2.4.2 Experimenteller Aufbau mit Temperatursteuerung

Die Aktivierungsenergien werden mittels *Arrhenius*-Gleichung berechnet, wofür die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Isomerisierung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Ein Aufbau wurde entwickelt, der neben der Aufnahme der Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten bei gleichzeitiger Bestrahlung auch eine gezielte Temperatursteuerung erlaubt (Abb. 15). Zur Bestrahlung der photoschaltbaren Verbindung wird eine Xe-Bogenlampe mit Monochromator verwendet.



**Abb. 15:** Aufbau des UV-/VIS-Spektrometers mit Temperatursteuerung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Photoisomerisierung bei verschiedenen Temperaturen. Die Photozelle dient zur Messung der Strahlungsintensität.

Als weitere Komponente wird ein Spektrometer der Firma *OceanOptics* (Ostfildern) mit Deuteriumlampe eingebaut, deren Licht durch eine Lichtleitfaser in die Messzelle eingekoppelt wird. Im rechten Winkel zum Spektrometerstrahlengang wird die Lösung, die sich in einer Küvette in der Messzelle befindet, zur Änderung ihrer Konfiguration mit der für die Photoisomerisierung erforderlichen Wellenlänge bestrahlt. Als Lichtquelle dient eine 100 W-Xe-Bogenlampe. Zur Auswahl der benötigten Wellenlängen steht ein Monochromator mit Filterschieber zur Verfügung. Während der Bestrahlung wird alle 5 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 Minuten mit  $\lambda = 380$  nm wird die Lampe für die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  ausgeschaltet und die Rückreaktion im Dunklen beobachtet. Die verwendeten Konzentrationen der Lösungen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Bei den Langzeituntersuchungen werden die Lösungen für zwei Stunden mit  $\lambda = 380$  nm bestrahlt und bei den Messungen zur Untersuchung der Reversibilität werden die Lösungen so lange bestrahlt bis sich die Extinktion nicht mehr verringerte. Danach wird die Wellenlänge auf  $\lambda = 440$  nm verändert.

### 2.4.3 Arrhenius-Gleichung

Die *Arrhenius*-Gleichung spielt bei Untersuchungen zur Reaktionskinetik eine wichtige Rolle, denn mit ihrer Hilfe wird die Aktivierungsenergie  $E_A$  einer Reaktion bestimmt. *ARRHENIUS*

und *van't HOFF* beschrieben die Aktivierungsenergie als Energieschwelle, die überschritten werden muss, damit eine Reaktion stattfindet [75-77]. Die *Arrhenius*-Gleichung verknüpft die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der absoluten Temperatur [66].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$E_A$  = Aktivierungsenergie

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

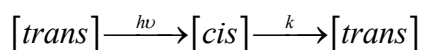
$A$  = der präexponentielle Faktor

$R$  = universelle Gaskonstante

$T$  = Temperatur

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Wird  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermittelt wird.

Während der Bestrahlung einer photoschaltbaren Farbstofflösung mit  $\lambda = 350 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$  bildet sich die *cis*-Konfiguration aus, die sich entweder photochemisch durch Bestrahlung mit  $\lambda = 440 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$  oder thermisch induziert in die thermodynamisch stabilere *trans*-Konfiguration umwandelt. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie wird die Photoisomerisierung als eine Reaktion erster Ordnung betrachtet [78]. Die Reaktionsgleichung ist eine Differentialgleichung, deren Lösung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  liefert. Die Verknüpfung der Konzentration der Moleküle in der *trans*-Konfiguration [*trans*] mit der Extinktion beschreibt das *Lambert-Beer'sche* Gesetz. Daraus werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus den aufgenommenen UV-/VIS-Spektren in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer ermittelt [79].



mit  $k$  als Geschwindigkeitskonstante. Das Zeitgesetz für die thermische Umwandlung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration lautet:

$$-\frac{d[trans]}{dt} = \frac{d[cis]}{dt} = k[cis]$$

Für die Integration ist es notwendig, dass *cis*- und *trans*-Konzentrationen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion in Beziehung zueinander stehen. Für die Isomerisierung gilt dann:

$$[trans]_{\infty} = [cis]_t + [trans]_t$$

wobei  $[trans]_{\infty}$  die Gesamtkonzentration des *trans*-Isomers bei unendlicher Bestrahlung,  $[trans]_t$  die Konzentration des *trans*-Isomers und  $[cis]_t$  die Konzentration des *cis*-Isomers jeweils zum Zeitpunkt  $t$  darstellen. Nach Umformung und Einsetzen in die vorige Gleichung gilt:

$$\frac{d[trans]_t}{dt} = k \{ [trans]_{\infty} - [trans]_t \}$$

und man erhält nach Integration in den Grenzen von  $0 \rightarrow \infty$

$$\ln \{ [trans]_{\infty} - [trans]_t \} = -kt + \ln \{ [trans]_{\infty} - [trans]_0 \}$$

mit  $[trans]_0$  als Ausgangskonzentration des *trans*-Isomers zu Beginn der thermischen Reaktion unmittelbar nach der Bestrahlung. Zur Darstellung des Ausdruckes mit Hilfe der Extinktion hilft das *Lambert-Beer'sche* Gesetz in der Form

$$E = \varepsilon l [trans]$$

mit der Absorption  $E$ , dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  (Annahme:  $\varepsilon$  des *cis*-Isomers gleich Null) und der Weglänge  $l$  (Dicke der Küvette). Durch Einsetzen der Absorption in (5) und Eliminierung von  $\varepsilon$  und  $l$  wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\ln \{ E_{\infty} - E_t \} = -kt + \ln \{ E_{\infty} - E_0 \}$$

oder als Geradengleichung:

$$\ln \frac{E_{\infty} - E_t}{E_{\infty} - E_0} = -kt$$

und aus der Auftragung von  $\ln \frac{E_{\infty} - E_t}{E_{\infty} - E_0}$  über die Zeit  $t$  wird die Gleichgewichtskonstante  $k$  als Anstieg ermittelt.  $E_{\infty}$  ist der Absorptionswert vor der Bestrahlung.

Mit der *Arrhenius*-Gleichung

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $A$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  entsteht nach Umformung der Ausdruck

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Durch die Auftragung von  $\ln k$  über  $T^{-1}$  wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung ermittelt.

## 2.5 Brewster-Winkel-Mikroskopie

### 2.5.1 Schubflächenisotherme und Brewster-Winkel

Die in dieser Arbeit verwendete Technik zur Bestimmung der Schubflächenisothermen mittels des *Langmuir-Pockels-Trogs* wurde 1891 von *A. PÖCKELS* [80] entwickelt, wobei sie diese nutzte, um den Durchmesser eines molekularen Fettsäurefilms in einem fettfreien Trog mit mobiler Begrenzung zu bestimmen [81]. Dieses Verfahren wird genutzt, um an einer Gas/Wasser-Phasengrenze dünne Filme aus wasserunlöslichen monomolekularen Filmen zu untersuchen. Dabei werden sogenannte Amphiphile verwendet. Vor der Messung wird eine definierte Menge in einem unpolaren, leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst und ein genau definiertes Volumen auf die Wasseroberfläche gegeben. Beim Komprimieren durchläuft der

Oberflächenfilm verschiedene Phasen (gasanalog, flüssiganalog und festanalog). Die Phasenumwandlungen werden an Hand der Schubflächen-Isothermen verfolgt [82]. Der Schub an einer Phasengrenze bezeichnet dabei das zweidimensionale Analogon des Druckes, der in Abhängigkeit von der Oberflächendichte bei konstanter Temperatur (isotherm) gemessen wird, indem eine aufgetragene Monoschicht mit einer beweglichen Barriere solange komprimiert wird bis sie kollabiert. Während des Komprimierens bilden sich zweidimensionale Domänen aus [83].

Eine Ergänzung zum *Langmuir-Pockels-Trog* ist die *Brewster-Winkel-Mikroskopie*. Bei der Reflexion an dünnen Filmen bezeichnet der *Brewster-Winkel*  $\Theta_B$  den Winkel, bei dem der einfallende Lichtstrahl nach Reflexion an der Oberfläche linear polarisiert ist, d. h. der reflektierte Strahl und der gebrochene Strahl stehen senkrecht aufeinander. Die entsprechende Beziehung beschreibt Sir *D. BREWSTER* in seinem Gesetz.

$$\Theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Dabei ist  $n_1$  die Brechzahl des Mediums, in dem  $\Theta_B$  gemessen wird, und  $n_2$  die Brechzahl eines anderen Mediums [50, 84].

### 2.5.2 Experimenteller Aufbau

Wenn ein p-polarisierter Lichtstrahl unter dem *Brewster-Winkel* auf eine Grenzfläche zweier isotroper Medien fällt, wird der Strahl in das Medium vollständig gebrochen, so dass kein reflektiertes Licht in den Analysator fällt, d. h. es ausgelöscht wird. Verändert man anschließend die optischen Eigenschaften an der Grenzfläche, z. B. durch Spreiten einer organischen Substanz an der Wasser/Luft-Grenzfläche, so ist die Brewster-Bedingung nicht mehr erfüllt, und ein Teil des eingestrahnten Lichtes wird reflektiert. Da die unbelegte Wasseroberfläche kein Signal liefert, hat das reflektierte Licht einen hohen Kontrast zum Hintergrund. Durch einen geeigneten Aufbau werden die reflektierten Strahlen über eine CCD-Kamera auf einen Monitor übertragen und Domänen sowie Änderungen der Textur innerhalb des Filmes sichtbar gemacht [85]. Der *Brewster-Winkel*  $\Theta_B$  wird aus den Brechungsindizes  $n$  der beiden Medien berechnet.

Mit einer Kombination aus *Brewster-Winkel-Mikroskopie* mit dem *Langmuir-Pockels-Trog* werden amphiphile Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht. Dabei kommt es in der Regel zu einer Aggregatbildung und dies wird mit der *Brewster-Winkel-Mikroskopie on-line* beobachtet und analysiert [86]. Als erster Schritt wird der in einem Lösungsmittel gelöste Farbstoff auf die Wasseroberfläche eines *Langmuir-Trogs* getropft und das Lösungsmittel verdampft (Spreiten). Nach Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich an der Luft/ Wasser-Grenzfläche eine Monoschicht aus. Mit Hilfe von beweglichen Barrieren wird die Monoschicht komprimiert [87]. Dabei ordnen sich die chemischen Verbindungen in Domänen an. Bereiche der mit Domänen oder der kompletten Monoschicht bedeckten Oberfläche heben sich durch ihre Helligkeit deutlich hervor. Die Phasenumwandlungen und Änderungen in den Orientierungen in der Monoschicht äußern sich im Auftreten von Wendepunkten und Plateaus in den Isothermen. Werden die Moleküle näher zusammengeschoben als ihr Platzbedarf es erlaubt, kollabiert der Film. Daraus erfolgt die Bestimmung des Platzbedarfs der einzelnen Moleküle auf einer Oberfläche.



## 3 Ergebnisse und Diskussion

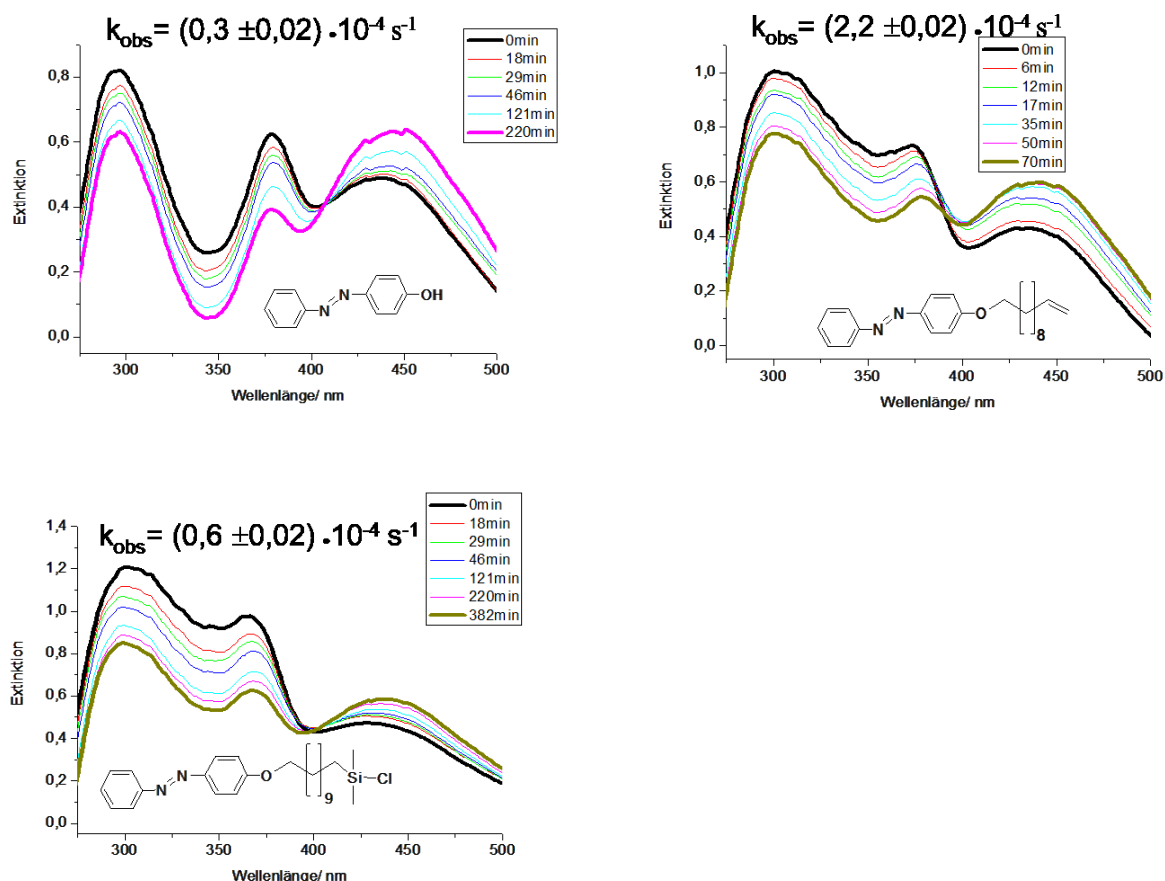
### 3.1 Berechnung der Aktivierungsenergie

#### 3.1.1 Aufnahme der UV-/VIS-Spektren

##### 3.1.1.1 Ergebnisse

In der UV-/VIS-Spektroskopie werden mit Hilfe von ultravioletter Strahlung oder Strahlung im sichtbaren Bereich Elektronen angeregt. Der Messbereich liegt in der vorliegenden Arbeit zwischen 250 nm und 500 nm. Die Auswertung der Spektren erlaubt Aussagen über die Bindungsverhältnisse im jeweiligen Molekül. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Photoisomerisierung werden wie in Kap. 2.4.2 beschrieben bestimmt, die sich für alle Azofarbstoffe in Lösung aus der Abnahme der Extinktion während der Bestrahlung zu verschiedenen Zeitpunkten ergeben. Für jede synthetisierte Verbindung wird ein UV-/VIS-Spektrum aufgenommen.

Um den Einfluß der Polarität des Lösungsmittels zu überprüfen, wird der jeweilige Farbstoff sowohl in einem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol), als auch in einem unpolaren Lösungsmittel (Isooktan) gelöst und die Lösung mit  $\lambda = 380$  nm bestrahlt. Die Löslichkeit in Wasser ist bei allen Farbstoffen nicht gegeben. Im UV-Spektrum wird die *trans/cis*-Konfigurationsänderung an Hand der Abnahme der Absorptionsbande im UV-Bereich verfolgt. Als Beispiel ist in Abb. 16 die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  in Isooktan für die verschiedenen Synthesestufen der chemischen Verbindungen ohne funktionelle Endgruppe (4-Phenylazophenol, 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen und 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen ) gezeigt. Die Auswertung der Banden zeigt, dass während der Bestrahlung die Bande bei  $\lambda = 380$  nm, die dem Übergang  $n \rightarrow \pi^*$  in der *trans*-Konfiguration zuzuordnen ist, während der Bestrahlung abnimmt. Die Bande bei  $\lambda = 440$  nm, die dem Übergang in der *cis*-Konfiguration entspricht, nimmt gleichzeitig an Intensität zu. Außerdem zeigt sich bei 4-Phenylazophenol und 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen eine Verschiebung in der Absorptionsbande nach der Bestrahlung [88].



**Abb. 16:** UV-/VIS-Spektren zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Konfigurationsänderung bei der Bestrahlung mit  $\lambda = 380 \text{ nm}$  bei  $18^\circ\text{C}$ . Bei  $\lambda = 379 \text{ nm}$  nimmt die ( $n \rightarrow \pi^*$ ) Bande ab, die den Molekülen in der *trans*-Konfiguration zugeordnet wird. Gleichzeitig nimmt die Bande für den Übergang bei  $\lambda = 450 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) zu, die den Molekülen in der *cis*-Konfiguration zugeordnet wird.

Für alle synthetisierten Farbstoffe wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für die Photoisomerisierung von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration berechnet. Einzige Ausnahmen sind das 4-Phenylazophenol und die Organosilane in 1,4-Butandiol. Für das 4-Phenylazophenol konnte sie nicht bestimmt werden, da es im polaren Lösungsmittel zu einer Umlagerung kommt und somit keine Azobenzoleinheit mehr vorliegt, sondern entweder ein Hydrazon oder es kommt zu einem Ausbleichen der Lösung [89]. Dies wird an den aufgenommenen UV-/VIS-Spektren deutlich, da sowohl die Extinktion bei  $\lambda = 379 \text{ nm}$ , als auch bei  $\lambda = 450 \text{ nm}$  während der Bestrahlung abnimmt. Außerdem lösen sich die hergestellten photoschaltbaren Organosilane im polaren Lösungsmittel nicht. Deshalb wird auch hier die Geschwindigkeitskonstante  $k$  dieser chemischen Verbindungen nur in Isooktan gemessen. Die Werte sind in Tabelle 1 gezeigt.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Auswertung der UV-/VIS-Spektren in Isooktan für alle Synthesestufen bezüglich der Absorptionsmaxima, der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und die Aussage, ob eine Rückreaktion (*cis*-/*trans*-Isomerisierung) gemessen wird.

<b>Molekül</b>	<b>trans/ nm</b> ( $\epsilon/ \text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	<b>cis/ nm</b> ( $\epsilon/ \text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	<b>Aromat/ nm</b> ( $\epsilon/ \text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	<b><math>\Delta\epsilon</math> (trans/cis)</b> ( $\text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	<b>Rückrkt.</b>
4-Phenyl-azophenol	367 (300)	442 (261)	300	39	Nein
1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)-diazen	379 (248)	450 (256)	297 (328)	-8	Nein
1-(4-(10-(Chlor-dimethylsilyl)-undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	373 (221)	442 (182)	300 (303)	39	Nein
4-((4-Pentylphenyl)-diazenyl)phenol	386 (2159)	443 (1289)	290 (1784)	4820	Nein
1-(4-(Undec-10-enyloxy)-phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen	346 (5267)	444 (447)	297 (1006)	4820	Nein
1-(4-(Undecyl-oxy-10-(chlordimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-pentylphenyl diazen	345 (733)	433 (200)	-----	533	Ja
4-((4-Decylphenyl)-diazenyl)phenol	339 (6200)	442 (28)	327 (4185)	6172	Nein
1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen	353 (19569)	443 (882)	-----	18687	Ja
(4-(4'-Decyl)-phenyl azo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)undecen yloxy)benzol)	345 (13636)	444 (649)	-----	12987	Ja

Molekül	trans/ nm ( $\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	cis/ nm ( $\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	Aromat/ nm ( $\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	$\Delta\epsilon$ (trans/cis) ( $\text{mol}^{-1}\text{dm}^2$ )	Rückrkt.
4-((4-Pentyloxy phenyl)diazenyl)- phenol	361 (2846)	424 (185)	352 (3154)	2661	Nein
1-(4-(Undec-10-enyl- oxy)phenyl)-2-(4- pentyloxyphenyl)- diazen	356 (13333)	455 (86)	-----	13247	Ja
1-(4-(Undecyloxy-10- (chlordimethylsilyl)- phenyl)-2-(4-pentyl- oxyphenyl)diazen	356 (5850)	443 (100)	-----	5750	Ja
1-(4-(Hex-5-en-yl- oxy)phenyl)-2- phenyldiazen	380 (5263)	444 (2947)	295 (3315)	2316	Nein
1-(4-(6-(Chlor- dimethylsilyl)- hexoxy)phenyl)-2- phenyldiazen	360 (3703)	443 (2074)	329 (5000)	1629	Nein

Die Reiserisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration wird nicht bei allen Verbindungen beobachtet. Wenn die Reiserisierung der Photoisomerisierung beobachtet wird, wird auch hierfür die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reiserisierung bestimmt. Diese Reversibilität der Photoisomerisierung wird für die photoschaltbaren Organosilane 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4'-pentyloxyphenyl)diazen und (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) sowohl in Isooktan, als auch in 1,4-Butandiol gezeigt (Kap. 3.1.2).

### 3.1.1.2 Diskussion

Bei der Auftragung der Extinktion der jeweiligen Farbstofflösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit  $\lambda = 380$  nm ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Diese liegt dann vor,

wenn außer Edukt und Produkt kein weiterer Reaktionsteilnehmer in seiner zeitlichen Konzentrationsänderung spektroskopisch erfassbar ist. Wenn die Isomerisierung durch ihre Reisoisomerisierung überlagert wird oder wenn mehrere Parallelreaktionen gleicher Ordnung ablaufen, ist die Auftragung nicht linear und eine nicht einheitliche Photoreaktion liegt vor. Dann laufen mehr als zwei spektroskopisch erfassbare Teilreaktionen ab [90]. Die hier beobachtete lineare Abhängigkeit weist auf eine spektroskopisch einheitliche Photoreaktion hin. Der Hauptfaktor bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  unter Bestrahlung ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme eines Photons. Besonders beim *trans*- nach *cis*-Übergang wird ein Photon absorbiert, so dass das Molekül in einen angeregten Zustand übergeht. Danach findet keine Rückreaktion statt, sondern es wechselt in den energetisch höher liegenden Zustand, die *cis*-Konfiguration [91].

Die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung wird u. a. von der Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst [92]. Eine hohe Viskosität wie beim 1,4-Butandiol, aber auch lange funktionelle Gruppen am Ende des Azobenzols, verlängern die Zeit zum Erreichen der Konfigurationsänderung, da die Farbstoffe mehr Energie für ihre Konfigurationsänderung benötigen. Mit Erhöhung der Temperatur erniedrigt sich die Viskosität und der Übergang wird schneller. Die Experimente zeigen dabei eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Photoisomerisierung durch den Anstieg der Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird und dabei die chemische Verbindung in einen Zustand höherer Energie übergeht. In der anderen Richtung von *cis* nach *trans* hat das absorbierte Photon eine größere Chance zur Konfigurationsänderung wegen der höheren *Gibbs*-Energie. Dies bedeutet, dass die *trans*-Konfiguration bevorzugt gebildet wird. Jedoch beim Übergang von *cis*- zur *trans*-Konfiguration relaxiert das Molekül spontan oder es absorbiert ein anderes Photon. Dieses erklärt die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Spektrum werden die Signale bei 250 nm bis 300 nm dem  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang zugeordnet, zwischen 350 nm bis 400 nm dem  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang der  $-N=N-$  Einheit in der *trans*-Konfiguration und zwischen 430 nm und 500 nm dem Übergang der  $-N=N-$  Einheit in der *cis*-Konfiguration [74]. Die Lage und Intensität der Signale hängen vom Substituenten R ab. So führt eine bathochrome Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$  Überganges gegenüber dem Azobenzol zu einer Überlagerung des  $n \rightarrow \pi^*$  Übergangs. Solche Phänomene beobachteten auch MEIER *et al.* bei der Charakterisierung der Zwischen- und Endstufe von optisch schaltbaren Flüssigkristallen [93]. Diese bathochrome Verschiebung stellten auch EBEAD *et al.* bei der Einführung von einem Elektronen-Akzeptor fest [94]. Bei diesen Derivaten des Azobenzols

ist auch die Reisoomerisierung zu beobachten. Diejenigen Gruppen, die zu dieser Verschiebung führen, werden auxochrome Gruppen genannt [95].

Einen weiteren Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden haben sterische Effekte. Diese sterischen Effekte zeigen sich durch eine Rotverschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen im UV-/VIS-Spektrum [96, 97], welche nach der nukleophilen Substitution bei allen Molekülen sichtbar wird (Tabelle 1). Diese Verschiebung, die durch auxochromen Gruppen (OH- bzw. die OR-Gruppen) hervorgerufen wird, wird bei dem Vergleich des unsubstituierten Azobenzols und des für die Synthese benötigten 4-Phenylazophenols und seine in *para*-Stellung substituierten Derivate 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol, 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol deutlich. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist für unpolare Lösungsmittel meistens größer als für polare Lösungsmittel und ist dabei abhängig von dem Substituenten R und der chemischen Umgebung. Der Grund hierfür ist nach *ASANO et al.* in den unterschiedlichen Mechanismen der Photoisomerisierung in verschiedenen Lösungsmitteln zu finden [88, 98]. In unpolaren Lösungsmitteln verläuft die Photoisomerisierung über einen Inversionsmechanismus, wobei das N-Atom *sp*-hybridisiert ist. Dies wird sowohl bei substituierten als auch für unsubstituierte Farbstoffe beobachtet. In polaren Lösungsmitteln verläuft die Photoisomerisierung über einen Rotationsmechanismus wegen der Erhöhung der Polarität des Übergangszustandes, der deshalb stabilisiert wird. Da aber auf Grund der sterischen Hinderung die Rotation der Phenylringe schwierig ist, wird die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung verlangsamt. Ein weiterer Grund der Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist die höhere Viskosität des polaren Lösungsmittels. Die Viskosität des Lösungsmittels ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstante  $k$  [92].

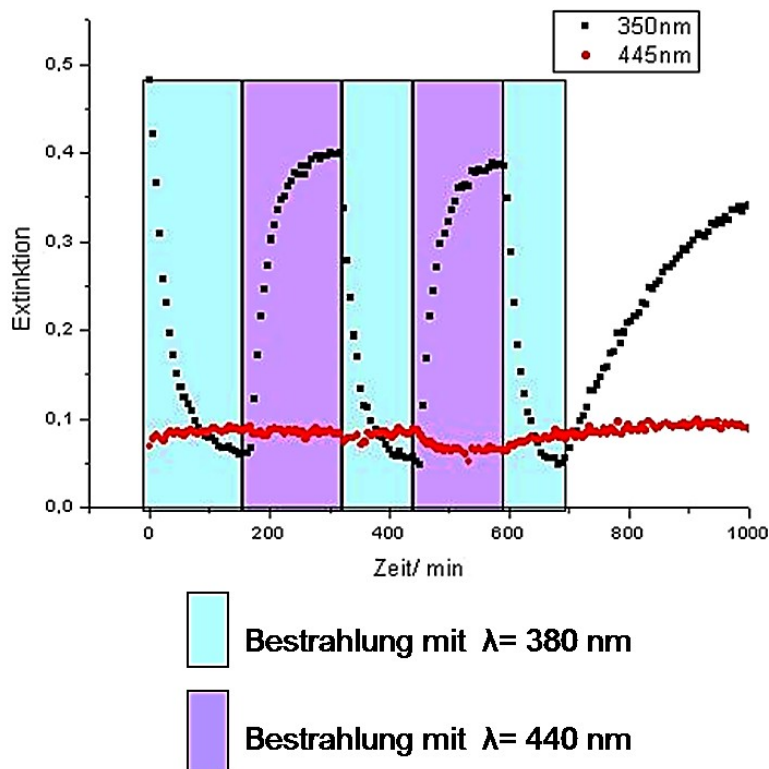
Welchen Einfluss der Extinktionskoeffizient auf die Konfigurationsänderung hat, wird von *SHAKIR et al.* gezeigt. Auf Grund der hohen Extinktionskoeffizienten wird eine schnelle Reisoomerisierung bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen, (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyl)oxy)benzol, 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen und 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen beobachtet (Tabelle 1). Die hohen Extinktionskoeffizienten  $1000 < \epsilon < 100000$  dieser Verbindungen zeigen, dass diese Übergänge stark erlaubt sind. Bei den anderen Azofarbstoffen sind die Übergänge nur schwach erlaubt

$10 < \varepsilon < 1000$  oder verboten ( $\varepsilon \leq 10$ ).[99] Bei niedrigen Extinktionskoeffizienten wird die Reisoomerisierung nicht beobachtet. Die Reisoomerisierung kann nach der Untersuchung von *KURACHSKI et al.* bis zu 72 h dauern oder unter Lichtausschluss bei RT ca. 5 Tage [96, 100].

### 3.1.2 Untersuchung zur Reversibilität der Konfigurationsänderung

#### 3.1.2.1 Ergebnisse

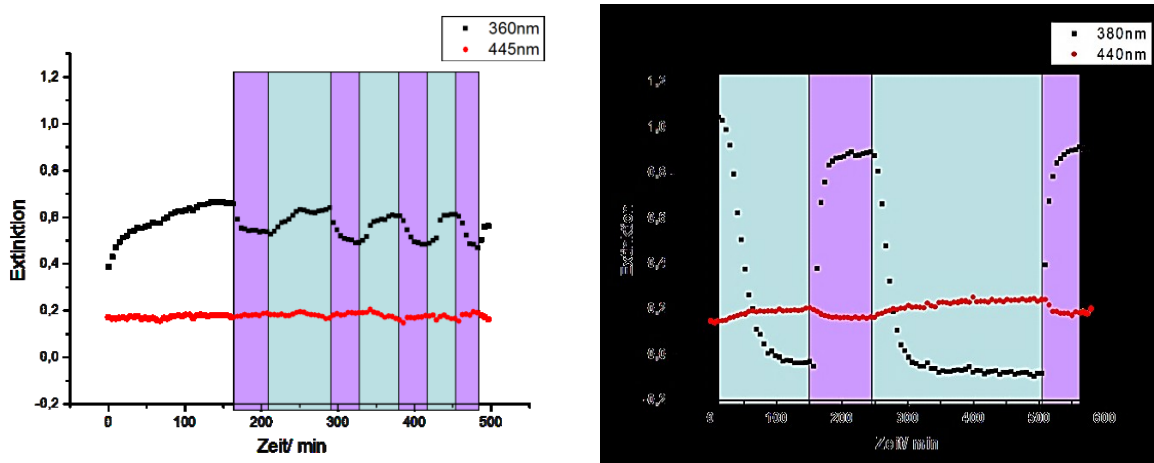
Zur Untersuchung der Reversibilität wird der jeweilige Farbstoff im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Hierfür wird als Organosilan das 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon auf Grund seiner niedrigen Aktivierungsenergie  $E_A$  für beide Konfigurationsänderungen ausgewählt. Zu Beginn der Messung wird die Lösung mit  $\lambda = 380$  nm bestrahlt bis ein Plateau erreicht ist, welches 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon nach 180 min zeigt (Abb. 17). Danach wird die Wellenlänge auf  $\lambda = 445$  nm verändert und solange bestrahlt bis ein weiteres Plateau erscheint. Bei der Bestrahlung mit  $\lambda = 380$  nm nimmt erwartungsgemäß die Extinktion bei 345 nm ab, während die Extinktion bei 445 nm zunimmt. Bei der Bestrahlung mit  $\lambda = 445$  nm nimmt die Extinktion bei 345 nm auch erwartungsgemäß wieder zu, während die Extinktion bei 445 nm wieder abnimmt. Dieser Zyklus wird wiederholt mit demselben Resultat. Dieser dauert von 370 min bis 420 min. Beim dritten Zyklus wird die Lösung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon zunächst mit  $\lambda = 380$  nm bis zum Erreichen des Gleichgewichts bestrahlt (bis 700 min) und dann die Reisoomerisierung ohne Bestrahlung detektiert. Die Rückreaktion setzt ohne weitere Bestrahlung spontan ein, da die *trans*-Konfiguration thermodynamisch günstiger ist. Damit wird der Einfluss der Bestrahlung auf die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ermittelt.



**Abb. 17:** Beobachtung und Vergleich der Reversibilität der Photoisomerisierung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen in Isooktan bei  $T = 40\text{ °C}$ . Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht ( $\lambda = 380\text{ nm}$ , grüner Bereich), blauem Licht ( $\lambda = 445\text{ nm}$ , violetter Bereich) und ohne Bestrahlung (weißer Bereich).

Für den Vergleich der Reversibilität der Photoisomerisierung in einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel wird 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen und 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen ausgewählt, da die Konfigurationsänderungen nicht nur im unpolaren, sondern auch im polaren Lösungsmittel beobachtet werden können und da sowohl die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderungen, als auch die *cis*-/*trans*-Konfigurationsänderungen bei der Bestrahlung mit den verschiedenen Wellenlängen sofort einsetzen. Bei allen Versuchen wird vor der Bestrahlung gewartet bis eine stabile Basislinie erreicht wird. Hierbei wird beobachtet, dass es beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen sehr lange (bis zu 2 h) bei den Messungen in 1,4-Butandiol dauert bis eine stabile Basislinie erreicht wird (Abb. 18). In Isooktan bildet sich sofort eine stabile Basislinie, so dass vor der Bestrahlung nicht gewartet werden muss.

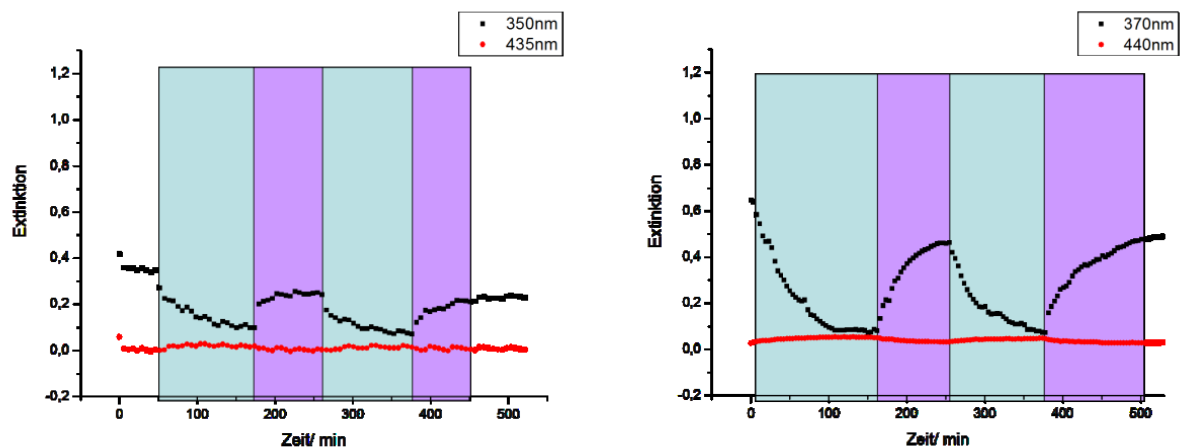




**Abb. 18.** Vergleich der Reversibilität der Photoisomerisierung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen in einem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol, links) und einem unpolaren Lösungsmittel (Isooktan, rechts). Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht ( $\lambda = 380$  nm, grüner Bereich), blauem Licht ( $\lambda = 445$  nm, violetter Bereich) und ohne Bestrahlung (weißer Bereich).

Bei der Messung in 1,4-Butandiol beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen wird eine Abnahme der Extinktion bei der Bestrahlung der Farbstofflösung mit  $\lambda = 380$  nm um 0,13 von 0,65 auf 0,52 erreicht und verändert sich nach einer Bestrahlungsdauer von einer halben Stunde nicht mehr. Die Extinktion bleibt dann stabil und die Wellenlänge wird auf  $\lambda = 445$  nm verändert. Die Extinktion steigt wieder an, d. h. die Moleküle gehen in die *trans*-Konfiguration zurück. Es wird mit  $E = 0,62$  annähernd (Abweichung  $\Delta E = 0,03$ ) die Extinktion des Ausgangspunktes erreicht. Dieser Zyklus wird wiederholt, wobei dieselben Ergebnisse erreicht werden. Die Änderung der Extinktion bleibt gleich. Auch bei den Messungen in Isooktan wird eine Abnahme der Extinktion um  $\Delta E = 1,0$  beobachtet. Sie ist somit um ein 10faches größer als in 1,4-Butandiol mit  $\Delta E = 0,12$ .

Dieser Vergleich wird auch mit dem 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen durchgeführt, da es sich wie bereits erwähnt auch in beiden Lösungsmitteln reversibel schalten lässt. Die Durchführung ist analog zu 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 gezeigt.



**Abb. 19:** Vergleich der Reversibilität der Photoisomerisierung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon in einem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol, links) und einem unpolaren Lösungsmittel (Isooktan, rechts). Bestrahlung der Lösung mit  $\lambda = 380 \text{ nm}$  (grüner Bereich),  $\lambda = 445 \text{ nm}$  (violetter Bereich) und ohne Bestrahlung (weißer Bereich).

Die Auswertung der Messung des 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon in 1,4-Butandiol zeigt, dass während der Bestrahlung der Farbstofflösung mit  $\lambda = 380 \text{ nm}$  eine Abnahme der Extinktion bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  um  $\Delta E = 0,25$  von 0,35 auf 0,10 detektiert wird, die sich nach Bestrahlung von einer Stunde nicht weiter verändert. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 min wird ungefähr die gleiche Abnahme der Extinktion beobachtet wie beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon in demselben Lösungsmittel, d. h. Geschwindigkeit der Änderung der Konfiguration ist sehr ähnlich. Aber das Plateau ist bei (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)-benzol) beim 1,4-Butandiol nach dieser Zeit noch nicht erreicht, die Extinktion verändert sich bei weiterer Bestrahlungsdauer. Wenn die Extinktion konstant bleibt, wird die Wellenlänge auf  $\lambda = 445 \text{ nm}$  verändert und die Extinktion bei 350 nm steigt wieder an, d. h. die Moleküle gehen auch hier wieder in die *trans*-Konfiguration zurück. Dabei wird aber mit  $E = 0,25$  nicht die Extinktion des Ausgangspunktes erreicht. Dieser Zyklus wird wiederholt, wobei die Abnahme der Extinktion mit  $\Delta E = 0,2$  nicht ganz so groß ist wie beim ersten Zyklus. Beim Isooktan ist die Geschwindigkeit bis zum Erreichen des Plateaus bei beiden chemischen Verbindungen gleich. Bei den Konfigurationsänderungen beider Verbindungen sind der Wert der Extinktion zu Beginn der Messung bei gleicher Konzentration der Lösung und die Abnahme der Extinktion in dem polaren Lösungsmittel immer kleiner als in dem nicht polaren Lösungsmittel.

### 3.1.2.2 Diskussion

Die Geschwindigkeit der Reiserisierung für die einzelnen Synthesestufen ist sehr unterschiedlich und hängt von Substituenten des Azobenzols und vom Lösungsmittel ab. [101] Die Reiserisierung ist wie die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung abhängig von den Substituenten und somit vom Mechanismus der Photoisomerisierung wie es *EASTOE* und *VESPERINAS* bei ihren Untersuchungen von 4-Alkylazobenzol-49-(oxy-2-hydroxypropyl)-trimethylammonium-methylsulfaten beschreiben [102]. Die Ergebnisse der hier untersuchten Farbstoffe zeigen, dass sowohl beim 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen, als auch beim (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)undecenyloxy)benzol) eine reversible Konfigurationsänderung in einem unpolaren Lösungsmittel (Isooktan) und in einem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol) beobachtet wird. Bei der Überführung in die *cis*-Konfiguration nimmt die Extinktion des *trans*- Isomers ab und steigt bei der Reiserisierung wieder an. Dieses Verhalten beschreiben auch *LEIER et al.* bei ihren Untersuchungen von 4-Methoxy-4'-hexanoyloxy-azobenzol [103]. Sowohl beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen als auch beim 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen führt die Einführung der Pentyloxy-Gruppe zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Reiserisierung auf Grund der elektronenziehenden Eigenschaft der Ether-Gruppe (Elektronen-Akzeptor) [12]. Beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen und (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) ist die Reiserisierung in Lösung wahrscheinlich wegen der geordneten Ausrichtung der Alkylketten und des damit verbundenen freien Volumens möglich. [104]

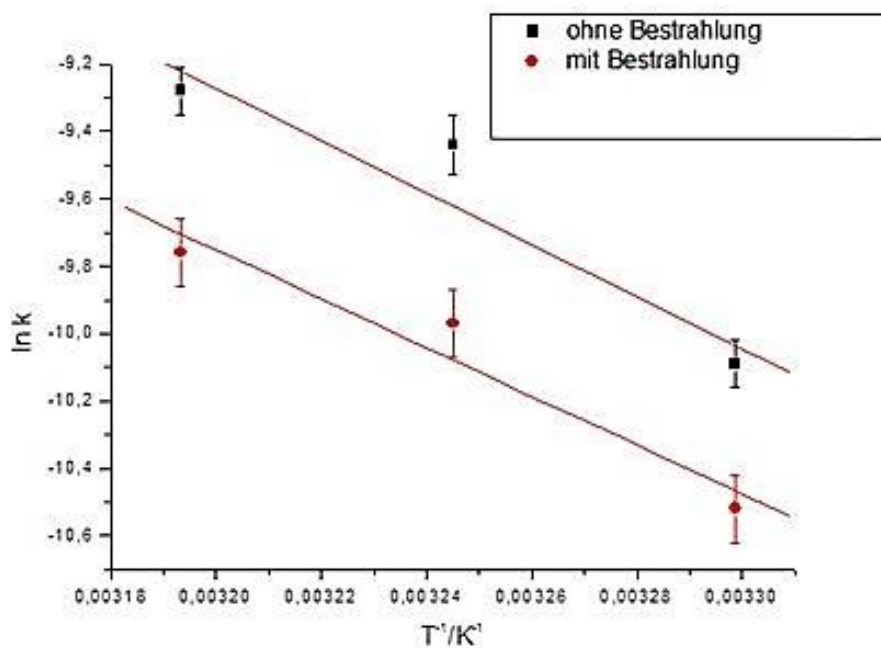
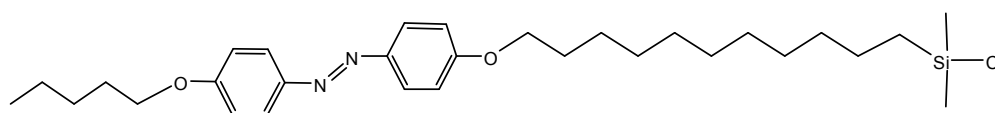
Für die unpolare und auf Grund ihrer grösseren Alkylkette längere chemische Verbindung (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) wird in dem polaren Lösungsmittel eine größere Änderung der Extinktion erreicht als beim 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen. Dies bedeutet, dass die Schaltbarkeit bei (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) in dem polaren Lösungsmittel besser ist als bei 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen und dass beim (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) am Ende der Bestrahlung mehr Moleküle in der *cis*-Konfiguration vorliegen als beim 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen, was an den unterschiedlichen Wechselwirkungen

der Farbstoffe mit dem Lösungsmittel liegt. Bei dem polaren 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon gibt es stärkere Wechselwirkungen mit dem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol) auf Grund der Polarität als beim (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol). Darüber hinaus nimmt (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) wegen seiner Größe ein größeres Volumen ein, so dass eine Änderung der Konfiguration erleichtert wird. Das Konzept des sog. „free volume“ erklärten MATSUMOTO *et al.* bei ihren Untersuchungen an Langmuir-Blodgett-Filmen [104] und EISENBACH *et al.* bei ihren Untersuchungen zur Kettenbeweglichkeit in photoschaltbaren Polymeren [105]. Sie stellen fest, dass die Photoisomerisierung nur bei genügend freiem Volumen abläuft. Deshalb werden bei der Bestrahlung mit  $\lambda = 380$  nm nicht alle Moleküle in die *cis*-Konfiguration überführt, welches man an der geringeren Abnahme der Extinktion sieht. Die Schaltbarkeit wird demnach durch die Verwendung einer höheren Verdünnung der Lösung verbessert.

### 3.1.3 Bestimmung und Beeinflussung der Aktivierungsenergie

#### 3.1.3.1 Ergebnisse

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  der *trans/cis*-Konfigurationsänderung muss die Farbstofflösung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei den verschiedenen Temperaturen mit  $\lambda = 380$  nm oder  $\lambda = 440$  nm bestrahlt werden, was bei der *cis/trans*-Konfigurationsänderung nicht nötig ist, da diese spontan abläuft. Um den Einfluss der Bestrahlung auf die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Photoisomerisierung zu untersuchen und um somit einen Eindruck zu gewinnen, ob die Bestrahlung die scheinbaren Aktivierungsenergien mit den realen Aktivierungsenergien übereinstimmen, wird die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Re-isomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration für das synthetisierte Organosilan 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon einmal mit Bestrahlung und einmal ohne Bestrahlung untersucht, da diese Re-isomerisierung spontan abläuft (Abb. 20).



**Abb. 20:** Vergleich der Reisoomerisierung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon in Isooktan mit (rot,  $E_A = 64 \text{ kJmol}^{-1}$ ) und ohne (schwarz,  $E_A = 60 \text{ kJmol}^{-1}$ ) Bestrahlung.

Diese Verbindung wurde ausgewählt, da die Reaktionsgeschwindigkeit für beide Konfigurationsänderungen verhältnismäßig schnell abläuft und somit gut zu beobachten ist (niedrige Aktivierungsenergie  $E_A$ ) und die Änderung der Extinktion sehr groß ist. Ohne Bestrahlung liegt der Farbstoff im thermodynamischen Gleichgewicht vor, d. h. in der *trans*-Konfiguration.

Die Farbstofflösung wird dabei zunächst mit  $\lambda = 380 \text{ nm}$  bestrahlt, um die Moleküle in die *cis*-Konfiguration zu bringen. Nachfolgend wird die Bestrahlung beendet und die Rückreaktion (Reisoomerisierung) ohne Bestrahlung mit der UV-/VIS-Spektroskopie verfolgt und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

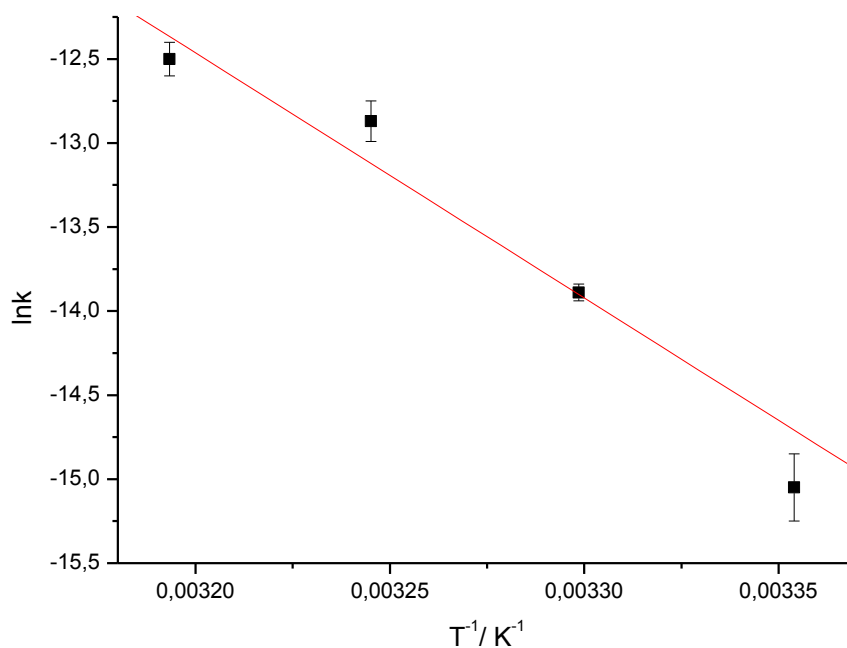
Es zeigt sich, dass die Bestrahlung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reisoomerisierung hat. Mit Bestrahlung läuft die Reaktion erwartungsgemäß schneller ab und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist größer (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reisoomerisierung des 1-(4-(Undecyloxy-10-(chloridimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen bei verschiedenen Temperaturen.

<b>k (Bestrahlung mit Licht)/ <math>10^{-5}\text{s}^{-1}</math></b>	<b>k (keine Bestrahlung)/ <math>10^{-5}\text{s}^{-1}</math></b>
4,1 (T = 25 °C)	2,7 (T = 25 °C)
7,9 (T = 30 °C)	4,7 (T = 30 °C)
9,3 (T = 35 °C)	5,8 (T = 35 °C)

Dies gilt für alle Temperaturen. Die Geradensteigung und die daraus errechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  sind fast identisch. So ergibt sich bei der bestrahlten Lösung eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 64 \text{ kJmol}^{-1}$  und für die nicht bestrahlte Lösung eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 60 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien  $E_A$  liegt im ermittelten Bereich der Standardabweichung (Abb. 20), so dass die Bestrahlung nur einen geringen Einfluss auf die Berechnung der Aktivierungsenergien  $E_A$  hat. Deshalb ist der Vergleich der Werte untereinander möglich.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  der einzelnen Synthesestufen wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei verschiedenen Temperaturen aus den UV-/VIS-Spektren zwischen 20 °C und 35 °C bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Photoisomerisierung mit der Temperatur steigt. Die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  ergibt eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie  $E_A$  durch die *ARRHENIUS*-Gleichung (Kap. 2.4.3) berechnet wird (Abb. 21).



**Abb. 21:** Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  der thermischen *cis-/ trans*-Konfigurationsänderung am Beispiel von 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen in Isooktan mittels der Arrhenius-Gleichung.

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  der einzelnen Derivate des Azobenzols wird bei einer Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  mittels Arrhenius-Gleichung berechnet (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Berechnung von  $E_A$  in Isooktan und 1,4-Butandiol und der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k^{18^\circ\text{C}}$  bei  $18^\circ\text{C}$ .

Molekül	$E_A$ 1,4-Butandiol/ $\text{kJmol}^{-1}$	$E_A$ Isooktan/ $\text{kJmol}^{-1}$	$k^{18^\circ\text{C}}$ 1,4-Butandiol/ $\text{s}^{-1}$	$k^{18^\circ\text{C}}$ Isooktan/ $\text{s}^{-1}$
4-Phenylazophenol	-----	$23 \pm 3$	$(8,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen	$109 \pm 15$	$19 \pm 3$	$(8,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
1-(4-(10-Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyl diazen	-----	$59 \pm 6$	-----	$(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$

Molekül	$E_A$ 1,4- Butandiol/ $\text{kJmol}^{-1}$	$E_A$ Isooktan/ $\text{kJmol}^{-1}$	$k^{18^\circ\text{C}}$ 1,4- Butandiol/ $\text{s}^{-1}$	$k^{18^\circ\text{C}}$ Isooktan/ $\text{s}^{-1}$
1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)- 2-phenyldiazen	$96 \pm 7$ (rück $31 \pm 5$ )	$31 \pm 5$ -----	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$ -----
1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl) hexoxyphenyl)-2-phenyldiazen	-----	$28 \pm 6$	-----	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
4-((4-Pentylphenyl)diazenyl) phenol	$45 \pm 3$	$47 \pm 5$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
1-(4-(Undec-10-en-yloxy) phenyl)-2-(4-pentylphenyl) diazen	$100 \pm 2$	$55 \pm 5$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
(4-(4'-Pentyl)phenylazo-(4'- (11-dimethylchlorsilanyl)- undecenyloxy)benzol)	-----	$28 \pm 5$ (rück $81 \pm 5$ )	-----	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ $(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
4-((4-Decylphenyl)diazenyl) phenol	$90 \pm 7$	$75 \pm 5$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
1-(4-(Undec-10-en-yloxy) phenyl)-2-(4-decylphenyl)- diazen	$19 \pm 5$ (rück $63 \pm 5$ )	$6 \pm 1$ -----	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ -----
(4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'- (11-dimethylchlorsilanyl)- undecenyloxy)benzol)	-----	$29 \pm 2$ (rück $214 \pm 4$ )	-----	$(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
1-(4-(Undec-10-en-yloxy) phenyl)-2-(4-pentyloxy- phenyl)diazen	$24 \pm 5$ (rück $66 \pm 5$ )	$25 \pm 1$ (rück $12 \pm 1$ )	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ $(9,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ $(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
1-(4-(Undecyloxy-10- (chlordimethylsilyl)phenyl)-2- (4-pentyloxyphenyl)diazen	-----	$48 \pm 5$ (rück $68 \pm 5$ )	-----	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

Die benötigten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  werden ebenso aus den aufgenommenen UV-/VIS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $18^\circ\text{C}$  und  $35^\circ\text{C}$  bestimmt, da



die Extinktion nach dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz proportional zur Konzentration ist [106]. Die Konzentration ist bei den Untersuchungen für die jeweilige Verbindung konstant. Für den Vergleich der Ergebnisse werden immer dieselbe Wellenlänge ( $\lambda = 380$  nm) und dieselbe Intensität der Bestrahlung ( $2 \text{ mWcm}^{-2}$ ) verwendet [96]. Wegen der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten (Tabelle 1) liegen die Konzentrationen für 4-Phenylazophenol, 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen und 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen bei  $c = 3$  mM und für die übrigen Verbindungen bei  $c = 0,1$  mM, so dass die Werte der Extinktion zwischen 0,5 und 1,2 liegen (Tabelle 15). Für die Untersuchungen zur Aktivierungsenergie  $E_A$  wird die Konzentration für die jeweilige photoschaltbare Verbindung bei den verschiedenen Temperaturen konstant gehalten. Die Farbstoffe werden sowohl in einem polaren, als auch in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für alle synthetisierten Farbstoffe und für den gekauften Farbstoff 4-Phenylazophenol ermittelt. Die Farbstofflösung wird zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Konfigurationsänderung von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration mit  $\lambda = 380$  nm bestrahlt und bei Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Konfigurationsänderung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration mit  $\lambda = 440$  nm bestrahlt. Aus der Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  wird die Aktivierungsenergie  $E_A$  an Hand der Geradensteigung mittels *ARRHENIUS*-Gleichung ermittelt. Die Berechnung erfolgt in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, um den Einfluss der Polarität auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung und somit auch auf die Aktivierungsenergie  $E_A$  zu untersuchen. Als unpolares Lösungsmittel dient Isooktan, als polares Lösungsmittel 1,4-Butandiol. Die Ergebnisse der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei  $18$  °C und die berechnete Aktivierungsenergie  $E_A$  sind in Tabelle 2 dargestellt. Für 4-Phenylazophenol wird dies im polaren Lösungsmittel nicht berechnet, da wahrscheinlich eine Überlagerung von verschiedenen Reaktionen wie einer Thermolyse auftritt, die bei Triazenen beobachtet wird [107] oder bei einer Azo-/Hydrazon-Tautomerisierung [108, 109]. Die dargestellten Organosilane sind in dem polaren Lösungsmittel unlöslich, deshalb wird auch hier die Aktivierungsenergie nur im unpolaren Lösungsmittel bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Reisisomerisierung wird erst durch eine funktionelle Gruppe wie z. B. Pentyloxy- oder eine Decyl-Gruppe am Ende des Moleküls so weit herabgesetzt, dass diese in Lösung beobachtet wird.

Es ergeben sich aus den Untersuchungen folgende Trends für die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung:

- $E_A$  nimmt für die Azobenzolderivate in 1,4-Butandiol nach der Azokupplung (Synthesestufe 1) mit steigender Alkylkette ( $C_0 - C_{10}$ ) zu
- $E_A$  nimmt für die Azobenzolderivate in Isooktan nach der Azokupplung (Synthesestufe 1) mit steigender Alkylkette ( $C_0 - C_{10}$ ) zu
- $E_A$  nimmt für die Azobenzolderivate in 1,4-Butandiol nach der nukleophilen Substitution (Synthesestufe 2) mit steigender Alkylkette ( $C_0 - C_{10}$ ) ab

und für die *cis/trans*-Konfigurationsänderung:

- $E_A$  nimmt für die Azobenzolderivate mit endständiger funktioneller Gruppe in Isooktan nach der Hydrosilylierung (Synthesestufe 3) mit sinkender Polarität zu ( $POPAS \leq PPAS \leq DAPAS$ )

### 3.1.3.2 Diskussion

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Konfigurationsänderungen von der Temperatur wird für die verschiedenen Farbstoffe untersucht: Da sie von verschiedenen Parametern (Konzentration der Lösung, Bestrahlungsstärke, Bestrahlungsdauer und Wellenlänge) abhängt, werden diese bei den Messungen konstant gehalten. Um auch die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Photoisomerisierung während der Bestrahlung für die verschiedenen Verbindungen zu vergleichen, wird immer dieselbe Wellenlänge  $\lambda = 380\text{nm}$  und Intensität  $2\text{ mWcm}^{-2}$  verwendet [96].

Sowohl chemische als auch physikalische Prozesse werden mathematisch durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes wird durch den experimentellen Nachweis, dass die Steigung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Temperatur linear ist, verifiziert. Die Steigung des Graphen ist proportional zur Aktivierungsenergie  $E_A$  [75]. Eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung ist, dass die Aktivierungsenergie  $E_A$  nicht von der Temperatur abhängt. Der präexponentielle Faktor  $A$  jedoch hängt von verschiedenen Faktoren wie der Konzentration oder der Lichtintensität ab [110]. Um dies abzuschätzen, wird die *cis/trans*-Isomerisierung

mit und ohne Bestrahlung untersucht. Während die *cis*-/*trans*-Isomerisierung eine negative *Gibbs*-Energie besitzt und deshalb spontan abläuft, wird die *trans*-/*cis*-Isomerisierung ohne Bestrahlung nicht beobachtet.

Für die Bewertung der Aktivierungsenergie  $E_A$  der spontanen Reaktion werden die Moleküle mit Bestrahlung in die *cis*-Konfiguration gebracht und die Rückreaktion bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Unter diesen Bedingungen wird weder eine Abhängigkeit der Lichtintensität noch der Konzentration festgestellt (Abb. 20).

Die Konfigurationsänderung mit Bestrahlung hängt von der Absorption eines Photons ab. Dabei sind sowohl die Dichte des Photonenstroms, als auch der Absorptionsquerschnitt generell unabhängig von der Temperatur, so dass keine Abhängigkeit von der Temperatur erwartet wird. Die Experimente zeigen jedoch, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k$  von der Temperatur abhängt, so dass eine scheinbare Aktivierungsenergie ermittelt wird. Diese Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung erklärt *GRIFFITHS* in seinem Review über die Photochemie der Azobenzole und ihrer Derivate mit einem stabilisierten, temperaturabhängigen Übergangszustand [111]. Dabei stellt er Lösungsmittelleffekte fest, die auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden und im nachfolgenden näher erläutert werden.

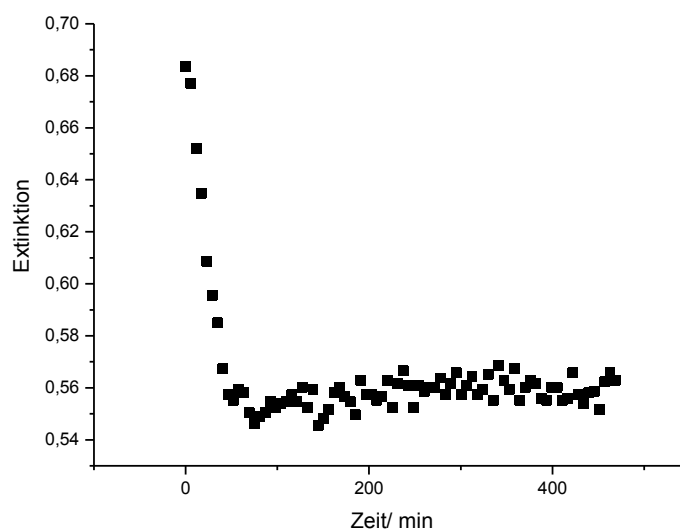
Der Vergleich der Ergebnisse zeigt einen Einfluss des Lösungsmittels auf die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und somit auf die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Isomerisierung und es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie  $E_A$  des 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen in 1,4-Butandiol höher als in Isooktan ist. Es ergeben sich Werte bei der Bestimmung von 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen, welches keine funktionelle Gruppe besitzt, in dem unpolaren und dem polaren Lösungsmittel von  $E_A = 19 \text{ kJmol}^{-1}$  bzw.  $E_A = 109 \text{ kJmol}^{-1}$ . Mit steigender Anzahl der Methylenheiten nimmt der Effekt, dass die Aktivierungsenergie  $E_A$  im polaren Lösungsmittel viel größer ist als im unpolaren Lösungsmittel, ab. Dies liegt u.a. an der Viskosität des polaren Lösungsmittels 1,4-Butandiol und ist konsistent mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . [14]

Beim 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen konnte die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Photoisomerisierung auf Grund der Löslichkeit nur im unpolaren Lösungsmittel gemessen werden. Die

Aktivierungsenergie  $E_A$  im unpolaren Lösungsmittel ist bei 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen etwas höher als bei 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen und sie nimmt bei zunehmender Polarität der Verbindung in Isooktan zu. Sie ist für 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen somit am geringsten, während 4-Phenylazophenol, welches polarer als 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen ist, eine höhere Aktivierungsenergie  $E_A$ , besitzt und für 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Synthesestufen ohne endständiger, funktioneller Gruppe am größten. Derselbe Trend spiegelt sich auch bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wieder. Die hier beschriebenen Trends bei der Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  beobachteten auch *DUBINI-PAGLINIA et al.* bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  von verschiedenen Derivaten des Azobenzols in Dibutylphthalat [12, 13]. Elektronendonatoren erniedrigen dabei im Allgemeinen die Barriere für den Inversionsmechanismus und somit die Aktivierungsenergie  $E_A$ . Die Einführung der Alkylkette (vom 4-Phenylazophenol zu 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen) in einem unpolaren Lösungsmittel führt aber zu einem gegenteiligen Trend, was bedeutet, dass hier die Konfigurationsänderung nicht über einen Inversionsmechanismus verläuft, sondern der Verlauf über einen Rotationsmechanismus wahrscheinlich ist oder ein Wechsel des Mechanismus stattfindet. [14]

Einen weiteren Einfluss auf die Aktivierungsenergie  $E_A$  hat die Frequenzverschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande [112]. Je höher die Frequenzverschiebung, desto niedriger ist die Aktivierungsenergie  $E_A$ . Nur bei denjenigen Verbindungen, bei denen die Bande für den Übergang  $\pi \rightarrow \pi^*$  des aromatischen Systems und  $n \rightarrow \pi^*$  der Derivate des Azobenzols in der *trans*-Konfiguration zusammenfallen d. h. überlagert werden auf Grund einer bathochromen Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Reisoomerisierung so niedrig, dass sie in Lösung beobachtet wird [93]. Die Reisoomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration dauert jedoch bis zu 72 h, weshalb für manche synthetisierten Derivate des Azobenzols die Aktivierungsenergie  $E_A$  nicht bestimmt wird [96]. Bei den errechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  für die *trans*-/ *cis*-Konfigurationsänderungen handelt es sich aber nur um scheinbare Aktivierungsenergien, denn bei der Bestrahlung wird der Farbstofflösung Energie von außen zugeführt. Die Rückreaktion läuft dagegen spontan ab, wenn die Bestrahlung mit  $\lambda = 380$  nm beendet wird, bei manchen Farbstoffen bleibt aber die *cis*-Konfiguration mehrere Stunden stabil. Die *cis*-/ *trans*-Konfigurationsänderung setzt

spontan ein, so dass keine Bestrahlung bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  benötigt wird. Um die Stabilität der *trans*-Konfiguration und eine Überlagerung der Hin- bzw. Rückreaktion zu untersuchen und auszuschließen, dass mehrere spektroskopisch erfassbare Reaktion ablaufen, wird die Farbstofflösung (1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon in Isooktan) über 8 h bestrahlt und die Veränderung des *trans*-Signals beobachtet. Es zeigt sich, dass die Extinktion während der Bestrahlung zunächst abnimmt, aber wenn das Plateau erreicht ist, bei weiterer Bestrahlung stabil bleibt (Abb. 22). Daraus folgt, dass die Rückreaktion während der Bestrahlung mit  $\lambda = 380$  nm nicht spontan einsetzt, so dass eine Überlagerung der *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung und der *cis*-/*trans*-Konfigurationsänderung während dieser Bestrahlung ausgeschlossen wird.



**Abb. 22:** Messung der Extinktion während der Bestrahlung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-diazon für die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung in Isooktan. Bestrahlung mit  $\lambda = 380$  nm über einen Zeitraum von 8 h. Es findet keine Rückreaktion während der Bestrahlung statt.

Die Bestrahlung der Lösung hat wie bereits gezeigt aber einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , so dass die Konfigurationsänderung schneller abläuft, aber sie hat nur einen geringen Einfluss auf die Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$ . Beide Aktivierungsenergien  $E_A$  sind fast identisch, so dass die scheinbare Aktivierungsenergie gleich der realen Aktivierungsenergie bei der *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung gesetzt wird (Abb. 20). Dies deutet darauf hin, dass bei der Berechnung der Aktivierungsenergien  $E_A$  für die einzelnen Synthesestufen nicht nur die scheinbaren Aktivierungsenergien  $E_A$ , sondern die reinen Aktivierungsenergien  $E_A$  der Photoisomerisierung berechnet werden, die nicht von

anderen Reaktionen überlagert wird wie z.B. dem Ausbleichen der Lösungen durch oxidativen Zerfall [113]. *KAPPE* beschreibt diese Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_A$  von der Bestrahlung, indem er die Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung während der Bestrahlung mit Mikrowellen untersuchte [114]. Auch hier erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Temperatur, so dass eine Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  mit der *Arrhenius*-Gleichung erfolgt. Diese Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  während einer Bestrahlung ist in der Literatur umstritten. So beschreiben *WESTAWAY et al.*, dass nichtthermische Effekte für die Geschwindigkeitserhöhung verantwortlich sind. Sie nehmen an, dass ein elektrisches Feld generiert wird, wodurch sich der präexponentielle Faktor  $A$  oder der Entropieterm in der *Arrhenius*-Gleichung ändert [115, 116]. Um solche Effekte konstant zu halten und somit einen Vergleich der Aktivierungsenergien bei der *cis-/trans*-Konfigurationsänderung bzw. der scheinbaren Aktivierungsenergien bei der *trans-/cis*-Konfigurationsänderung untereinander vergleichen zu können, sind die eingesetzten Parameter (Konzentration der Lösungen und die eingestrahlte Wellenlänge) bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  konstant. Bei der *cis-/trans*-Konfigurationsänderung verläuft die Isomerisierung spontan ab, so dass keine Abhängigkeit von der Wellenlänge vorliegt. Eine scheinbare Aktivierungsenergie (*trans-/cis*-Konfigurationsänderung) wird von *KUCHARSKI et al.* für Derivate des 4-(*N*-Methyl-*N*-dodecyl)aminosulfonamidoazobenzol von  $E_A = 109,7 \text{ kJmol}^{-1}$  in Chloroform berechnet [96]. Dabei werden verdünnte Lösungen (Tabelle 15) und eine Wellenlänge von  $\lambda = 380 \text{ nm}$  verwendet. Zur Vergleichbarkeit werden diese Parameter in der vorliegenden Arbeit übernommen mit Ausnahme der Farbstoffe 4-Phenylazophenol, 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen und 1-(4-(10-(Chlor-dimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen, wobei wegen der niedrigen Extinktions-koeffizienten höhere Konzentrationen gewählt werden. Die genauen Konzentrationen der einzelnen Farbstoffe sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion der Photoisomerisierung abläuft, wird untersucht. Diese ist von verschiedenen Parametern der Reaktion abhängig: den Konzentrationen der beteiligten Stoffe, der Temperatur und der Aktivierungsenergie und weiteren, meist empirisch bestimmten Faktoren. Um die Reaktionen miteinander vergleichen zu können, waren die oben genannten Parameter wie auch die Wellenlänge und die Intensität des eingestrahlten Lichts unverändert. Die *cis-/trans*-Konfigurationsänderung läuft ohne Bestrahlung im Dunkeln thermisch kontrolliert ab, wodurch die *ARRHENIUS*-Gleichung auf die Reisoimerisierung ohne Einschränkungen angewandt werden konnte.

Die Voraussetzung zur Anwendung der Arrhenius-Gleichung ist eine Temperaturunabhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_A$ , während die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Präexponentielle Faktor  $A$  durchaus von der Temperatur und auch von der Konzentration der Lösung abhängen. Der größte Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bestrahlung beeinflusst, ist die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons vom Molekül [117]. Beim Übergang von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration wird einmalig ein Photon absorbiert und das Molekül befindet sich in einem angeregten Zustand, von dem es entweder zurück in den Ausgangszustand oder in einen energetisch höher liegenden Zustand relaxiert.

Diese Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst [92]. Eine hohe Viskosität, aber auch eine lange funktionelle Gruppe (z.B. eine Alkylkette) beeinflusst die Zeit zum Erreichen des neuen Zustands. Mit Erhöhung der Temperatur wird die Viskosität erniedrigt und der Übergang wird schneller. Es zeigt sich, dass bei diesen Experimenten mit Bestrahlung keine reale Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eher die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird und dabei in einen energetisch höher liegenden Zustand übergeht, bestimmt wird.

Bei der *cis*-/*trans*-Konfigurationsänderung hat das absorbierte Photon eine größere Wahrscheinlichkeit die Konfiguration zu ändern auf Grund der höheren *Gibbs*-Energie, d.h. die *trans*-Konfiguration wird bevorzugt gebildet, da sie thermodynamisch stabiler ist. Im Falle des Azobenzols ist die Energie der *cis*-Konfiguration um  $50 \text{ kJmol}^{-1}$  höher als in der *trans*-Konfiguration. Die Aktivierungsenergie in Lösung ist  $96 \text{ kJmol}^{-1}$  [11].

Jedoch wie im Falle der *trans*-/*cis*-Reaktion hat auch hier das Molekül die Möglichkeit, ein Photon entweder aufzunehmen oder abzugeben. Dies wird von der Bestrahlung beeinflusst. Da die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration der Lösung abhängt, wird die Konzentration der Farbstofflösungen bei den Messungen für ein Molekül konstant gehalten. Es zeigte sich bei der Messung der Geschwindigkeiten  $k$  bei verschiedenen Temperaturen, dass bei der Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  die Werte auf einer Geraden liegen. Dies deutet auf die oben beschriebene Temperaturunabhängigkeit hin. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergien über diesen Ansatz mit der *Arrhenius*-Gleichung berechnet wird, aber es handelt sich bei den berechneten Aktivierungsenergien z.T. um scheinbare Aktivierungsenergien, da bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  dem System Energie durch die Bestrahlung mit  $\lambda = 380 \text{ nm}$

zugeführt wird und Nebenreaktionen wie zuvor beschrieben nicht eindeutig ausgeschlossen werden können.

Zusammenfassend zeigt sich bei den Untersuchungen zur Aktivierungsenergie  $E_A$ , dass diese für die einzelnen Farbstoffe sehr unterschiedlich ist. Sie ist sowohl abhängig von den Substituenten, als auch von dem Lösungsmittel. Die niedrigste Aktivierungsenergie besitzt mit 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen das Molekül mit der längsten Alkyl-Kette in Isooktan und die höchste Aktivierungsenergie  $E_A$  für die *trans*-/*cis*-Konfigurationsänderung zeigt 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen in 1,4-Butandiol. Für die *cis*-/*trans*-Konfigurationsänderung ist dies in Isooktan 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen und die größte beobachtete Aktivierungsenergie  $E_A$  besitzt (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyl-oxy)benzol) in Isooktan.

## 3.2 Darstellung photoschaltbarer Oberflächen

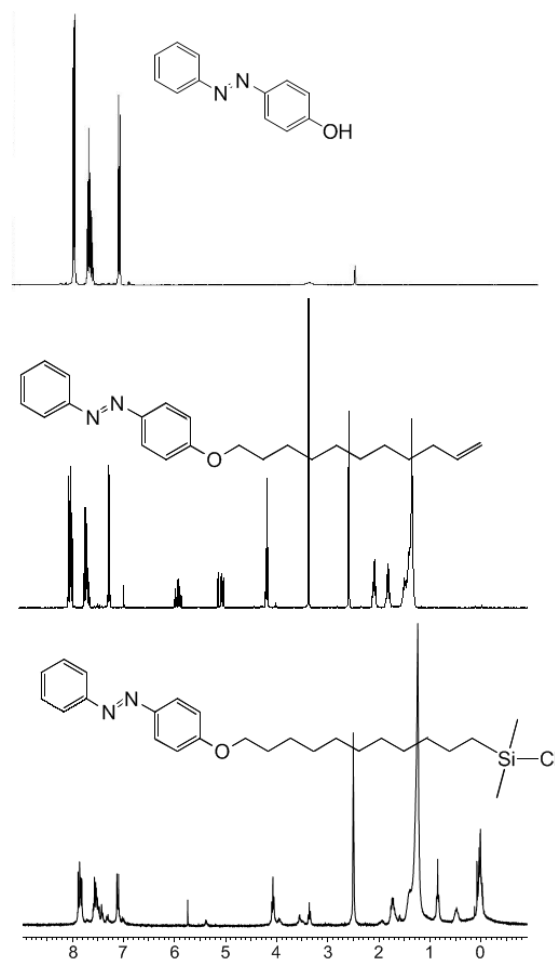
### 3.2.1 Synthese photoschaltbarer Organosilane

#### 3.2.1.1 Ergebnisse

Zur Darstellung photoschaltbarer Oberflächen werden Derivate des Azobenzols mit einem Silananker synthetisiert. Die Synthese erfolgt in drei Stufen aus *para*-substituierten Derivaten des Anilins. Dazu werden die Zwischenprodukte 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen, 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen, 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen, 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen ausgehend vom kommerziell erhältlichen 4-Phenylazophenol bzw. den zuvor mittels einer Azokupplung dargestellten Farbstoffen 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol, 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol synthetisiert. In der nachfolgenden Synthesestufe wird die Silanankergruppe eingeführt. In der Abb. 23 ist die Synthesekontrolle des photoschaltbaren Organosilans 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyl-oxy)phenyl)-2-phenyldiazen ausgehend von 4-Phenylazophenol über die Zwischenstufe 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen mittels  $^1\text{H-NMR}$  exemplarisch gezeigt. In der



ersten Synthesestufe zeigen sich die Signale des aromatischen Systems der chemischen Verbindung zwischen 7 ppm und 8 ppm. Nach der Umsetzung mit 11-Bromundecen bleibt dieses aromatische System erhalten und die Signale der Alkylkette kommen nach erfolgreicher nukleophiler Substitution hinzu. Es lassen sich die Signale der endständigen Doppelbindung zwischen 5 ppm und 6 ppm und die der Alkylkette zwischen 1 ppm und 5 ppm zuordnen. In der dritten und letzten Synthesestufe erfolgt mit der Hydrosilylierung die Einführung des Silanankers. Die Zuordnung der Signale zeigt wiederum, dass das aromatische System und die Alkylkette unverändert bleiben. Es verschwinden wie erwartet die Signale der endständigen Doppelbindung und die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen des Silans bzw. Si-CH<sub>2</sub>-Gruppe kommen bei 0,4 ppm bzw. 0,9 ppm hinzu durch die Verwendung monofunktionalisierter Chlorsilane als Ankergruppe.



**Abb. 23:** Kontrolle der Synthese eines optisch schaltbaren Organosilans mittels <sup>1</sup>H-NMR. Ausgehend vom 4-Phenylazophenol wird die Alkylkette mit terminaler Doppelbindung über eine nukleophile Substitution eingeführt. Diese wird nachfolgend über eine Hydrosilylierung in die Silanankergruppe überführt.

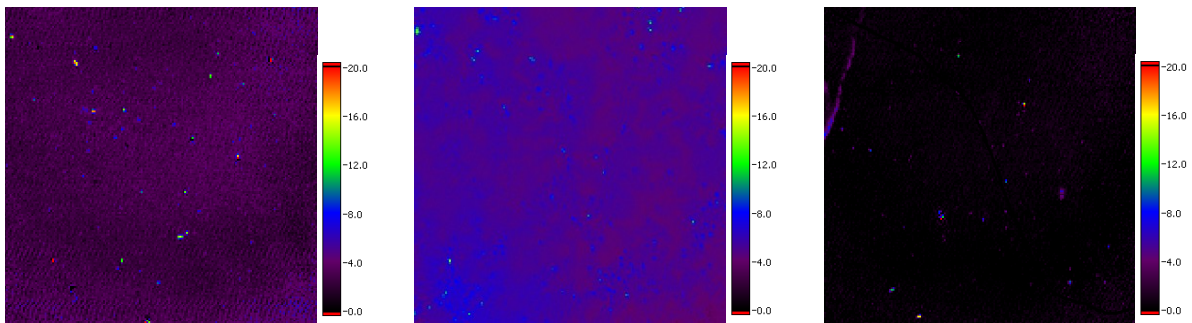
Die mit GC-MS gemessene Reinheit der ersten und zweiten Synthesestufen liegt zwischen 90 und 95 %. Die dargestellten Organosilane werden nicht mit der GC-MS charakterisiert, da sie irreversibel an die stationäre Phase anbinden. Deshalb werden diese Verbindungen nicht chromatographisch gereinigt, sondern die Reinigung erfolgt durch die Reaktion der Silananker-Gruppe mit den OH-Gruppen an der Oberfläche.

### 3.2.1.2 Diskussion

Für den Aufbau photoschaltbarer Organosilane werden zwei verschiedene Ansätze getestet, von denen nur einer erfolgreich war. Ein Syntheseansatz war das Anilin zunächst in der ersten Synthesestufe in *para*-Position zu substituieren und nachfolgend durch die Azokupplung einen Farbstoff zu synthetisieren, um in der dritten Synthesestufe die Silanankergruppe einzuführen. Diese Synthesestrategie scheitert an der Alkylierung des Anilins. Sowohl mit der *Friedel-Crafts*-Alkylierung als auch bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung werden hauptsächlich *N*-alkylierte Aniline synthetisiert, statt der gewünschten *para*-alkylierten Produkte. Auch die Einführung der *t*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe führt nicht zum gewünschten Ergebnis. Dies ergaben die Charakterisierungen der Stufen mittels GC-MS und <sup>1</sup>H-NMR.

Beim erfolgreichen Weg werden die photoschaltbaren Organosilane in 2-3 Syntheseschritten synthetisiert. Dabei wird nach den ersten zwei Synthesestufen jeweils eine Reinheit von > 90 % erreicht. Die Verunreinigungen bilden dabei Derivate des Benzols, die durch die Zersetzung des instabilen Diazonium-Ions entstehen, und Dicyclohexano-18-Krone-6. Nach der Hydrosilylierung entstehen als Nebenprodukt hauptsächlich Silylreste, welche nicht abgetrennt werden können. Auch der Katalysator Hexachloro(IV)platinssäure wird wegen der thermischen Instabilität des Produktes nicht entfernt. Die hier vorliegenden Verbindungen sind thermisch instabil und zersetzen sich bei höheren Temperaturen, woraus folgt, dass eine Destillation wie bei der Darstellung von kürzeren Silanen (z. B. 1,1- und 1,2-Bistrichlorsilyl-ethan) [118] oder von höher siedenden Silanen im Hochvakuum ( $p = 10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mbar) [119] nicht verwendet wird. Eine chromatographische Trennung wie bei zyklischen Silanen scheitert an der hohen Reaktivität der Ankergruppe mit der stationären Phase [120]. Diese netzwerkmodifizierenden bzw. netzwerkbildenden Gruppen können zusätzliche physikalische Eigenschaften (mechanische, hydrophobe, elektrochemische, optische, usw.) induzieren [121]. Bei der Darstellung eines photoschaltbaren trifunktionellen Organosilans sind die

beschriebenen Silylreste bei der Verwendung von Trichlorsilanen im NMR-Spektrum nicht zu sehen. Da diese aber leichter in Lösung hydrolysieren als die monofunktionalisierten Organosilane, besteht die Gefahr, dass Cluster auf der Oberfläche entstehen und die Rauigkeit der Oberfläche zunimmt. Mono- oder tri-funktionale Alkoxyverbindungen werden bei der hier beschriebenen Technik nicht verwendet, da diese schlecht zu hydrolysieren sind. [122, 123] Diese Eigenschaften werden bei den Voruntersuchungen zur Auswahl der geeigneten Ankergruppe durch Untersuchungen zur Beschichtungen von mono- bzw. trifunktionalen *n*-Octadecylsilanen auf Si-Wafern (Abb. 24) bestätigt.



**Abb. 24:** Beschichtungen eines Si-Wafers (401 x 418)  $\mu\text{m}$ ; Charakterisierung vor der Beschichtung. Einfallswinkel.  $\alpha = 42^\circ$ , Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  mit  $n(\text{SiO}_2) = 1,46$ ;  $k(\text{SiO}_2) = 0$ ;  $d(\text{SiO}_2) = (2,4 \pm 0,7) \text{ nm}$ ;  $n(\text{Si})_{532} = 4,17$ ;  $k(\text{Si})_{532} = 0,05$ . Verwendung von *n*-Octadecyldimethylchlorosilan (OMCS, links), *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS, Mitte) und *n*-Octadecyldimethylmethoxysilan (OMS, rechts) als Reagenz.

Mit der nachfolgenden Messung der KW wird diese Auswahl untermauert, denn die Hysterese bei und *n*-Octadecyldimethylmethoxysilan (OMS) ist am Größten (Tabelle 4). Beim OMS ist der KW sogar kleiner, als der eines unbeschichteten Si-Wafers ( $\Theta_{adv} / \Theta_{rec} = 72^\circ / 41^\circ$ ). Der kleinere KW zeigt an, dass die Oberfläche während der Aktivierung hydrolysiert wird, aber kein OMS nachfolgend kovalent an die Oberfläche gebunden wird. Der Grund ist die schlechte Hydrolyse der Methoxy- Gruppe unter diesen Bedingungen. Dafür ist eine Änderung des pH-Wertes nötig [122]. Beim *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) ist der *root mean square* (RMS), der mittels Ellipsometrie bestimmt wird und neben der Kontaktwinkelhysterese ( $\Theta_{adv} / \Theta_{rec}$ ) zur Bestimmung der Rauigkeit der Oberfläche herangezogen wird, am größten.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der mit OMCS, OTS und OMS beschichteten Oberflächen

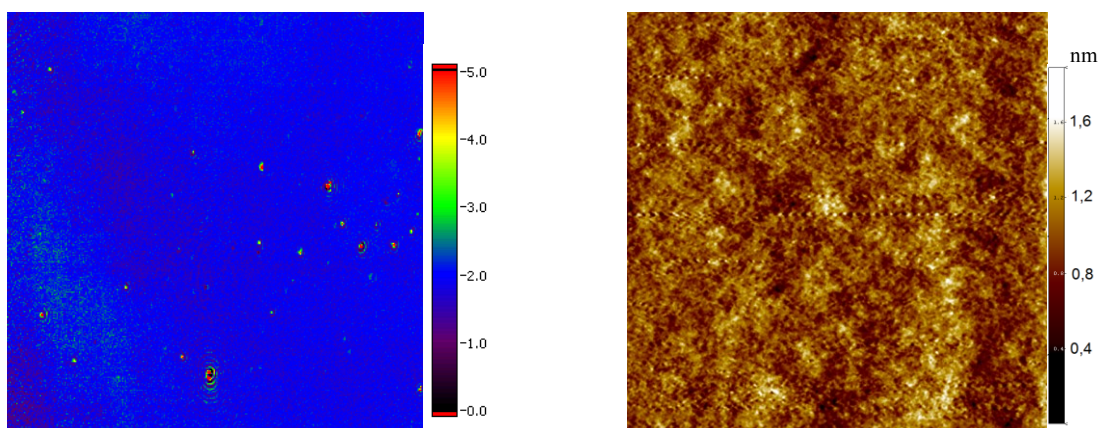
Molekül	Schichtdicke/ nm	$\Theta_{adv}/^\circ$	$\Theta_{rec}/^\circ$	Hysterese/ $^\circ$	RMS
OMCS	$1,95 \pm 0,3$	$74 \pm 2$	$39 \pm 2$	$35 \pm 2$	$0,2 \pm 0,1$
OTS	$2,03 \pm 2,1$	$96 \pm 1$	$66 \pm 1$	$30 \pm 1$	$1,9 \pm 1,5$
OMS	$0,15 \pm 0,1$	$54 \pm 1$	$8 \pm 1$	$46 \pm 1$	$0,3 \pm 0,2$

Die Schichtdicke nach Ausbildung eines *Monolayers* bei diesen Organosilanen beträgt in der Literatur bei der Verwendung von Trichlorsilanen  $d = (2,5 \pm 0,25)$  nm und bei Monochlorsilanen werden nur 60 % dieser Schichtdicke unter Betrachtung der Molekülgeometrie erreicht [124, 125]. Die Ausbildung eines *Monolayers* wird sowohl mit OMCS, als auch mit OTS erreicht. Die Schichtdicke ist bei OMCS wegen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen wie erwartet etwas geringer als beim OTS<sup>124,125</sup>. Bei OTS kommt es aber zur Inselbildung auf der Oberfläche und somit zu einer inhomogenen, rauen Oberfläche [126]. Auf Grund der Homogenität der Oberflächenbeschichtung und der guten Sichtbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den NMR-Spektren werden photoschaltbare Verbindungen mit Dimethylchlorsilan als Silanankergruppe synthetisiert.

### 3.2.2 Beschichtung von $\text{SiO}_2$ -Oberflächen

#### 3.2.2.1 Ergebnisse

Nach erfolgter Synthese der photoschaltbaren Organosilane mit unterschiedlichen Endgruppen werden diese kovalent auf eine Siliciumoberfläche angebunden. Diese Beschichtungen werden nasschemisch unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgt mittels Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessung. Zur Vorbereitung der Si-Wafer oder der Glassubstrate werden diese zur Reinigung in 1%iger *Hellmanex*-Lösung (Küvettenreiniger) für 1 h auf 40 °C erwärmt, mit Wasser gespült und mittels Druckluft getrocknet. Es folgt bei den Si-Wafern die Vorcharakterisierung mittels abbildender Ellipsometrie zur Bestimmung der Homogenität der Oberfläche vor der Beschichtung und der Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit im Mittel  $d = (2,4 \pm 0,7)$  nm, sowie die Messung der Kontaktwinkel eines Wassertropfens ( $\Theta_{adv} / \Theta_{rec} = 72 \pm 5 / 41 \pm 1$ ) °.



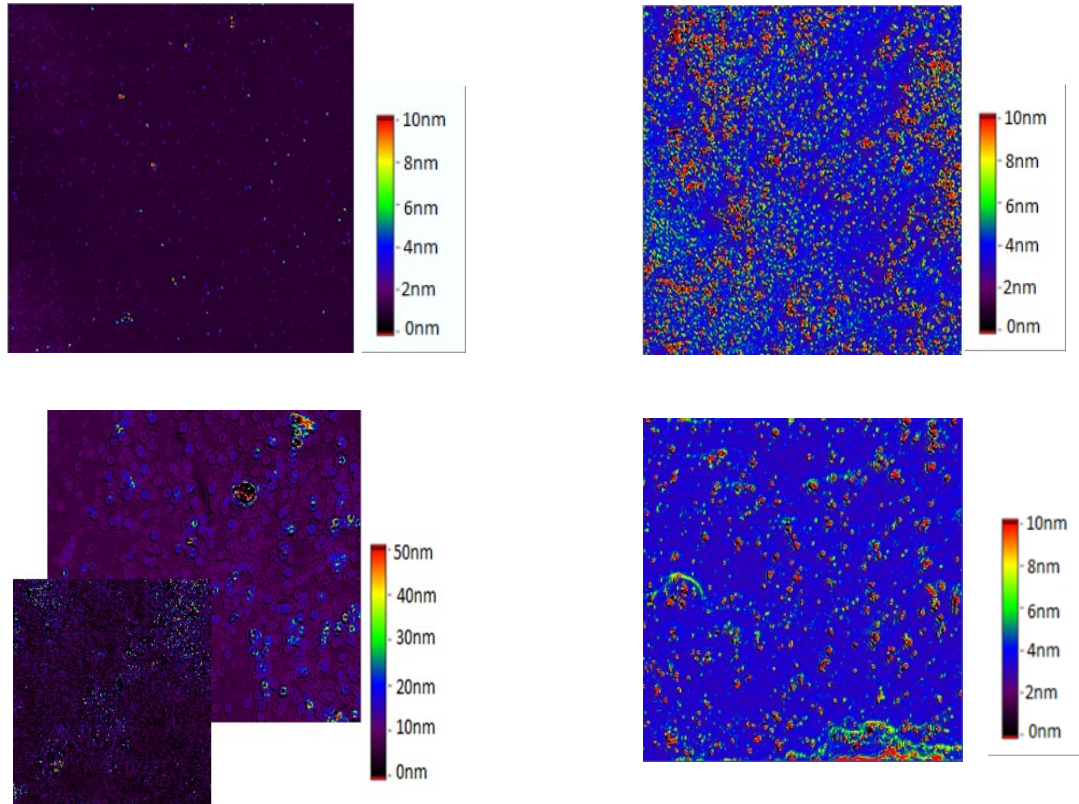
**Abb. 25:** Links: Berechnete Schichtdickenkarte des Ellipsometers ( $401 \times 418$ )  $\mu\text{m}^2$  eines unbeschichteten Siliciumwafers. Charakterisierung vor der Beschichtung. Einfallswinkel  $\alpha = 42^\circ$ , Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm mit  $n(\text{SiO}_2) = 1,46$ ;  $k(\text{SiO}_2) = 0$ ;  $d(\text{SiO}_2) = (2,2 \pm 0,7)$  nm. Rechts: AFM eines unbeschichteten Glassubstrates. *Intermittent Contact Mode*, Frequenz 285 kHz, Bildgröße (20 x 20)  $\mu\text{m}^2$ , Geschwindigkeit (0,5 - 0,7) Hz, Auflösung 512 x 512.

Zur Charakterisierung der transparenten Glassubstrate wird die Topographie der Oberfläche mittels AFM abgebildet und der Kontaktwinkel eines Wassertropfens  $\Theta_{adv}/\Theta_{rec}$  wird gemessen, da eine ellipsometrische Messung auf Grund der Dicke des Substrates bzw. des Fehlens einer natürlichen Oxidschicht nicht möglich ist, (Abb. 25). Die Rauigkeit der Oberfläche des Glassubstrates ist sehr gering und die Dicke beträgt  $d = (1,0 \pm 0,2)$  nm.

Zur Aktivierung der Oberfläche werden die Substrate mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung (25 %ige  $\text{NH}_3$  / 30%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  3:1) bei  $75^\circ\text{C}$  für  $\frac{1}{2}$  h hydrophilisiert. Die so aktivierte Oberfläche wird mit 20 mg des dargestellten photoschaltbaren Organosilans, das in 5 ml absolutem Toluol gelöst ist, in Gegenwart von 20  $\mu\text{l}$  Triethylamin unter Argon silanisiert. Nach Beendigung der Reaktion (nach 18 h) werden die Substrate aus der Lösung heraus genommen, mit Toluol und Chloroform abgespült und mit Druckluft trocken geblasen. Für die Beschichtungen werden ausschließlich Derivate des Monochlorsilans verwendet, da diese bessere Monoschichten ausbilden als Derivate des Trichlorsilans oder des Monoalkoxysilans. (Abb. 24)

Die fünf dargestellten Organosilane (Tabelle 1) werden kovalent über die Silanankergruppe auf eine  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche durch Selbstorganisation gebunden. Die Beschichtung erfolgt sowohl bei den Si-Wafern, als auch bei den Glassubstraten wie beschrieben in trockenem Toluol unter Argonatmosphäre. Die Schichtdicke  $d$  des photoschaltbaren Silans wird mittels Ellipsometrie bestimmt (Abb. 26). Sie ist für die verschiedenen synthetisierten Organosilane sehr unterschiedlich. Mit wachsender endständiger Länge der Alkylkette als funktionelle Gruppe nimmt die Schichtdicke analog zur Moleküllänge zu (Tabelle 5). Die homogenste

Schicht wird mit dem 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen erreicht.



**Abb. 26:** Schichtdickenkarte des Ellipsometers ( $401 \times 418$ )  $\mu\text{m}$  nach der Beschichtung eines Si-Wafers mit 1-(4-(10-(Chlor dimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen (oben links), 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen (oben rechts), 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen (unten links) und 4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecyloxy)benzol (unten rechts), Charakterisierung vor und nach der Beschichtung. Einfallswinkel.  $\alpha = 42^\circ$ , Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm mit  $n(\text{SiO}_2) = 1,46$ ;  $k(\text{SiO}_2) = 0$ ;  $d(\text{SiO}_2) = (2,4 \pm 0,7)$  nm;  $n(\text{Si})_{532} = 4,17$ ;  $k(\text{Si})_{532} = 0,05$ .

Zur weiteren Charakterisierung der Oberfläche wird der KW von Wasser gemessen. Dies erlaubt Aussagen über die Hydrophobizität der Oberflächen und ist erwartungsgemäß bei den Molekülen mit endständiger Alkylkette (1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen und 4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecyloxy)benzol)) größer als ohne funktioneller Gruppe (1-(4-(10-(Chlor dimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen). Die KW der azobenzolmodifizierten Oberflächen in der *trans*-Konfiguration sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Zur Bestimmung der Hysterese ( $\Theta_{adv} - \Theta_{rec}$ ) wird sowohl der fortschreitende als auch der rückziehende Kontaktwinkel ( $\Theta_{adv} / \Theta_{rec}$ ) gemessen. Die Hysterese nimmt bei Wasser mit Einführung der Alkylkette ab und dies spricht dafür, dass die Rauigkeit der Oberfläche abnimmt. Dieses Ergebnis steht in

Einklang mit den Ergebnissen der Oberflächenabbildungen und der Bestimmung der Schichtdicke.

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie ( $d_{\text{Silan}}$ ), der errechneten Schichtdicke ( $d_{\text{errechnet}}$ ) und der Kontaktwinkelmessung  $\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}$  mit Wasser.

Farbstoff	$d_{\text{Silan}} / \text{nm}$	$d_{\text{errechnet}} / \text{nm}$	$(\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}) / ^\circ$	$\frac{d_{\text{Silan}}}{d_{\text{errechnet}}} \cdot 100\%$
1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	$(0,91 \pm 0,04)$	2,65	$86 \pm 10 / 26 \pm 3$	$34 \pm 2$
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen	$(2,97 \pm 0,6)$	3,28	$101 \pm 1 / 70 \pm 10$	$91 \pm 3$
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen	$(4,3 \pm 1,4)$	3,82	$95 \pm 3 / 64 \pm 2$	$113 \pm 37$
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyl oxyphenyl)diazen	$(3,68 \pm 2,1)$	3,52	$87 \pm 9 / 24 \pm 3$	$105 \pm 39$

Des Weiteren werden die Kontaktwinkel ( $\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}$ ) der azobenzolmodifizierten Oberflächen in der *trans*-Konfiguration auf den Oberflächen mit verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Dabei werden sowohl polare und als auch unpolare Lösungsmittel verwendet (Tabellen 6-9).

**Tabelle 6:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel  $\Theta_{adv}/\Theta_{rec}$  auf der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazin in *trans*-Konfiguration beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

<b>Flüssigkeit</b>	$\Theta_{adv}/^\circ$	$\Theta_{rec}/^\circ$	<b>Hysterese/ <math>^\circ</math></b>
Wasser	$86 \pm 10$	$26 \pm 3$	$60 \pm 3$
Wassertropfen in Tetradecan	$104 \pm 5$	$36 \pm 2$	$68 \pm 3$
Ethylenglykol	$62 \pm 2$	$21 \pm 2$	$41 \pm 2$
Diiodmethan	$60 \pm 4$	$40 \pm 3$	$20 \pm 4$
Formamid	$72 \pm 1$	$18 \pm 1$	$54 \pm 1$

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel  $\Theta_{adv}/\Theta_{rec}$  auf der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazin in *trans*-Konfiguration beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

<b>Flüssigkeit</b>	$\Theta_{adv}/^\circ$	$\Theta_{rec}/^\circ$	<b>Hysterese/ <math>^\circ</math></b>
Wasser	$101 \pm 1$	$70 \pm 10$	$31 \pm 10$
Wassertropfen in Tetradecan	$140 \pm 5$	$84 \pm 5$	$56 \pm 5$
Ethylenglykol	$91 \pm 9$	$55 \pm 10$	$36 \pm 10$
Diiodmethan	$83 \pm 2$	$51 \pm 7$	$32 \pm 5$
Formamid	$94 \pm 3$	$50 \pm 3$	$44 \pm 3$

**Tabelle 8:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel  $\Theta_{adv}/\Theta_{rec}$  auf der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin in *trans*-Konfiguration beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

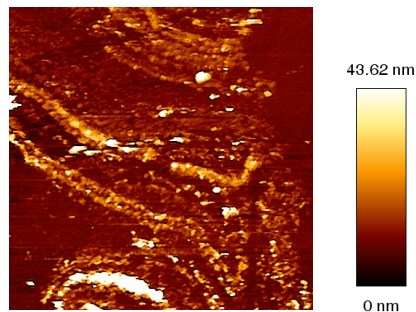
<b>Flüssigkeit</b>	$\Theta_{adv}/^\circ$	$\Theta_{rec}/^\circ$	<b>Hysterese/ <math>^\circ</math></b>
Wasser	$95 \pm 3$	$64 \pm 2$	$31 \pm 3$
Wassertropfen in Tetradecan	$140 \pm 5$	$78 \pm 10$	$62 \pm 7$
Ethylenglykol	$78 \pm 2$	$15 \pm 3$	$63 \pm 3$
Diiodmethan	0	0	0
Formamid	$81 \pm 2$	$36 \pm 5$	$45 \pm 3$



**Tabelle 9:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel  $\Theta_{adv}/\Theta_{rec}$  auf der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen in *trans*-Konfiguration beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	$\Theta_{adv}/^\circ$	$\Theta_{rec}/^\circ$	Hysterese/ $^\circ$
Wasser	$87 \pm 3$	$24 \pm 1$	$63 \pm 2$
Wassertropfen in Tetradecan	$134 \pm 5$	$78 \pm 20$	$56 \pm 20$
Ethylenglykol	$78 \pm 5$	$17 \pm 5$	$61 \pm 5$
Diiodmethan	0	0	0
Formamid	$78 \pm 9$	$24 \pm 3$	$54 \pm 3$

Die größte Hysterese zeigt ein Wassertropfen auf einer mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche (Tabelle 6). Die Beschichtung ist aber sehr inhomogen, was sich an dem Fehler der Schichtdicke und der großen Hysterese bei der Messung des dynamischen KW eines Wassertropfens zeigt. Dies wird auch bei der Untersuchung der Topographie der Oberfläche mittels AFM bestätigt (Abb. 27).

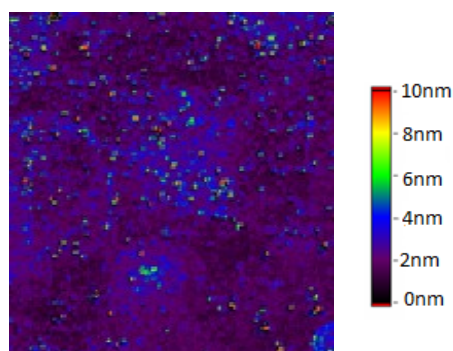


**Abb. 27:** Abbildung der Oberflächentopographie mittels AFM. Beschichtung mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen: *Modus Intermittent Contact*, Frequenz 285 kHz, Bildgröße (20 x 20)  $\mu\text{m}^2$ , Geschwindigkeit (0,5 - 0,7) Hz, Auflösung 512 x 512.

Die Hysterese bei den Messungen des Kontaktwinkels ist bei Diiodmethan auf der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche am geringsten und nimmt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels auf dieser Oberfläche zu. Für die mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen beschichteten Oberfläche ist die Hysterese bei allen Flüssigkeiten ungefähr gleich (Tabelle 7). Die Werte liegen zwischen  $30^\circ$  bis  $36^\circ$ . Die mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)-

phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen und 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen beschichteten Oberflächen weisen in allen gemessenen Lösungsmitteln eine starke Hysterese auf. Sie liegt bei ungefähr  $30^\circ$  bis  $60^\circ$  (Tabellen 7 und 9). Die geringste Hysterese in polaren Lösungsmitteln weist die mit (4-(4'-Decyl)-phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) beschichtete Oberfläche auf (Tabelle 8). Die Hysterese ist bei Diiodmethan auf der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)-undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche am geringsten, für Wasser am größten und nimmt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu (Tabelle 6). Je größer die Polarität des Lösungsmittels, desto größer sind die Kontaktwinkel und die Hysterese bei der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche.

Zur Einschätzung des Einflusses der  $C_{11}$ -Alkylkette werden Substrate mit 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen mit einer kürzeren Alkylkette ( $C_6$ ) für die Beschichtung verwendet. Die Schichtdicke beträgt  $d_{\text{Silan}} = (2,0 \pm 0,7)$  nm (Abb. 28 und Tabelle 10) und ist im Gegensatz zum 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen mit  $d_{\text{Silan}} = (0,91 \pm 0,04)$  nm erhöht (Tabelle 5).



**Abb. 28:** Schichtdickenkarte des Ellipsometers ( $401 \times 418$ )  $\mu\text{m}^2$  der Oberfläche nach der Beschichtung eines Si-Wafers mit 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen. Charakterisierung vor der Beschichtung. Einfallswinkel.  $\alpha = 42^\circ$ ,  $n(\text{Si})_{532} = 4,17$ ;  $k(\text{Si})_{532} = 0,05$ ;  $d(\text{SiO}_2) = (2,4 \pm 0,7)$  nm.

**Tabelle 10:** Zusammenfassung der Ergebnisse zu der Bestimmung der Schichtdicke für das 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)-undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen und das 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen mittels Ellipsometrie ( $d_{\text{Silan}}$ ), der errechneten Schichtdicke ( $d_{\text{errechnet}}$ ) und der Kontaktwinkelmessung  $\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}$  mit Wasser.

Farbstoff	$d_{\text{Silan}} / \text{nm}$	$d_{\text{errechnet}} / \text{nm}$	$(\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}) / ^\circ$	$\frac{d_{\text{Silan}}}{d_{\text{errechnet}}} * 100 / \%$
1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)-hexoxy)-phenyl)-2-phenyldiazen	$(2,0 \pm 0,7)$	2,65	$87 \pm 4 / 20 \pm 3$	$75 \pm 40$
1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)-undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	$(0,91 \pm 0,04)$	2,65	$86 \pm 4 / 26 \pm 3$	$34 \pm 2$

Die gemessenen Kontaktwinkel auf der mit 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten sind in der nachfolgenden Tabelle 11 gezeigt.

**Tabelle 11:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel  $\Theta_{\text{adv}} / \Theta_{\text{rec}}$  auf der mit 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen in *trans*-Konfiguration beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	$\Theta_{\text{adv}} / ^\circ$	$\Theta_{\text{rec}} / ^\circ$	Hysterese
Wasser	$86 \pm 4$	$26 \pm 3$	$60 \pm 3$
Wassertropfen in Tetradecan	$121 \pm 2$	$32 \pm 7$	$89 \pm 9$
Ethylenglykol	$62 \pm 2$	$21 \pm 1$	$41 \pm 2$
Diiodmethan	$60 \pm 4$	$40 \pm 3$	$20 \pm 4$
Formamid	$72 \pm 1$	$18 \pm 1$	$54 \pm 1$

### 3.2.2.2 Diskussion

Aus den fünf synthetisierten photoschaltbaren Organosilanen mit verschiedenen funktionellen Gruppen werden SAMs auf Siliciumwafern erzeugt, um u. a. den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Bildung der Beschichtung zu untersuchen. Bei der Beschichtung des Si-Wafers wird für das 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen nur ca. 60 % der theoretisch berechneten Schichtdicke von 2,56 nm (berechnete Moleküllänge unter Betrachtung der Molekülgeometrie) erreicht unter der Berücksichtigung, dass auf Grund der Dimethylsilangruppe nur 60 % einer Organosilanmonolage ( $d_{60\%} = 1,54 \text{ nm}$ ) erreicht wird

[125, 127]. Es ist nicht auszuschließen, dass die Organosilane sich nicht senkrecht auf der Oberfläche anordnen, sondern teilweise auf der Oberfläche liegen, so dass nur wenige photoschaltbare Organosilane auf Grund der langen Alkylkette an der Oberfläche gebunden werden. Einen Hinweis hierfür liefert die Beschichtung mit 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen, das eine kürzere Alkylkette ( $C_6$  statt  $C_{11}$ ) als das 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen besitzt, denn es wird eine dickere Schicht erzielt. Die Schichtdicke beträgt 75 % der theoretisch bestimmten Schichtdicke und erreicht somit den theoretisch berechneten Wert eines *Monolayers* unter Berücksichtigung der Moleküllänge und der Dimethylsilangruppe. Allerdings ist auch hier die Kontaktwinkelhysterese nach der Beschichtung dieser Oberfläche sehr groß. Es zeigen sich Inseln auf der Oberfläche und somit wird die Homogenität der Oberfläche nicht verbessert.

Im Gegensatz zu 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen zeigen die Ergebnisse zur Bestimmung der Schichtdicke für 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen mit endständiger Pentylkette (Tabelle 3), dass eine dichte Monolage mit  $d = (2,97 \pm 0,6)$  nm (berechnete Schichtdicke 3,28 nm) auf der Oberfläche erreicht wird. Dies zeigen die Ergebnisse zur Bestimmung der Schichtdicke und des Kontaktwinkels (Tabellen 3 und 5). Dies deutet darauf hin, dass sich mit der Einführung des Pentylrests als funktionelle Gruppe eine wesentlich dichtere Schicht ausbildet. Das geschieht vermutlich durch ein Abwinkeln der terminalen Pentylreste durch die ausgeprägten van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese Vermutung wird bestätigt bei der Verwendung eines Decylrests beim (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) als endständige funktionelle Gruppe. Eine dichter und einheitlicherer *Monolayer* bildet sich wieder aus. Allerdings wird hier eine zu hohe Schichtdicke erzielt. Auf den Oberflächen bilden sich Agglomerate, die auf der Schichtdickenkarte bei der ellipsometrischen Messung deutlich zu sehen sind (Abb. 26). Dies deutet auf zusätzlich physisorbiertes Silan auf der Oberfläche hin, welches auf Grund der langen Alkylkette und den damit verbundenen Wechselwirkungen entsteht, und nicht entfernt werden konnte. Bei der Anwendung eines Pentylrestes entsteht eine sehr raue Oberfläche. Die hier beobachteten Trends beschreiben auch *YANG et al.* nach der Bestimmung des Kontaktwinkels einer mit photoschaltbaren Molekülen beschichteten  $SiO_2$ -Oberfläche. [18] Die gemessenen großen Hysteresen bilden sich auf Grund der Rauigkeit der Oberfläche [128]. Dabei beeinflusst die Struktur der Oberfläche wie *DORRER et al.* beschreiben nicht den  $\Theta_{adv}$ , sondern den  $\Theta_{rec}$  [26]. Eine

möglichst geringe Hysterese ist aber eine wichtige Voraussetzung zur Bewegung eines Tropfens auf einer Oberfläche.

### 3.2.3 Manipulation von Tropfen

#### 3.2.3.1 Ergebnisse

Um die Änderung des Kontaktwinkels KW während der Bestrahlung einer mit photoschaltbaren Organosilanen beschichtete Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zu ermitteln, werden die beschichteten Glassubstrate von der Rückseite aus mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda_{\max} = 364 \text{ nm}$  und  $\lambda = 380 \text{ nm}$  bestrahlt und in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer der statische KW bestimmt, wobei die Größe des Tropfens ( $V = 5 \mu\text{l}$ ) während der Messung nicht verändert wird. Zur Reisoomerisierung wird die Oberfläche mit  $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$  bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt wegen des Aufbaus (Kap. 2.2.2) von der Unterseite, weshalb die Verwendung von transparenten Glassubstraten nötig ist. Diese werden mit dem gleichen Verfahren wie die Si-Wafer beschichtet. Um während der Bestrahlung Verdunstungseffekte auszuschließen, wird die Änderung des KW eines Wassertropfens in Tetradecan bestimmt, wozu der Tropfen mit Tetradecan überschichtet wird. Ebenfalls wird eine Änderung des KWs auf Grund einer Hydrophilisierung der Oberfläche durch UV-Licht ausgeschlossen, da das eingestrahlte Licht nicht die nötige Energie dazu besitzt. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgt aus der Tropfenkontur eines schwarz-weiß Bildes des Tropfens auf der Oberfläche mit der Tangentenmethode (Abb. 29 und Kap. 2.2.2).

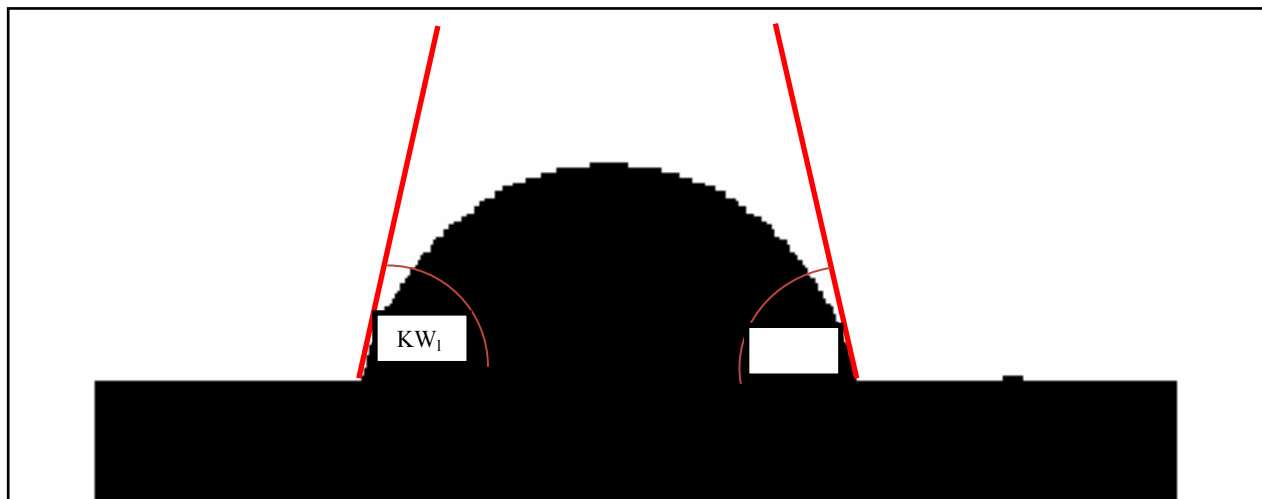


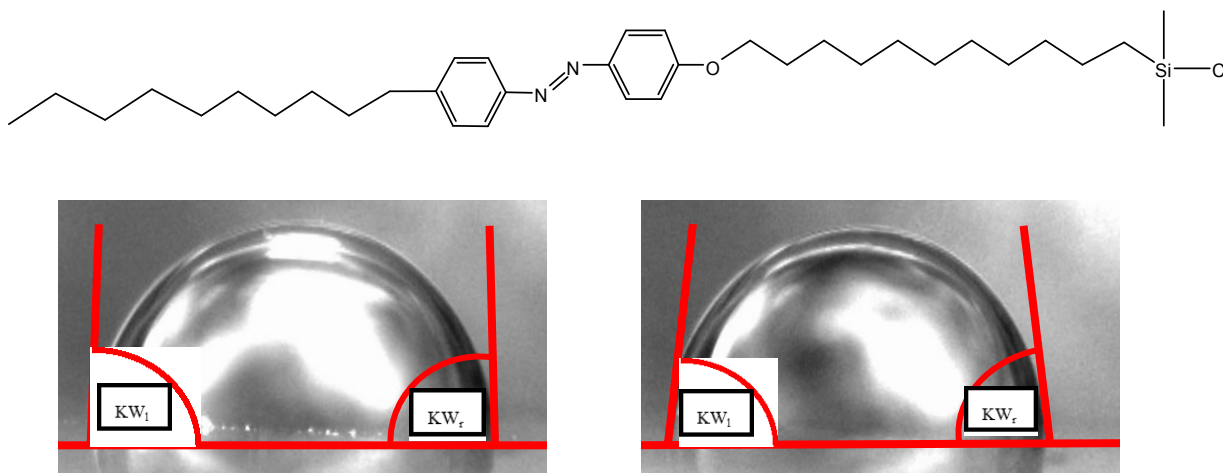
Abb. 29: Darstellung der Tropfenkontur zur Auswertung. Bestimmung des KW mit der Tangentenmethode.

Die Energie, die für die Konfigurationsänderung auf der Oberfläche benötigt wird, ist dabei kleiner als die in Lösung ermittelten Werte [129]. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 min wird bei der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche eine Änderung des KWs von  $(5 \pm 1)^\circ$  beobachtet, nach weiteren 25 min verändert sich der Kontaktwinkel nur noch wenig und bleibt konstant. Insgesamt beträgt die Änderung des KWs am Ende der Messung  $(7 \pm 1)^\circ$ . Bei der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(Chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen beschichteten Oberfläche wird ebenfalls nur eine Änderung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens in Tetradecan von  $(5 \pm 1)^\circ$  erreicht. Diese Änderung wird 5 min nach Beginn der Bestrahlung der Oberfläche mit UV-Licht erreicht.

Die Einführung einer noch längeren Alkylkette ( $C_{10}$ ) als funktionelle Gruppe wie beim (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) erhöht die Änderung des Kontaktwinkels (Abb. 30). Dieser ändert sich sofort nach dem Beginn der Bestrahlung um  $(7 \pm 2)^\circ$  und bleibt konstant. Auf allen Oberflächen vergrößert sich der Tropfendurchmesser erwartungsgemäß mit der Verringerung des KW nach der Bestrahlung mit UV-Licht, so dass eine Verdunstung des Tropfens ausgeschlossen wird. Während der Bestrahlung der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen beschichteten Oberfläche ist keine Änderung des KW messbar.

Bei der Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ) wird bei allen Versuchen keine Veränderung des Kontaktwinkels auf der beschichteten Oberfläche beobachtet, was teilweise nicht erwartet wird, denn in Lösung war diese reversible Konfigurationsänderung bei einigen Verbindungen ohne Silanankergruppe (1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)-

diazen und 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen) im polaren Lösungsmittel messbar. Dies deutet darauf hin, dass die Silanankergruppe im polaren Lösungsmittel auch einen Einfluss auf die Reversibilität der Isomerisierung hat. Dies konnte nicht näher untersucht werden, da die photoschaltbaren Organosilane in dem polaren Lösungsmittel 1,4-Butandiol unlöslich sind (Kap. 3.1.3). Einen weiteren Einfluss hat die Packungsdichte auf der Oberfläche, was im nachfolgenden Kapitel näher erläutert wird.



**Abb. 30:** Bilder eines Wassertropfens in Tetradecan auf einer mit (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorosilyl)-undecenyloxy)benzol) beschichteten Oberfläche. Bestrahlung der Oberfläche mit blauem Licht (links) und UV-Licht (rechts). Der KW an der rechten Seite des Tropfens ( $KW_r$ ) verringert sich um  $5^\circ$  von  $87^\circ$  auf  $82^\circ$  und der an der linken Seite ( $KW_l$ ) um  $8^\circ$  von  $89^\circ$  auf  $81^\circ$ .

### 3.2.3.2 Diskussion

Nach der Bestrahlung der photoschaltbaren Oberfläche mit UV-Licht werden nur geringe Veränderungen des statischen Kontaktwinkels beobachtet. Dies beobachteten auch *PEI et al.* bei ihren Untersuchungen an photoschaltbaren  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen mit endständiger  $\text{C}_5$ -Kette wegen der aufgerauten Oberfläche, welche der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen beschichteten Oberfläche entspricht [130]. Ein weiterer Grund liegt darin, dass die Moleküle sehr dicht auf der Oberfläche gepackt sind und somit die Azobenzoleinheiten nicht genug Platz zur Änderung ihrer Konfiguration haben. Daher funktioniert die Isomerisierung in Lösung oder an der Luft/Wasser-Grenzfläche besser als auf einer festen Oberfläche, da den Molekülen in Lösung mehr Raum für die Konfigurations-

änderung zur Verfügung steht. Diese These wird untermauert durch Untersuchungen von *FUJIMAKI et al.* bei photoaktiven Derivaten von Calix[4]resorcinarenen, die zeigen, dass in Lösung die Konfigurationsänderung 99 % beträgt, aber in *Langmuir-Blodgett*-Filmen nur noch 72 % erreicht werden [131]. Ein weiteres Beispiel ist die Untersuchung von Perfluorooctylazobenzenen mit einem Rückgrat aus Calix[4]resorcinarenen. Dort werden nur noch ca. 65 % auf einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche erreicht, während es 100 % in THF sind [132]. Dieser Effekt ist stark vom jeweiligen Lösungsmittel abhängig, weshalb eine Tropfenbewegung nicht in allen Lösungsmitteln gelingt. Dies zeigen Untersuchungen von *YANG et al.* Deshalb beobachteten sie die Bewegung eines Tropfens durch die Manipulation des Kontaktwinkels auf photoschaltbaren Oberflächen in dem unpolaren Lösungsmittel Benzonitril, wobei ihre Untersuchungen auch zeigen, dass die Hysterese auf der Oberfläche als weiterer Faktor zu berücksichtigen ist. Geringe Hysteresen bilden demnach eine wichtige Voraussetzung für eine Tropfenbewegung. Die Hysterese beträgt in ihrem Fall nur 6 °. Sie ist somit um 14 ° kleiner als die Hysterese bei Diiodmethan auf der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)-phenyl)-2-phenyldiazen beschichteten Oberfläche und 24 ° kleiner als die Hysterese bei der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen beschichteten Oberfläche.

Die Kontaktwinkeländerung ist bei allen photoschaltbaren Oberflächen nicht reversibel. Auch auf der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen beschichteten Oberfläche wird keine reversible Kontaktwinkeländerung beobachtet. Dies liegt nach der Beschreibung von *ANZAI et al.* an der hohen Packungsdichte an der Oberfläche, sowie an der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und des Materials der Oberfläche [133]. Um eine große Änderung des KW zu erreichen, müssen die photoschaltbaren Verbindungen senkrecht zur Oberfläche orientiert sein und ein großes freies Volumen besitzen. [130] Deshalb kommt es nicht zu einer Bewegung eines Tropfens durch eine reversible Änderung des Kontaktwinkels auf diesen Oberflächen.

Für diese Tropfenbewegung entlang einer Oberfläche müssen zwei Energien berücksichtigt werden. Einerseits wird die Energie benötigt, die für die Konfigurationsänderung der Moleküle von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration benötigt wird wie sie in Kap. 3.1 vorgestellt wird. Andererseits muss diejenige Energie betrachtet werden, die zur Bewegung eines Wassertropfens erforderlich ist (Abb. 31). Diese beiden Energieschwellen müssen überwunden werden. Je größer die Energiedifferenz zwischen der mit UV- Licht bzw. blauem



Licht bestrahlten Oberfläche ist, desto größer ist auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Tropfen bewegt.

Für die Bewegung des Tropfens ist folgendes, wichtiges Kriterium zu beachten [25].

$$\Theta_{adv}^{hydrophil} < \Theta_{rec}^{hydrophob}$$

Für Wasser ergibt sich nach entsprechender Integration

$$F = l_{Tropfen} \cdot \gamma_{LV} (\cos \Theta_{adv}^{hydrophil} - \cos \Theta_{rec}^{hydrophob})$$

Nachfolgend wird diese Kraft exemplarisch für eine Änderung des KWs um  $10^\circ$  berechnet.

Dabei soll gelten:  $\Theta_{adv}^{hydrophil} = 70^\circ$  und  $\Theta_{rec}^{hydrophob} = 80^\circ$ , sowie der Oberflächenspannung für Wasser an der Grenzfläche flüssig-gasförmig mit  $\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mN/m}$ , der Breite des Tropfens  $l_{Tropfen} = 0,001 \text{ m}$  und dem Weg, den ein Tropfen auf der Oberfläche bewegt wird mit  $s_{Tropfen} = 0,005 \text{ m}$  festgelegt:

$$F = 0,001 \text{ m} \cdot 72,8 \frac{\text{mN}}{\text{m}} (\cos 70^\circ - \cos 80^\circ) = 12,26 \mu\text{N}$$

Wenn der Tropfen  $0,5 \text{ mm}$  bewegt wird, wird dabei eine Energie von

$$E = F \cdot s = 12,26 \mu\text{N} \cdot 0,0005 \text{ m} = 6,13 \text{ nNm} \text{ benötigt.}$$

Die beobachtete Änderung des Kontaktwinkels für die Überwindung dieser Energieschwellen liegt in der Literatur zwischen  $\Theta_A$  und  $\Theta_B$  bei unpolaren Lösungsmitteln zwischen  $4^\circ$  und  $15^\circ$ . [18] Dies bedeutet, dass auch bei geringen Änderungen des Kontaktwinkels eine Manipulation eines Tropfens beobachtet wird, wenn die Oberfläche dabei nur eine geringe KW-Hysterese aufweist. Auf Grund von Verdunstungseffekten werden in dieser Arbeit keine anderen Lösungsmittel als ein Wassertropfen in Tetradecan verwendet.

$$\Theta_{adv}^{hydrophil} < \Theta_{rec}^{hydrophob}$$

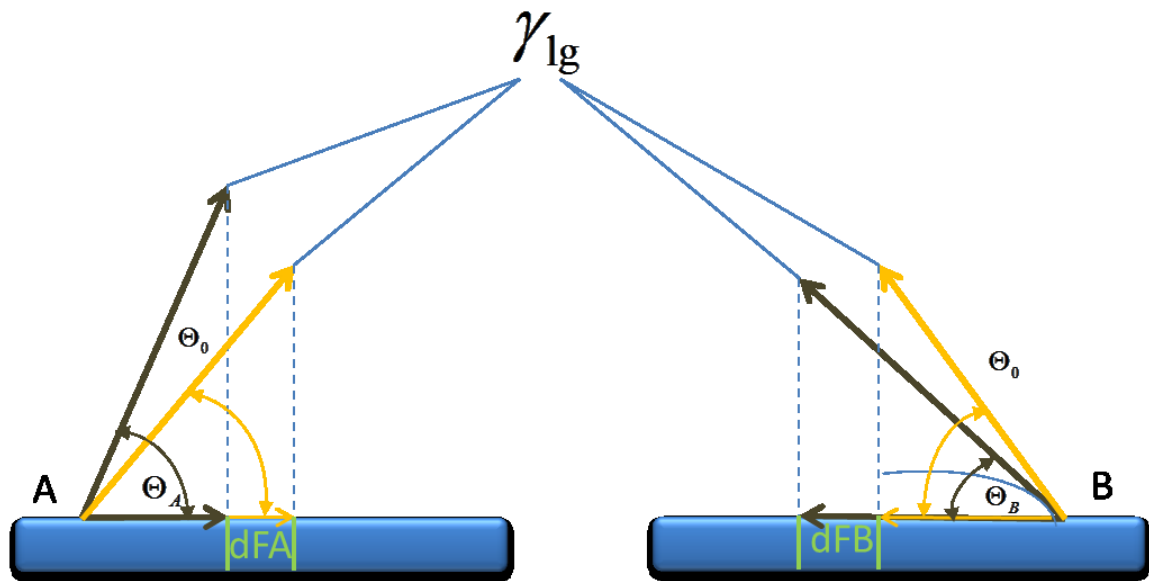


Abb. 31: Schematische Darstellung der Bedingung zur Bewegung eines Wassertropfens entlang einer Oberfläche mit unterschiedlicher Benetzbarkeit in den Punkten A und B.

Diese Kraft zur Bewegung eines Tropfens entlang einer Oberfläche beschreiben ZIELKE *et al.* bei ihren Untersuchungen der Änderung des KW auf einer Oberfläche mit unterschiedlicher Benetzbarkeit in den Punkten A und B (Abb. 31). Die Kontaktwinkel in diesen Punkten sind mit  $\Theta_A$  bzw.  $\Theta_B$  und die Oberflächenspannung mit  $\gamma$  bezeichnet. Die Oberfläche insgesamt besitzt einen einheitlichen Gleichgewichtskontaktwinkel  $\Theta_0$ , der sich von den anderen Kontaktwinkeln unterscheidet. Die daraus resultierende Kraft  $dF_Y$  (Antriebskraft) bewegt den Tropfen entlang der Oberfläche:

$$dF_Y = [(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})_B - (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})_A] dy$$

$$\rightarrow dF_Y = \gamma_{lv} \cdot (\cos\Theta_B - \cos\Theta_A) dy$$

Damit sich der Wassertropfen entlang einer Oberfläche bewegt, ergibt sich die Bedingung, dass der fortschreitende Kontaktwinkel an der hydrophilen Seite der Oberfläche kleiner sein muss als der rückziehende Kontaktwinkel an der hydrophoben Seite der Oberfläche [24].

Bei einer größeren Hysterese wie z.B. beim Kontaktwinkel des Wassers auf der mit 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazon beschichteten Oberfläche mit  $20^\circ$ ,

sollte eine Änderung des Kontaktwinkels auf der Oberfläche von mindestens  $20^\circ$  erreicht werden, um einen Tropfen bewegen zu können. Eine mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlor-dimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazon) beschichtete Oberfläche, die eine Hysterese von  $30^\circ$  zeigt, muss schon eine Änderung des Kontaktwinkels von über  $30^\circ$  besitzen, da die Hysterese entsprechend groß ist. *DERIMEL et al.* demonstrieren dies durch die Einführung stark hydrophiler Endgruppen [134, 135] oder *WAN et al.* durch die Einführung stark hydrophober, aber kleinerer Endgruppen, wie z. B. Fluorsubstituierter Alkylgruppen [136]. Durch Mischbeschichtungen wird dort die Schaltbarkeit der photoschaltbaren Verbindungen auf der Oberfläche weiter gesteigert, was zu einer Erhöhung der Kontaktwinkeländerung auf der Oberfläche um  $\Delta KW = (15 \pm 2)^\circ$  führt. Im Gegensatz dazu zeigt die Erniedrigung der Rauigkeit bzw. Kontaktwinkelhysterese der Oberfläche nur eine geringe Verbesserung der Kontaktwinkeländerung um  $\Delta KW = 2^\circ$ . Daraus folgt, dass die Mischung von funktionalisierten und kürzeren nicht funktionalisierten Molekülen auf der Oberfläche, wie sie im nächsten Kap. 3.2.4 vorgestellt werden, zu einer Verbesserung der Schaltbarkeit führen und somit zu einer Vergrößerung der Kontaktwinkeländerung. Dieser Effekt wird auch erreicht bei der Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Ankergruppen bzw. funktionellen Gruppen am Ende der Verbindung wie z.B. *tert*-Butyl-Gruppe [137] oder der Einsatz von Plattformen, bestehend aus einem neuartigen Anker auf der Basis eines Triacatriangulonium-Ion, an das Ethinyl- oder Phenylgruppen als Anker der Derivate des Azobenzols gebunden sind [138] oder bestehend aus photoschaltbaren Calix[4]resorcinarenen [139] werden als weitere Lösungsansätze in der Literatur beschrieben.

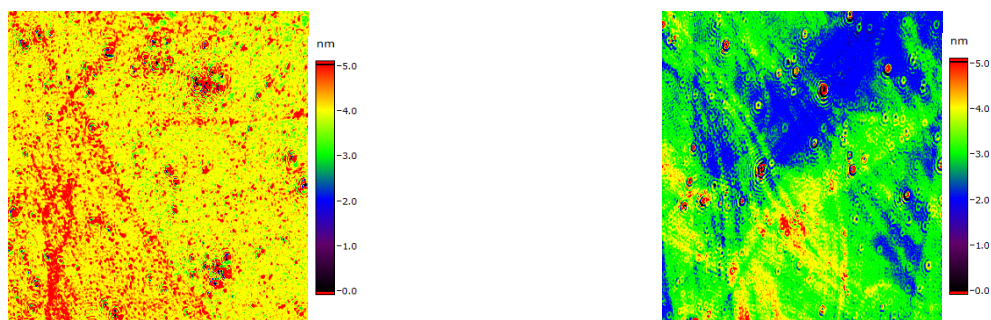
Ein weiterer Grund, dass zum Teil gar keine Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche stattgefunden hat, ist eventuell die Verschiebung des Maximums im UV-/VIS-Spektrum zu kürzeren Wellenlängen, so dass bei der verwendeten Wellenlänge oder in dem verwendeten Lösungsmittel (in der Literatur: Wasser) keine Konfigurationsänderung angeregt wird [140, 141]. Häufig wird bei *Langmuir-Blodgett*-Filmen ein hypsochromer Shift (*H-band*) im Spektrum bei Dimeren beobachtet. Dies tritt ein, wenn sich die Dipole parallel zueinander ausrichten. Es gibt aber auch manchmal einen bathochromen Shift (*J-aggregates*), wenn die Dipole *in-line* ausgerichtet sind [142]. Meist liegen auf einer photoschaltbaren Oberfläche beide Anordnungen parallel vor. Als Ansatz zur Verbesserung der Schaltbarkeit und Ausrichtung auf der Oberfläche werden Mischbeschichtungen in der vorliegenden Arbeit getestet, da diese die Bildung eines homogenen Oberflächenfilms begünstigen wie es *FIOL et*

al. bei ihren Untersuchungen an *Langmuir-Blodgett*-Filmen bestehend aus Behensäure ( $C_{22}$ -Carbonsäure) und Glukoseoxidase beschreiben [143].

### 3.2.4 Mischbeschichtungen

#### 3.2.4.1 Ergebnisse

Um die Bildung eines *Monolayers* zu verbessern und zur Verbesserung der Schaltbarkeit auf der Oberfläche werden verschiedene Mischbeschichtungen angesetzt. Es werden mit (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) und 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon) diejenigen Verbindungen ausgewählt, deren Konfigurationsänderung nach der zweiten Synthesestufe in Lösung im polaren Lösungsmittel reversibel waren (Kap.3.1.2). Für die Beschichtungslösung werden in einem ersten Versuch die jeweiligen photoschaltbaren Organosilane 1:1 ( $\chi = 0,5$ ) mit *n*-Decyldimethylchlorsilan gemischt. Die Beschichtung erfolgt analog zu den anderen Beschichtungen. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgt mittels Ellipsometrie (Abb. 32) und der Messung des Kontaktwinkels (Tabelle 12 und 13), wobei auch die Hysterese berechnet wird. Mit diesen Verfahren werden sowohl die Schichtdicke der Silanschicht, als auch die Benetzbarkeit der Oberfläche ermittelt.



**Abb. 32:** Schichtdickenkarte der Mischbeschichtungen ( $401 \times 418$ )  $\mu\text{m}^2$ : 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon) + *n*-Decyldimethylchlorsilan (links) mit  $d = (3,8 \pm 1,2)$  nm und 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon) + *n*-Decyldimethylchlorsilan (rechts) mit  $d = (4,2 \pm 1,0)$  nm, Einfallswinkel.  $\alpha = 42^\circ$ ,  $n(\text{Si})_{658} = 3,83$ ;  $n(\text{Si})_{658} = 0,01$ ;  $d(\text{SiO}_2) = (2,4 \pm 0,7)$  nm.

Die Schichtdicke bei 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon in der Mischbeschichtung mit *n*-Decyldimethylchlorsilan ist im Vergleich zur Monolage von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon mit  $d = (3,7 \pm 2,1)$  nm um 0,1 nm angestiegen, aber die Homogenität der Beschichtung wird durch die Mischbeschichtung verbessert. Dies zeigen die ellipsometrischen Oberflächenkarten (Abb. 32). Bei 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon ist die Schichtdicke mit  $d = (4,2 \pm 1,0)$  nm im Vergleich zum *Monolayer* mit  $d = (4,3 \pm 1,4)$  nm wie erwartet etwas niedriger, da die Moleküllänge des *n*-Decyldimethylchlorsilan mit ( $d_{\text{errechnet}} = 1,2$  nm) im Gegensatz zu 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon mit ( $d_{\text{errechnet}} = 3,82$  nm) niedriger ist. Zur Modellierung der Schichtdicken mittels Ellipsometrie wird ein einheitliches Modell gewählt, welches auf der Annahme eines für organische Substanzen üblichen Brechungsindex von  $n = 1,5$  beruht und nicht die Rauigkeit der Oberfläche berücksichtigt. Diese basiert u. a. auf der nicht homogenen Beschichtung oder aus der unterschiedlichen Geometrie der verwendeten Substanzen. Die ellipsometrischen Abbildungen zeigen keine wesentliche Verbesserung der Homogenität der Beschichtung durch die Mischbeschichtung. Im Gegensatz dazu deuten die niedrigeren Kontaktwinkelhysteresen ( $\Theta_{\text{adv}} - \Theta_{\text{rec}}$ ) auf eine Verbesserung hin (Tabelle 13). Bei z.B. einem Wassertropfen in Tetradecan auf einer mit (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) beschichteten Oberfläche verringert sich die Hysterese auf der gesamten Oberfläche von  $(62 \pm 7)^\circ$  beim *Monolayer* auf  $(28 \pm 4)^\circ$  bei der Mischbeschichtung. Bei 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazon wird dies nicht beobachtet (Tabelle 12). Die Hysterese eines Wassertropfens in Tetradecan vergrößert sich sogar von  $(52 \pm 20)^\circ$  auf  $(86 \pm 13)^\circ$ , allerdings ist die Standardabweichung kleiner geworden. Dies weist auf eine gleichmäßigere Beschichtung der gesamten Oberfläche ohne große Agglomerate hin.

**Tabelle 12:** Zusammenfassung der Kontaktwinkel auf der mit 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-diazin in *trans*-Konfiguration und *n*-Decyldimethylchlorsilan ( $\chi = 0,5$ ) beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	$\Theta_{adv} / ^\circ$	$\Theta_{rec} / ^\circ$	Hysterese
Wasser	$87 \pm 9$	$24 \pm 3$	$63 \pm 12$
Wassertropfen in Tetradecan	$116 \pm 9$	$30 \pm 4$	$86 \pm 13$
Ethylenglykol	$73 \pm 10$	$31 \pm 12$	$42 \pm 10$
Diiodmethan	0	0	0
Formamid	$72 \pm 6$	$23 \pm 10$	$49 \pm 8$

**Tabelle 13** Zusammenfassung der Kontaktwinkel auf der mit (4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol) in *trans*-Konfiguration und DDCS ( $\chi = 0,5$ ) beschichteten Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten

Flüssigkeit	$\Theta_{adv} / ^\circ$	$\Theta_{rec} / ^\circ$	Hysterese
Wasser	$100 \pm 3$	$79 \pm 1$	$21 \pm 4$
Wassertropfen in Tetradecan	$144 \pm 1$	$116 \pm 3$	$28 \pm 4$
Ethylenglykol	$78 \pm 2$	$26 \pm 2$	$52 \pm 2$
Diiodmethan	0	0	0
Formamid	$87 \pm 1$	$67 \pm 2$	$20 \pm 2$

### 3.2.4.2 Diskussion

Die Verwendung von Mischbeschichtungen zeigt eine geringe Verbesserung der Homogenität der Silanschicht bei 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-decylphenyl)-diazin. Dies zeigt sich darin, dass die Hysterese bei der Messung der Kontaktwinkel bei allen verwendeten Flüssigkeiten verringert wird, aber immer noch zwischen  $20^\circ$  für einen Wassertropfen auf einer mit (1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin) beschichteten Oberfläche und  $52^\circ$  für einen Tropfen aus Ethylenglykol liegt. Beim Einsatz von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-diazin mit *n*-Decyldimethylchlorsilan wird die Hysterese bei den Mischbeschichtungen nicht verringert. Die Beschichtung ist sehr inhomogen. Ein Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Polarität der beiden Verbindungen. In der Literatur werden immer sehr

ähnliche Komponenten beim Aufbau von Mischbeschichtungen verwendet. [144] Hier werden für Derivate des Azophenols teilweise Etherverbindungen als Organosilane für Mischbeschichtungen ausgewählt, da diese polarer als die Alkylsilane sind. Eine weitere Option zur Verbesserung der Homogenität bei der Beschichtung mit (1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)-phenyl)-2-(4-decyl-phenyl)diazen und somit zur Verringerung der Hysterese ist die Verwendung von Mischbeschichtungen mit einem höheren Anteil des Alkylsilans (*n*-Decyldimethylchlorsilan). Ein weiterer Vorteil dieser Mischbeschichtungen (*mixed layer*) ist, dass photoschaltbare Silane mehr Platz für ihre Konfigurationsänderung erhalten. Der Nachteil besteht darin, dass die Konzentration schaltbarer Organosilane an der Oberfläche verringert wird. Nach den hier vorgestellten Ergebnissen überwiegt dieser Nachteil, denn es werden bei beiden Mischbeschichtungen keine Änderungen des KWs während der Bestrahlung beobachtet. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Hysterese ist die Verwendung anderer Lösungsmitteln z.B. Benzonitril, wie bereits im Kap. 1.2 beschrieben [145, 146].

Die zur Verbesserung der Reinheit im Kap. 3.2.2 erörterte Synthese von trifunktionalisierten Organosilanen hat bei der Oberflächenbeschichtung den bereits erwähnten Nachteil, dass dies auf Grund der Oligomerisierung zu Aggregaten führt, wobei sich die Oberflächenrauigkeit noch erhöht [147]. In dieser Arbeit werden ausschließlich *Monolayer* hergestellt, deren Schichtdicken im Bereich von 1 nm bis 5 nm liegen. Untersuchungen von CHEN und OZIN an photoschaltbaren Siliciumoberflächen ergaben, dass die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung an Oberflächen mit Erhöhung der Schichtdicke bei dem Aufbau von *Multilayern* bis zu 30 Schichten anwuchs [148]. Dieses Konzept des Aufbaus von photoschaltbaren *Multilayern* beschreiben auch ZIEGLER *et al.* Dazu benutzten sie die Technik des *layer-by-layer*, wobei photoschaltbare Polyelektrolyte verwendet werden, die mit 4-Alkoxy-4'-alkoxyazobenzol funktionalisiert sind [149, 150].

Es zeigt sich des Weiteren, dass die Auswahl der funktionellen Gruppen einen großen Einfluss auf die Änderung des Kontaktwinkels hat. In der Literatur werden für große reversible Änderungen des Kontaktwinkels ( $\Delta\Theta > 25^\circ$ ) auf Oberflächen auch Filme aus Polysulfonen und Polyethersulfonen verwendet, wobei OH-Gruppen auf der Oberfläche als funktionelle Gruppen die Oberflächeneigenschaften bestimmen [151]. Bei der Synthese solcher photoschaltbarer Organosilane mit endständiger OH-Gruppe wird diese während der Synthese geschützt z.B. durch eine *t*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe, die an der Oberfläche wieder abgespalten wird. Bei der Abspaltung besteht aber die Gefahr der Beschädigung der

Oberfläche. Eine weitere Verlängerung der endständigen Alkylkette  $C_n > 10$  stellen nach *KUCHARSKI et al.* keine Option zur Verbesserung der Ausbildung einer homogenen Schicht dar, da die Moleküle auf der Oberfläche wieder abknicken [152]. Dies stimmt mit den in Kap. 3.2.2 beschriebenen Ergebnissen überein.

Eine weitere Option zur Verbesserung der Homogenität der Silanschicht ist die Entwicklung neuer Verfahren zur Beschichtung von  $SiO_2$ -Oberflächen wie sie in der Literatur beschrieben werden. Ein vielversprechender Ansatz ist die chemische Dampfabcheidung (CVD) wie sie von *COOK et al.* beschrieben wird [153]. Dies ist ein zerstörungsfreies Verfahren für die Oberfläche, wobei eine kontrollierte CVD-Oxidation von Silanen bei Drücke zwischen 1 und 5 hPa erfolgt. Die Silane reagieren bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an dampfförmigem Wasserstoffperoxid auf nahezu beliebigen Oberflächen zu einer Silikatschicht. Die Schichtdicke wird über die Menge des in der Abscheidungskammer vorhandenen zugeführten Silans gesteuert. Eine homogene Schicht bildet sich.

### 3.3 Charakterisierung der Schichtbildung mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie

#### 3.3.1 Schubflächenisotherme

##### 3.3.1.1 Ergebnisse

Zur Beurteilung der Ausbildung eines *Monolayers* an einer Wasser-/Luft-Grenzfläche wird die Brewster-Winkel-Mikroskopie verwendet. Auf Grund der Länge der Alkylkette und der damit verbundenen Hydrophobizität der Endgruppe werden das 4-((4-Decyl-phenyl)-diazenyl)phenol und das 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen verwendet. Außerdem ist die Konfigurationsänderung beim Farbstoff 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen im polaren Lösungsmittel reversibel (Kap. 3.1.2) und besitzt die niedrigste Aktivierungsenergie  $E_A$  aller synthetisierten Verbindungen mit  $E_A = 19 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Kap. 3.1.3), so dass eine reversible Konfigurationsänderung auch an der Luft-/Wasser-Grenzfläche erwartet wird. Zur Vorbereitung werden die jeweiligen chemischen Verbindungen in Dichlormethan gelöst ( $c = 0,6 \text{ mM}$ ) und  $200 \mu\text{l}$  auf die Wasseroberfläche getropft. Mit Hilfe einer beweglichen Schubbarriere wird die Fläche, die der Monoschicht zur

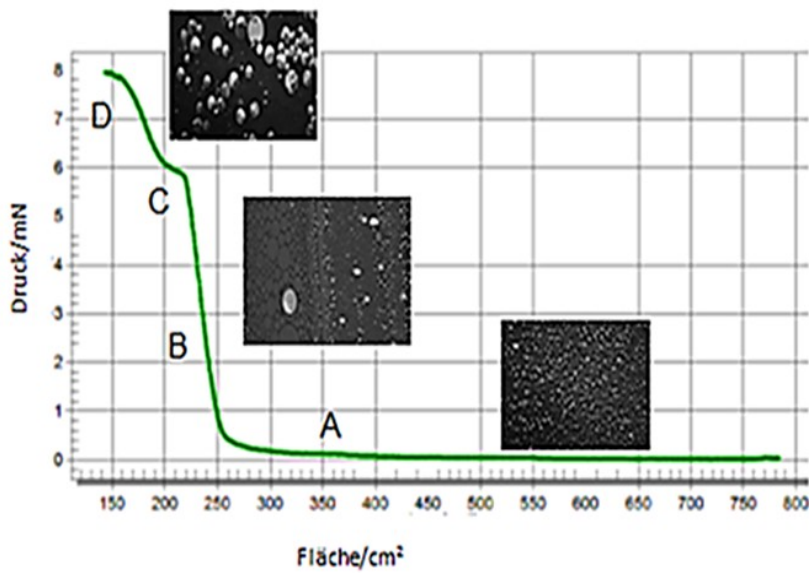
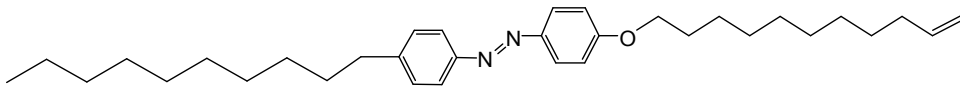
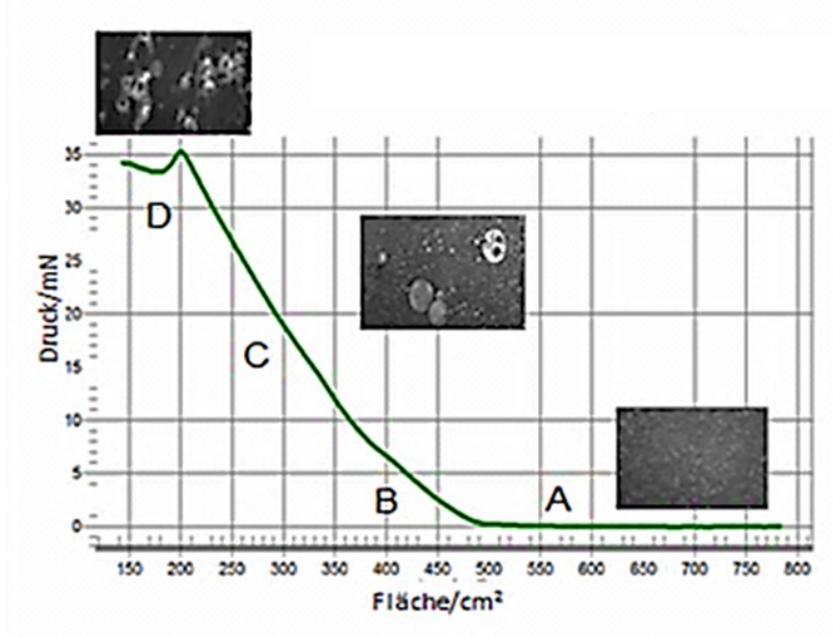
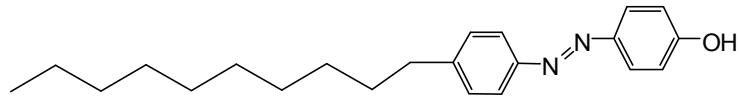


Verfügung steht, reduziert. Das Kompressionsverhalten wird durch die Schubflächenisotherme beschrieben. Während der Oberflächenveränderung wird zusätzlich der Oberflächendruck gemessen.

Zur Messung des Oberflächendrucks gibt es verschiedenen Messverfahren. Es bietet sich die Vertikalplattenmethode nach *WILHELMY* [154] an. Sie beruht auf einer Kraftmessung der an einer *WILHELMY*-Platte aus Glas oder Platin hochgezogenen Flüssigkeit. Dafür wird eine Mikrowaage verwendet. Die Platte ist dabei so positioniert, dass ihre Unterkante mit der Grenzfläche auf gleicher Höhe liegt. Gemessen wird die Veränderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Filmfläche. Ein großer Vorteil dieser Messmethode ist, dass während der Messung keine neue Grenzfläche gebildet werden muss, so dass zeitabhängige Prozesse untersucht werden können.

Während der Messung werden Bilder von dem Oberflächenfilm aufgenommen und den jeweiligen Phasen bzw. Phasenumwandlungen in den Schubflächenisothermen zugeordnet. Die Phasenumwandlungen der ausgewählten chemischen Verbindungen werden in den Bildern an Hand der verschiedenen Strukturen sichtbar. Die Schubflächenisotherme und die Zuordnung der phasenanalogen Zustände sind in Abb. 33 gezeigt.

Nach dem Spreiten des 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol bzw. 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon bleibt ein *submonolayer* zurück und der Druck ist gering, da der Farbstoff den gesamten zur Verfügung stehenden Raum ausfüllen kann, so dass elektrostatische Wechselwirkungen sehr gering sind. Es liegt ein gasanaloger Zustand (A) vor. Bei der Kompression des Oberflächenfilms bleibt der Druck deshalb zunächst konstant, und bei einer Fläche von  $A = 475 \text{ cm}^2$  steigt der Druck für 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und bei einer Fläche von  $A = 270 \text{ cm}^2$  beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazon sprunghaft an und nimmt Werte größer Null an, da die dem Film zur Verfügung stehende Fläche verkleinert wird. Dies ist der flüssiganaloge Zustand. (B). Der Film wird weiter zusammengesoben und es bildet sich der fest-analoge Zustand (C). Die während der Kompression entstehenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Azobenzolen und die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoff-Ketten bilden attraktive Kräfte, die den Oberflächenfilm stabilisieren. Beim 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol kommt aber die elektrostatische Abstoßung der OH-Kopfgruppe hinzu. Der Kompressionsvorgang ist beendet, wenn die höchste Packungsdichte der Monoschicht erreicht ist. Danach kommt es zum Kollaps (D).



**Abb. 33:** Schub/Flächen-Isotherme von 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol (oben) und 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen (unten) bei RT. Die einzelnen phasenanalogen Zustände sind gekennzeichnet (A-D). A: gasanalog, B: flüssiganalog, C: festanalog, D: Kollaps.

Bei einer Fläche von  $A = 147 \text{ cm}^2$  lässt sich der Film des 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen nicht weiter komprimieren und der Druck ist bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol auf  $d = 34 \text{ mNm}^{-2}$  und bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen auf  $d = 8 \text{ mNm}^{-2}$  gestiegen. Der Druckanstieg ist bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol um ein vielfaches höher als beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen. Für das 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol liegt er im Bereich des Oberflächendruckes, den *PEDROSA et al.* bei amphiphilen Azobenzolen mit endständiger Carboxyl-Gruppe ( $p = 30 \text{ mNm}^{-2}$ ) gemessen haben. [155] Die Einführung der Alkylkette verringert diesen um  $\Delta p = 22 \text{ mNm}^{-2}$  deutlich. Dieser hohe Oberflächendruck im Gegensatz zum 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen ist nur mit den repulsiven Wechselwirkungen der OH-Gruppen zu erklären. Für den gesamten Monofilm wird eine Oberflächenbedeckung bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol von  $A = 425 \text{ cm}^2$  und beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen von  $A = 690 \text{ cm}^2$  berechnet. Daraus wird bei bekannter Konzentration der Flächenbedarf eines einzelnen Moleküls errechnet. Während der Aufnahme dieser Schubflächenisotherme befinden sich die Moleküle in der *trans*-Konfiguration, so dass aus diesen Isothermen nur der Platzbedarf für diese Konfiguration der Moleküle bestimmt wird. Die Schubflächenisotherme für die *cis*-Konfiguration zeigt das Kapitel 3.3.2.

Bei den aufgenommenen Isothermen sieht man verschiedene Phasenübergänge. Die Schubflächen-Isothermen der beiden Verbindungen 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen sehen sehr unterschiedlich aus. In dem Diagramm treten verschiedene Kurvenäste unterschiedlicher Krümmung und Steigung auf. Dies weist auf die Existenz verschiedener Phasen und Übergänge zwischen ihnen hin. Es werden 3 Subphasen zugeordnet. [155] Zu Beginn der Messung befinden sich die Moleküle in dem Zustand, der als gasanaloger Film bezeichnet wird. Der Teilchenabstand ist hier sehr groß und die Moleküle beeinflussen sich nur gering. Dieser Teil endet mit dem Anstieg des Druckes bei  $A = 575 \text{ cm}^2$  bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und bei  $A = 375 \text{ cm}^2$  bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen. Danach wird die Kurve flacher, was den Endpunkt dieses zweidimensionalen Phasenübergangs anzeigt. Im pV-Diagramm ist dies der Übergang von der gasförmigen zur flüssigen Phase. Dann steigt der Druck wieder sprunghaft an. Die Moleküle sind nun auf das zwei- bis dreimal so große Volumen ihres Molekülquerschnittes komprimiert. Auf Grund der immer kleiner werdenden Fläche beim Übergang flüssig-fest müssen sich die Alkylketten des 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-

(4-decylphenyl)diazen aufrichten. Bei weiterer Erhöhung des Drucks richten sich immer mehr Alkylketten auf bis es zu einem Übergang vom flüssig ausgedehnten zum flüssig-kondensierten Film kommt. Hier ist die Kompressibilität sehr gering wegen der starren Anordnung der Moleküle und den damit verbundenen attraktiven Wechselwirkungen. Immer mehr Alkylketten müssen sich aufrichten. Bei weiterer Kompression erfolgt der Übergang zum kondensiert-festen Film. Die geringe Kompressibilität lässt auf eine relativ starre Anordnung der Moleküle schließen. Der Platzbedarf wird nun durch Extrapolation des Anstieges des kondensiert-festen Films auf den Oberflächendruck  $p = 0$  bestimmt.

Während der Druckerhöhung werden Bilder von dem Oberflächenfilm an der Grenzfläche aufgenommen und den einzelnen Phasen bzw. Phasenübergängen zugeordnet. Bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol und beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin bilden sich zunächst Partikel auf der Oberfläche im gasanalogen Zustand. Mit Erhöhung des Druckes wird eine Übergangsphase beobachtet, wo zwei Phasen zu erkennen sind. Danach bilden sich besonders beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin bei  $p = 6,9 \text{ mNm}^{-2}$  besonders stark zweidimensionalen Domänen aus. Ein vorheriges Reifen des Films zeigt keine Auswirkung bei der Ausbildung des Oberflächenfilms bzw. der Domänenbildung. Diese Bildung der Domänen ist bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin ausgeprägter als beim 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol. Bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol sind nur sehr wenige Domänen zu sehen und es bildeten sich viele einzelne Partikel auf der Oberfläche. Des Weiteren ist zu beobachten, dass bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol eine Phasenumwandlung bei der Schubflächenisotherme fehlt und sich kein guter Film auf der Oberfläche bildet. Es zeigt sich, dass durch die Variation der funktionellen Gruppen Ordnungsprozesse und Strukturen von Monoschichten bzw. der Wechselwirkungsmechanismen geändert werden. Es bildet sich aber bei beiden Verbindungen ein Oberflächenfilm aus, da sich der Oberflächendruck verändert. [156] Die Qualität des Oberflächenfilms ist bei den untersuchten Verbindungen unterschiedlich. Beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazin bildet sich ein geschlossener Oberflächenfilm und beim 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol sind sehr viele Löcher in der Struktur bzw. in den Domänen zu sehen und es sind noch sehr viele Partikel auf der Oberfläche zu erkennen.

### 3.3.1.2 Diskussion

Zu Beginn der Messung liegen die zu untersuchenden Verbindungen 4-((4-Decylphenyl)-diazenyl)phenol oder 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen flach auf der Oberfläche und der Oberflächendruck ist gering. Im Verlauf der Kompression des Oberflächenfilms richten sie sich auf [157]. Es wird wie bereits in den Ergebnissen erwähnt die Ausbildung von zweidimensionalen Domänen bei Erhöhung des Schubes sowohl beim 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol als auch beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen beobachtet, wie es auch von *WEIDEMANN et al.* bei der Untersuchung von 1-Monoglycerin mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie beschrieben wird. [158] Diese Bildung der Domänen ist bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen besser als beim 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol. Bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol werden nur sehr wenige Domänen beobachtet und es bilden sich sowohl viele einzelne Partikel auf der Oberfläche, als auch Fehlstellen (Löcher) in den Domänen, was die Bildung eines nicht einheitlichen Oberflächenfilms anzeigt. Dies steht in Einklang mit den Untersuchungen von *HUESMANN et al.* bei Azophanen, die zu der Substanzklasse der photoschaltbaren Kronenether gehören [159, 160]. Aus den Schubflächenisothermen ist zu entnehmen, dass bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol eine Phasenumwandlung bei der Schubflächenisotherme fehlt und sich kein guter Film auf der Oberfläche wegen der Repulsion zwischen polaren Dipolen bildet. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen von *XU et al.* an polaren amphiphilen Derivaten des Azobenzols. [161] Es zeigt sich, dass durch die Variation der funktionellen Gruppen Ordnungsprozesse und Strukturen von Monoschichten bzw. der Wechselwirkungs-mechanismen verändert werden. Dies beschreiben auch *MELZER et al.*, die dieses Phänomen bei ihrer Untersuchung an Monoschichten amphiphiler Molekülen beobachteten [162] und auch *REN et al.* bei photoschaltbaren Polymeren. Es zeigt sich weiterhin in deren Untersuchungs-ergebnissen, dass eine Schwanz-zu-Kopf-Anordnung einen solchen Oberflächenfilm stabilisieren. [163]

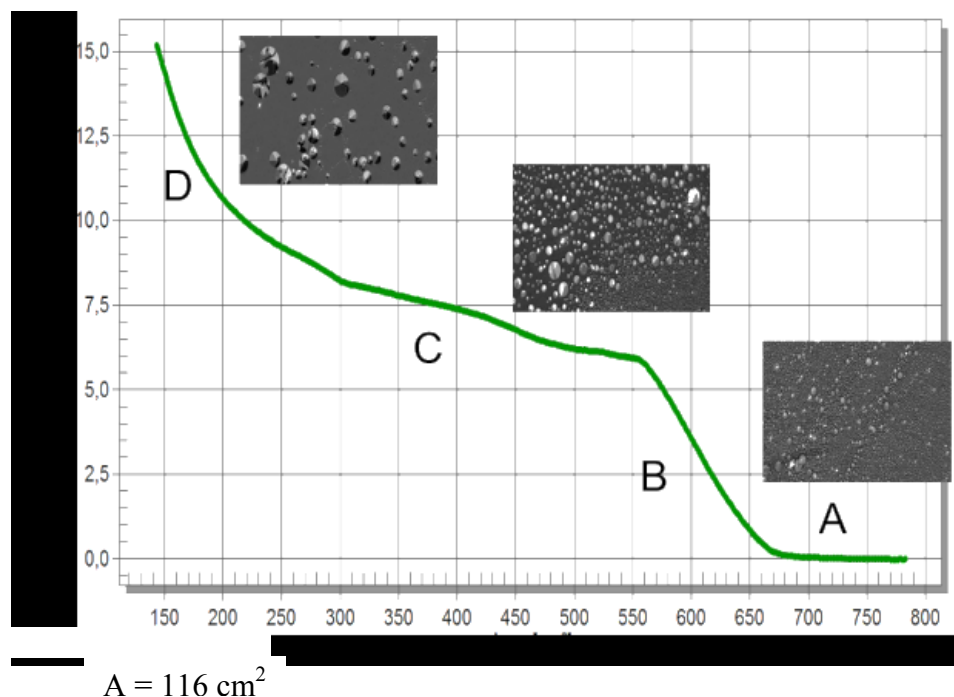
Die Schubflächenisothermen zeigen insgesamt drei charakteristische Punkte: den Dichtpunkt, der den Anstieg des Schubs kennzeichnet; den Tangentenpunkt, der durch Extrapolation auf die x-Achse erhalten wird, und den Wendepunkt, der den Punkt der geringsten Kompressibilität kennzeichnet. [164] Aus der Extrapolation des linearen Teils der Schubflächenisothermen des flüssig-analogen Films auf den Schub 0 wird bei beiden Verbindungen der Platzbedarf eines einzelnen Moleküls ermittelt. Der errechnete Platzbedarf

für ein einzelnes Molekül ist bei 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol ( $A = 130 \text{ \AA}^2$ ) größer als bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen ( $A = 44 \text{ \AA}^2$ ), obwohl die Länge des Moleküls größer ist, was daran liegen könnte, dass die einzelnen Moleküle des 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen bei Erhöhung des Oberflächen-drucks nicht flach auf der Oberfläche liegen, sondern sich aufrichten und somit aus der Oberfläche herausragen. Somit bewirkt die Einführung der Alkylkette nach der nukleophilen Substitution eine Abnahme des Platzbedarfs der Moleküle auf Grund der attraktiven Wechselwirkungen der Alkylkette und des Fehlens der OH-Gruppe und den damit beschriebenen repulsiven Wechselwirkungen. Der Platzbedarf liegt bei 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen im Bereich des Platzbedarfs eines monofunktionalisierten Silans, der in der Literatur mit  $32 - 38 \text{ \AA}^2$  angegeben wird [125]. Der Platzbedarf ist etwas größer als für eine Einheit eines photoschaltbaren Polymers mit C18 - Alkylkette. Hier wird ein Platzbedarf von  $24 \text{ \AA}^2$  an Hand der Schubflächen-Isothermen berechnet. Dieser ist kleiner, da sich diese photoschaltbaren Einheiten durch das Polymerrückgrad geordneter auf der Oberfläche anordnen [165].

### 3.3.2 Schubflächenisotherme nach der Photoisomerisierung

#### 3.3.2.1 Ergebnisse

Nachdem die Schubflächenisotherme für die *trans*-Konfiguration aufgenommen worden ist, wird die Oberfläche 20 min mit UV-Licht ( $\lambda = 360 \text{ nm}$ ) und einem Spot von  $\varnothing = 2 \text{ mm}$  bestrahlt, um die Moleküle in die *cis*-Konfiguration zu bringen. Die Schubflächenisotherme wird analog zu Kap. 2.5.2 aufgenommen, um den Platzbedarf in dieser Konfiguration zu bestimmen (Abb. 34). Die Leistung der Lampe, die für die Bestrahlung verwendet wird, beträgt  $75 \text{ mW}$  und der Oberflächenfilm wird mit einem Spot von  $d = 2 \text{ mm}$  bestrahlt. Nach der Bestrahlung zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Platzbedarfs des 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen in der *cis*-Konfiguration. Dieser steigt pro Molekül von  $44 \text{ cm}^2$  auf  $116 \text{ cm}^2$  an. [166] Der Oberflächendruck ist zu Beginn der Messung gleich dem nicht bestrahlten Film, aber der finale zweidimensionale Druck erhöht sich von  $8 \text{ N/m}$  auf  $15 \text{ N/m}$ .



**Abb. 34:** Schub/Flächen-Isotherme von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen in der *cis*-Konfiguration bei RT nach der Bestrahlung des Oberflächenfilms mit 360 nm. Die einzelnen phasenanalogen Zustände sind gekennzeichnet (A-D). A: gasanalog, B: flüssiganalog, C: festanalog, D: Kollaps.

Nach der Bestrahlung bilden sich wie bei der *trans*-Konfiguration bei Erhöhung des Drucks zweidimensionale Domänen aus. Der finale Oberflächendruck ist wie erwartet auf Grund des Abwinkeln des Moleküls in der *cis*- höher als in der *trans*-Konfiguration, denn der Platzbedarf der einzelnen Moleküle wird erhöht. Für die Kompression des Films wird mehr Kraft benötigt. Die einzelnen Phasenübergänge (A-D) sind in dem Graphen sichtbar (Abb. 34). Ein Netzteppich bildet sich aus, in dem die zweidimensionalen Domänen eingebettet sind. Es fällt auf, dass nach der Bestrahlung die Domänen einige Löcher besitzen als vor der Bestrahlung, was darauf hindeutet, dass die Bildung eines Oberflächenfilms verschlechtert wird.

### 3.3.2.2 Diskussion

Die hier beschriebene Erhöhung des zweidimensionalen Oberflächendrucks nach der Bestrahlung des Oberflächenfilms mit  $\lambda = 360 \text{ nm}$  beim 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen von hier  $p = 8 \text{ N/m}$  auf  $p = 15 \text{ N/m}$  wird auch von ZHANG *et al.* bei dem Vergleich der Schubflächen-Isothermen von *trans*- bzw. *cis*-4-Octyl-4'-(5-carboxy-

pentamethoxy)azobenzol und *p*-(Ethoxy)-*p*-phenylazophenylhexanester beobachtet [167, 168]. Ein ähnlicher Kurvenverlauf der Schubflächenisothermen vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht zeigt sich bei *MAACK et al.* bei der Untersuchung von *trans*- bzw. *cis*- *N*-(*p*-(*p*-Octaphenylazo)-phenyloxy)eicosylpyridiniumbromid (A820Py) [169]. Hier wird nachfolgend auch ein *mixed layer* bestehend aus A820Py und Dimyristoylphosphatidsäure (DMPA) im Verhältnis 1:1 charakterisiert. Dabei wird auch die Reflektivität der Oberfläche um den Faktor 4 größer und eine Konfigurationsänderung von 90 % erreicht.

Nach der Konfigurationsänderung benötigt das 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen in der *cis*-Konfiguration pro Molekül mehr Platz auf der Oberfläche. So vergrößert sich der Platzbedarf um ungefähr das 3-fache von 44 cm<sup>2</sup> auf 116 cm<sup>2</sup> nach der Bestrahlung der Oberfläche. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass nur ein Teil der Oberfläche mit einem Spot von  $\varnothing = 2$  mm bestrahlt wird. Daraus folgt, dass eventuell nicht alle Moleküle nach der Bestrahlung in der *cis*-Konfiguration vorliegen, so dass der Platzbedarf eventuell noch größer ist, als er hier berechnet wird. Die Vergrößerung des Platzbedarfs nach der Bestrahlung mit UV-Licht steht in Einklang mit den Beobachtungen der Photoisomerisierung von azobenzolhaltigen Phospholipiden an einer Flüssig-/Gas-Grenzfläche durch *SANDHU et al.* und des daraus bestimmten Platzbedarfs nach der Konfigurationsänderung [170]. Dieser wird nach der Bestrahlung der Oberfläche für alle Derivate größer und erhöht sich um etwa 30 %. Da die Endgruppe hier eine Pentyleinheit ist, ist die Änderung des Platzbedarfs in der *cis*-Konfiguration im Gegensatz zu der *trans*-Konfiguration nicht so groß als bei einer Decyleinheit, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Der Grad der Vergrößerung hängt dabei vom Substituenten bzw. von deren Größe ab. Dieses Konzept des sog. „*free volume*“ erklären *MATSUMOTO et al.* bei seinen Untersuchungen an *Langmuir-Blodgett*-Filmen und *EISENBACH et al.* bei ihren Untersuchungen zur Kettenbeweglichkeit in photoschaltbaren Polymeren [104]. Sie stellten fest, dass die Photoisomerisierung nur bei genügend freiem Volumen abläuft [105]. Einen weiteren Grund für die Vergrößerung des Platzbedarfs beschreibt *KINOSHITA et al.* bei ihren Untersuchungen an Membransystemen. Denn auf Grund des erhöhten Dipolmoments in der *cis*-Konfiguration steigt die Affinität zur Wasseroberfläche, so dass sich die Verbindungen nicht aufrichten, sondern zum Teil auf der Wasseroberfläche liegen [171]. Dies liefert eine Erklärung dafür, dass der finale Oberflächendruck in der *cis*-Konfiguration doppelt so hoch ist, als in der *trans*-Konfiguration. Die Formation in der *cis*-Konfiguration hängt hauptsächlich von der Distanz der Moleküle ab. Diese wird durch die Länge der Alkylkette beeinflusst. Dies beschreiben *SEKI* und *ICHIMURA*



bei ihren Untersuchungen von photoschaltbaren Langmuir-Blodgett-Filmen, weshalb in der vorliegenden Arbeit zur Verbesserung der Distanz der Moleküle Mischbeschichtungen vorgestellt wurden.[172]

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Chemikalien

Für alle Untersuchungen wird grundsätzlich Reinstwasser mit einem spezifischen elektrischen Widerstand 18,2 M $\Omega$  cm (20 °C) verwendet. Toluol wird über Molsieb getrocknet, Dichlormethan und Chloroform wird destilliert und über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Tabelle 14 Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
6-Bromhex-1-en	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	95 %
11-Bromundec-1-en	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	95 %
Trichlormethan (Chloroform)	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99,8 %
4-Decylanilin	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	97 %
<i>n</i> -Decyldimethylchlorsilan	<i>Fluka</i> , Taufkirchen	99 %
Dichlormethan (Methylenchlorid)	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99,9 %
Dicyclohexano-18-Krone-6	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	98 %
Diethylether	<i>Fluka</i> , Taufkirchen	99,8 %
Dimethylchlorsilan	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	98 %
Dimethylformamid	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99,8 %
Hellmanex	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	Keine Angabe
<i>n</i> -Hexan	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99 %
Hexachloroplatinsäure	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99,9 %
Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan)	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	99,8 %
Kaliumcarbonat	<i>Merck</i> , Darmstadt	99 %

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
Kieselgel 40 ( $\varnothing = 0,0063 \text{ mm} - 0,200 \text{ mm}$ )	<i>Merck</i> , Darmstadt	Keine Angabe
Molekularsieb ( $\varnothing = 4 \text{ Angström}$ )	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	Keine Angabe
Natriumcarbonat	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99 %
<i>n</i> -Octadecyldimethylchlorsilan	<i>ABCR</i> , Karlsruhe	97 %
<i>n</i> -Octadecyldimethylmethoxysilan	<i>ABCR</i> , Karlsruhe	95 %
<i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan	<i>ABCR</i> , Karlsruhe	95 %
4-Pentylanilin	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	98 %
4-Pentyloxyanilin	<i>Aldrich</i> , Taufkirchen	99 %
4-Phenylazophenol	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	98 %
Phenol	<i>Fluka</i> , Taufkirchen	99 %
Toluol	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	99,9 %
Triethylamin	<i>Sigma-Aldrich</i> , Taufkirchen	99 %

#### 4.1.2 Instrumentelle Analytik

Schmelzpunkte: Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit der Schmelzbestimmungsapparatur SMP 10 der Firma *BioCote*.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Es wurden die Modelle Mercury-300 (300 MHz) oder Unity-300 (300 MHz) der Firma *Varian* verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in der  $\delta$ -Skala (TMS = 0 ppm) angegeben. Die Restprotonen des Lösungsmittels dienen als interner Standard.

Die Multiplizitäten der Signale sind durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Es wurde das Modell Inova-500 (125 MHz) der Firma *Varian* verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in der  $\delta$ -Skala (TMS = 0 ppm) angegeben.

Infrarotspektroskopie: Es wurde das Infrarot-Fourier-Spektrometer IFS 55 Equinox der Firma *Bruker* verwendet. Flüssige Substanzen werden als Film auf einem ZnSe-Kristall und Feststoffe als KBr-Presslinge gemessen.

GC-MS-Spektroskopie: Es wurde ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Analyseeinheit (GC-17A) der Firma *Shimadzu* verwendet.. Angabe der Retentionszeiten in Minuten. Chromatographiesäule DB5-MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm von *J&W Trademarks* (Kanada)

Dünnschichtchromatographie: Die Reinheit der Synthesestufen wurden dünn-schichtchromatographisch mit DC-Fertigfolien der Firma *Sigma-Aldrich* mit einer Schichtdicke von 0,2 mm Kieselgel. Der Nachweis der Substanzen erfolgte über Fluoreszenzlöschung von einer Wellenlänge von 254 nm. Die  $R_f$ -Werte der verschiedenen Farbstoffe werden errechnet. Neben der UV-Detektion diente 5%ige Schwefelsäure/ Ethanol-Lösung als Anfärbung. Als Eluenten wird ein Gemisch aus Diethylether/*n*-Hexan/Chloroform in verschiedenen Verhältnissen gewählt.

Säulenchromatographie: Als stationäre Phase wird Kieselgel 40 (0,0063 mm - 0,200 mm) der Firma *Merck* verwendet. Als Eluenten dient eine Mischung aus *n*-Hexan, Diethylether und Chloroform in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

UV-/VIS-Spektroskopie: Eine Quarzglasküvette mit einer Grundfläche von 1x1 cm<sup>2</sup>, die auf 4x4 mm<sup>2</sup> (V = 1300 µl) verjüngt ist, wird mit 0,25 ml Probenmaterial gefüllt. Der Küvettenhalter befand sich in einer thermostatisierten Box mit vier optischen Fenstern, die im 90 °-Winkel angeordnet zwei gekreuzte Lichtwege bildeten. Die Beleuchtung zum Schalten des Chromophors bestand aus einer 100 W-Xenon-Lampe, einer Kollimieroptik sowie einem Monochromator. Durch die Wahl des Schlitzes wird die Halbwertsbreite der selektierten Spektrallinie auf 20 nm eingestellt. Die Einkopplung in den Probenhalter erfolgte durch einen Quarz-Lichtwellenleiter. Auf der gegenüberliegenden Seite befand sich eine Monitor-Photodiode. Zur Aufnahme des Spektrums wird das Licht einer Deuteriumlampe ebenfalls über Quarzlichtwellenleiter im 90 °-Winkel eingekoppelt und das Spektrum durch ein auf der gegenüberliegenden Seite über eine weitere Lichtleitfaser angekoppeltes Diodenarray-Spektrometer (*Ocean Optics QE65000*) aufgenommen. Nach Kalibrierung der Anlage durch

Aufnahme der Basislinie wird computergesteuert alle 5 min ein Spektrum im Bereich von 280 nm - 600 nm aufgenommen.

Ellipsometrie: Es wird ein Null- und abbildendes Ellipsometer (nanofilm\_ep3se Spectroscopic Imaging Ellipsometer) der Firma *Accurion GmbH* (Göttingen) verwendet. Zur Auswertung d. h. zur Berechnung der Schichtdicke und der Visualisierung der Oberfläche mit den entsprechenden Modellen dienen die Programme EP<sup>3</sup> und EP<sup>4</sup>.

Brewster-Winkel- Mikroskopie: Es wird ein Gerät der Firma *Accurion GmbH* (Göttingen) zur Untersuchung von LB-Filmen, gekoppelt mit dem *Langmuir-Pockels*-Trog verwendet. Für die Aufnahmen der Schubflächenisothermen werden jeweils 200 µl ( $c = 0,6 \text{ mM}$ ) des Farbstoffes in Dichlormethan gelöst.

Kontaktwinkelmessung: Es wird ein Kontaktwinkelmessgerät *OCA 20 DataPhysics Instruments GmbH* (Filderstadt) verwendet. Dabei wird sowohl der fortschreitende, als auch der rückziehende Kontaktwinkel an Hand der Tropfenkontur bestimmt. Dazu wird die Software des Herstellers genutzt.

Rasterkraftmikroskopie: Es wird ein Gerät *NanoWizard® II* von *JPK Instruments AG* (Berlin) verwendet.

#### 4.1.3 Beschichtungssubstrate

Siliciumwafer (einseitig poliert): Si(100),  $d = (300 \pm 15) \text{ µm}$ , Sb-dotiert,  $(1,2 \pm 0,3) \text{ cm}$ , *Siltronic AG* (München) für Monobeschichtung

Si(100),  $d = (525 \pm 15) \text{ µm}$ , Sb-dotiert,  $(1,2 \pm 0,3) \text{ cm}$ , *Freiberger Silicium- und Targetbearbeitung GmbH* (Halsbrücke) für Mischbeschichtung

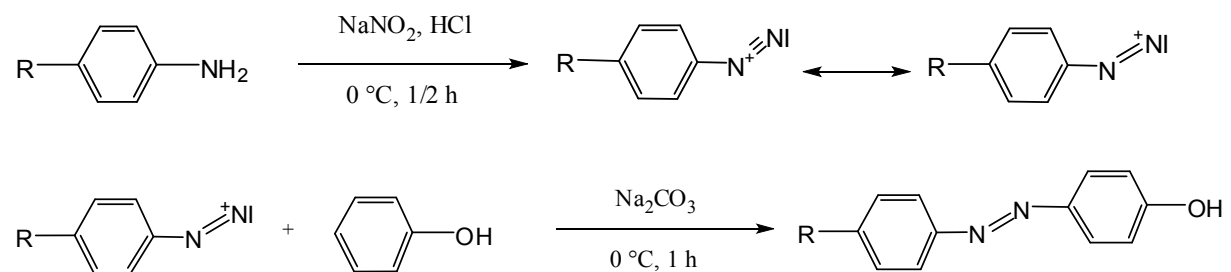
Glassubstrate: Deckgläser,  $A = 18 \times 18 \text{ mm}^2$ ,  $n = 1,523$ , Roth (Karlsruhe)

## 4.2 Silanisierung von SiO<sub>2</sub>-Oberflächen

Beschichtung eines Siliciumwafers oder Glassubstrat: Der Siliciumwafer wird nach dem Reinigen mit Küvettenreiniger mittels 25 % NH<sub>3</sub>/ 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (3:1) eine halbe Stunde bei 75 °C aktiviert. Nach dem Aktivieren werden die Wafer mit Reinstwasser abgespült und durch Argon getrocknet. Die aktivierten und trockenen Wafer werden nun in die Beschichtungslösung (5 ml absolutes Toluol, 20 µl Triethylamin und 0,04 mmol des photoschaltbaren Organosilans) getaucht und 18 h in dieser Lösung belassen, wobei eine Argonatmosphäre unabdingbar ist. Anschließend werden die Wafer einzeln aus der Lösung entfernt, nachfolgend mit Toluol, Chloroform und Reinstwasser gespült und im Argonstrom getrocknet.

## 4.3 Synthesen

### 4.3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift der Azokupplung (AV1)



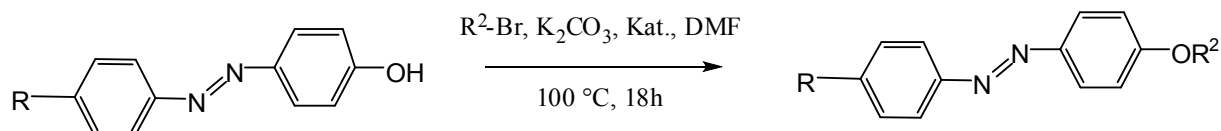
R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O

Ein Äquivalent des Derivats des Anilins wird unter Zutropfen in 3 ml konz. HCl und 4 ml Wasser gelöst und lässt unter heftigen Rühren und Kühlen die wässrige Natriumnitrit-Lösung langsam zufließen, so dass die Temperatur bei 0 °C bleibt.

Ein Äquivalent Phenol wird in 3,2 g (38 mM) Natriumcarbonat in destillierten Wasser gelöst. Dann lässt man unter Rühren bei 0 °C die gekühlte dargestellte Diazonium-salzlösung hinzu fließen. Nach Beendigung der Zugabe wird eine halbe Stunde weitergerührt. Die Lösung wird über Nacht bei 4 °C zur Trennung der Phasen im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wird der Farbstoff in 100 ml Diethylether gelöst und die wässrige Phase nochmals mit 3 · 50 ml

extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und das Produkt über eine Kieselgelsäule gereinigt.

#### 4.3.2 Allgemeine Versuchsvorschrift der Nukleophilen Substitution (AV 2)

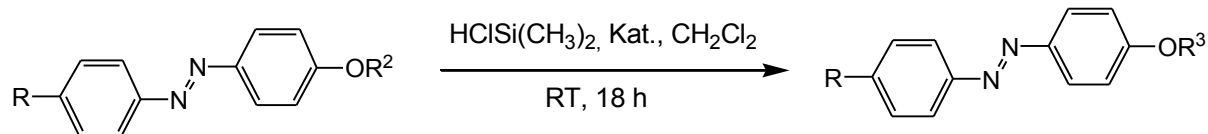


$R = C_5H_{11}, C_{10}H_{21}, C_5H_{10}O$

$R^2 = C_6H_{12}, C_{11}H_{23}$

Ein Äquivalent des unter AV 1 hergestellten Azofarbstoffs wird in DMF gelöst, mit  $K_2CO_3$  und mit Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf  $100\text{ °C}$  erhitzt. Ein Äquivalent Undecenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht bei  $100\text{ °C}$  mit aufgesetzten Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml eines Lösungsmittels gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule gereinigt.

#### 4.3.3 Allgemeine Versuchsvorschrift der Hydrosilylierung (AV 3)



$R = C_5H_{11}, C_{10}H_{21}, C_5H_{10}O$

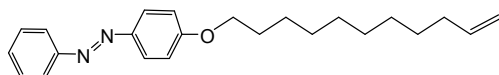
$R^2 = C_6H_{12}, C_{11}H_{23}$

$R^3 = C_6H_{13}Si(CH_3)_2Cl, C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2Cl$

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Argon ein Äquivalent des unter AV 2 hergestellten Produkts in 10 ml absoluten Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)platinssäure (Kat.) zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 5 Äquivalenten Dimethylchlorsilan wird die

Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

#### 4.3.4 Darstellung von 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



M = 350,24 g/mol

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O

In einem Rundkolben werden 0,8 g (4 mmol) 4-Phenylazophenol in 10 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst, mit 0,8 g (5,8 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und mit 0,37 g (1 mmol) Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. 811 µl (4 mmol) Undecenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht unter Rückfluss bei 100 °C mit aufgesetzten Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Eluenten Diethylether/ *n*-Hexan 1:9) gereinigt.

Orange Kristalle Ausbeute 1,1 g (3,8 mmol, 97 % d. Th.)

GC-Reinheit 97 %, aus <sup>1</sup>H-NMR ca. 8 % Dicyclohexano-18-Krone-6, der nicht entfernt werden konnte, Retentionszeit t = 35 min.

Da die Azobenzolderivate sich bei hohen Temperaturen zersetzen, wird von einer weiteren Aufreinigung des Produkts abgesehen.

m. p. 67 °C

R<sub>f</sub> (Diethylether/*n*-Hexan 1:9) = 0,6



IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 800-840 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1250 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1460 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1520-1680 m  $\nu(\text{C=C, Aromat})$ , 2851 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2926 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 3069 w  $\nu(\text{C-H, Aromat})$ .

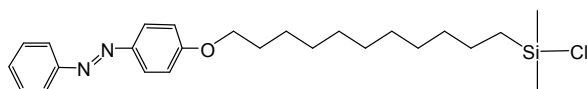
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta[\text{ppm}] = 1,22-1,51$  (m, 12H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$ ), 1,75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,00 (dt, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,50 (DMSO), 3,27 (Dicyclohexano-18-Krone-6), 4,08 (t, 2H,  $J = 12,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,95 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 5,78 (m, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 7,13 (d, 2H,  $J = 7,8$  Hz, Ph-H), 7,54 (m, 3H, Ph-H), 7,86 (dd, 4H,  $J = 13,1$  Hz, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, DMSO):  $\delta[\text{ppm}] = 115,75$  (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 121,89 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 124,62 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 129,11 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 129,16 (Ph-CH), 130,18 (1C, terminales  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 145,05 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ), 151,91 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ), 160,72 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylOCH}_2}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%): 350 (8)  $[\text{M-H}]^+$ , 121 (20)  $[\text{C}_9\text{H}_{12}]^+$ , 107 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2]^+$ , 77 (56)  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ , 41 (80)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 39 (16)  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ .

UV/Vis (*Isooctan*):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 297 nm (328), 379 nm (248), 450 nm (256).

#### 4.3.5 Darstellung von 1-(4-(10-Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



$M = 444,24$  g/mol

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{OSi}$

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Argon 0,4 g (0,95 mmol) 11-(4-Phenylazo-phenoxy)-undecen in 15 ml abs. Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)-platinsäure zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 493  $\mu\text{l}$  (5 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Weitere Aufreinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

Gelbe Kristalle

Ausbeute quantitativ

aus  $^1\text{H-NMR}$  ca. 8 % Dicyclohexano-18-Krone-6, der nicht entfernt werden konnte.

m.p. 56 °C (Zersetzung)

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 800-840 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1100 s  $\nu(\text{Si-O}$ , da sich Si-Cl während der Präparation des KBr-Presslings zersetzt), 1250 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1460 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1520 - 1680 m  $\nu(\text{C=C}$ , Aromat), 2851 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2926 s  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 2963 w  $\nu(\text{CH}_3)$ , 3069 w,  $\nu(\text{C-H}$ , Aromat)

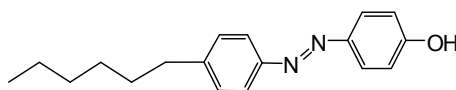
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta[\text{ppm}] = 0,01$  (Silylreste), 0,48 (s, 6H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ), 0,85 (t, 2H,  $J = 6$  Hz,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,24 (m, 16H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,74 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,50 (DMSO), 3,36 (Dicyclohexano-18-Krone-6), 4,07 (t, 2H,  $J = 9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,10 (d,  $J = 19,3$  Hz, 2H, Ph-H), 7,54 (m, 3H, Ph-H), 7,84 (dd, 4H, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,33$  (Silylreste), 0,51 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ), 18,51 (1C,  $\text{SiCH}_2$ ), 22,76 – 33,51 acht Signale (9C,  $\text{CH}_2$ ), 68,41 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 77,00 ( $\text{CHCl}_3$ ), 114,65 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 122,46 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 124,74 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 128,93 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 130,21 (1C, terminales  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 146,68 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N}=\text{N}$ ), 152,59 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N}=\text{N}$ ), 161,66 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2$ ).

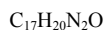
Eine GC/MS-Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da die Silanankergruppe irreversibel an der stationären Phase adsorbiert.

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 300$  nm (303), 373 nm (221), 442 nm (182).

#### 4.3.6 Darstellung von 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol



$M = 268,16$  g/mol



Unter Zutropfen werden 3 ml (17 mmol) 4-Pentylanilin in 9 ml konz. HCl und 12 ml Wasser gelöst und man lässt unter heftigen Rühren und Kühlen 1,5 ml (3,7 M) wässrige Natriumnitrit-Lösung langsam zufließen, so dass die Temperatur bei 0 °C bleibt.

In 12 ml dest. Wasser werden 1,6 g (17 mmol) Phenol und 3,2 g (38 mmol) Natriumcarbonat gelöst. Dann lässt man unter Rühren bei 0 °C die gekühlte dargestellte Diazoniumsalzlösung hinzu fließen. Nach Beendigung der Zugabe wird eine halbe Stunde weitergerührt. Die Lösung wird über Nacht bei 4 °C zur Trennung der Phasen im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wird der Farbstoff in 100 ml Diethylether gelöst und die wässrige Phase nochmals mit 3 x 50 ml extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. (Et<sub>2</sub>O/ *n*-Hexan 1:1).

Orange Kristalle, Ausbeute 1,1 g (4,8 mmol, 24 % d. Th.)

Retentionszeit  $t = 24$  min

m. p. 77 °C

$R_f$  (Diethylether/Hexan 1:1) = 0,76

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 839 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1250 s  $\nu(C-O)$  Alkylarylether, 1389-1498 m  $\nu(C=C, Aromat)$ , 2853 s  $\nu_s(CH_2)$ , 2925 s  $\nu_{as}(CH_2)$ , 2956 s  $\nu_s(CH_3)$ , 3069 w  $\nu(C-H, Aromat)$ , 3250 w,  $\nu_s(O-H)$ .

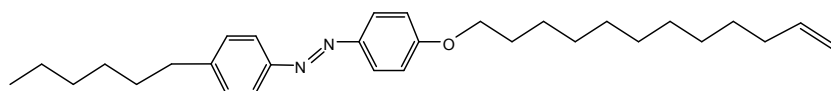
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$ [ppm] = 0,89 (t, 3H,  $J = 3,9$  Hz,  $CH_3CH_2CH_2$ ), 1,35 (m, 4H,  $CH_3CH_2CH_2$ ), 1,63 (t, 2H,  $J = 9,4$  Hz,  $PH-CH_2$ ), 6,87 (d, 2H,  $J = 14,5$  Hz, Ph-H), 7,27 (m, 3H, Ph-H), 7,81 (dd,  $J = 15,5$  Hz, 4H, Ph-H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 13,98 (1C,  $CH_3CH_2$ ), 22,48 (1C,  $CH_3CH_2CH_2$ ), 25,97 (1C,  $CH_2=CH(CH_2)_4CH_2$ ) 28,88-29,46 sechs Signale (6C,  $CH_2$ ), 30,96 (1C,  $CH_3CH_2CH_2$ ), 31,43 (1C,  $C_{phenyl}CH_2CH_2$ ), 33,76 (1C,  $CH_2=CHCH_2$ ), 35,78 (1C,  $C_{phenyl}CH_2CH_2$ ), 68,30 (1C,  $C_{phenyl}OCH_2CH_2$ ), 77,00 ( $CHCl_3$ ), 114,63 (1C,  $CH_2=CHCH_2$ ), 114,56 (2C,  $C_{phenyl}H$ ), 122,47 (2C,  $C_{phenyl}H$ ), 124,51 (2C,  $C_{phenyl}H$ ), 128,98 (2C,  $C_{phenyl}H$ ), 139,16 (1C,  $CH_2=CHCH_2$ ), 145,72 1C,  $C_{phenyl}CH_2$ ), 146,90 (1C,  $C_{phenyl}N=N$ ), 151,01 (1C,  $C_{phenyl}N=N$ ), 161,43 (1C,  $C_{phenyl}OCH_2$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%): 268 (35)  $[M-H]^+$ , 147 (50)  $[C_{11}H_{15}N_2]^+$ , 121 (75)  $[C_9H_{12}]^+$ , 93 (100)  $[C_8H_{10}]^+$ , 65 (40)  $[C_5H_5]^+$ , 39 (30)  $[C_3H_3]^+$ .

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 297 nm (1006), 386 nm (2159), 443 nm (1289).

#### 4.3.7 Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen



$M = 420,31 \text{ g/mol}$

$C_{28}H_{40}N_2O$

In 5 ml Dimethylformamid werden 0,6 g (2,2 mmol) 4-((4'-Pentylphenyl)diazenyl)phenol (DMF) gelöst, mit 0,4 g (2,9 mmol)  $K_2CO_3$  und mit 0,37 g (1 mmol) Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. Das Undecenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht bei 100 °C mit aufgesetzten Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Eluenten Diethylether/ *n*-Hexan 1:9) gereinigt.

Orange Kristalle, Ausbeute 0,26 g (0,62 mmol, 28 % d. Th.)

GC-Reinheit 93 %

Retentionszeit  $t = 41 \text{ min}$

aus  $^1H$ -NMR ca. 5 % Dicyclohexano-18-Krone-6, der nicht entfernt werden konnte. Da die Azobenzolderivate sich bei hohen Temperaturen zersetzen, wird von einer weiteren Aufreinigung des Produkts abgesehen.

m. p. 78 °C

$R_f$  (Diethylether/Hexan 1:9) = 0,66

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 800-840 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1021 1103 s  $\nu(\text{C-O-C})$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether; 1250 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1460 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1520-1680 m  $\nu(\text{C=C, Aromat})$ , 2851 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2926 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 3069 s  $\nu(\text{C-H, Aromat})$ .

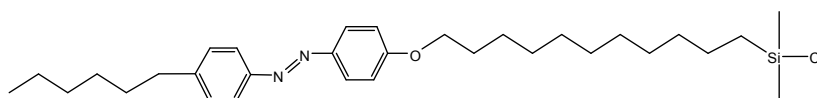
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,88$  (3H, t,  $J = 3,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1,35 (16H, s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,64 (2H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,79 (2H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,02 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ) 2,65 (2H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{PhCH}_2$ ), 3,98 (2H, t,  $J = 3,7$  Hz,  $\text{PhOCH}_2$ ), 4,95 (2H, t,  $J = 10,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 5,8 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 6,95 (2H, d,  $J = 15,8$  Hz, Ph-H), 7,26 (2H, d,  $J = 26,5$  Hz, Ph-H), 7,79 (2H, d,  $J = 22,8$  Hz, Ph-H), 7,85 (2H, d,  $J = 22,8$  Hz, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13,87 (1C,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22,48 - 35,6 elf Signale (11C,  $\text{CH}_2$ ), 68,01 (Ph-O- $\text{CH}_2$ ), 79 ( $\text{CDCl}_3$ ), 114,29 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 115,5 (Ph-C), 122,22 (Ph-CH), 124,22 (Ph-CH), 128,61 (Ph-CH), 138,69 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 146,51 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N=N}$ ), 145,29 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{CH}_2$ ), 150,63 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N=N}$ ), 161,08 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%): 420 (8)  $[\text{M-H}]^+$ , 147 (50)  $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ , 121 (75)  $[\text{C}_9\text{H}_{12}]^+$ , 93 (100)  $\text{C}_8\text{H}_{10}^+$ , 65 (40)  $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ , 39 (29)  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 297 nm (1006), 346 nm (5267), 440 nm (447).

#### 4.3.8 Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)-diazen



$M = 514,14$  g/mol  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{OSi}$

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Argon 0,1 g (0,2 mmol) (11-(4-(4'-Pentyl)phenyl)azophenoxy)undecen in 10 ml destilliertem Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)platinsäure zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 0,1 ml (1 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr

verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Schwarzes Öl, Ausbeute 0,06 g (0,12 mmol, 58 % d. Th.)

zusätzlich Katalysator und Silylreste. Weitere Aufreinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

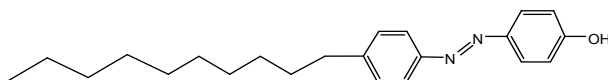
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 802 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1096 s  $\nu(\text{Si-O})$ , da sich  $\text{Si-Cl}$  während der Präparation des KBr-Presslings zersetzt), 1024 s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 1261 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1466 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1520 - 1608 m  $\nu(\text{C=C})$ , Aromat), 2855 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2925 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ; 2963 w  $\nu(\text{CH}_3)$ , 3069 w  $\nu(\text{C-H})$ , Aromat).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta$ [ppm] = 0,05 (Silylreste), 0,50 (s, 6H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ), 0,87 (t, 2H,  $J = 9 \text{ Hz}$ ,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,17-1,54 (m, 16H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,65 (DMSO), 3,63 (Dicyclohexano-18-Krone-6), 4,01 (t, 2H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,98 (d, 2H,  $J = 7,2 \text{ Hz}$ ; Ph-H), 7,26 (m, 3H, Ph-H), 7,79-7,86 (dd, 4H,  $J = 18 \text{ Hz}$ , Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0,21 (Silylreste), 0,71-1,01 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ), 14,01 (1C,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 18,27 (1C,  $\text{SiCH}_2$ ), 22,52 (1C,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 23,23-31,45 elf Signale (11C,  $\text{CH}_2$ ), 35,82 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 68,37 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 76,75-77,25 ( $\text{CHCl}_3$ ), 114,68 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 122,50 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 124,60 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 129,03 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 145,79 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{CH}_2$ ), 146,88 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N=N}$ ), 150,97 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N=N}$ ), 161,53 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2$ ).

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 345 nm (733), 440 nm (200).

#### 4.3.9 Darstellung von 4-((4'-Decylphenyl)diazenyl)phenol



$M = 338,24 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler, welcher mit Trockenrohr ausgestattet ist, und Innenthermometer löst man unter Zutropfen 1,8 g (5,6 mmol) 4-Decylanilin in 3 ml konz. HCl in 4 ml Wasser und lässt unter heftigen Rühren und Kühlen 1,5 ml einer wässrige Natriumnitrit-Lösung langsam zufließen, so dass die Temperatur bei 0 °C bleibt und nicht über 5 °C steigen darf. Die Diazotierung dauert 1 h.

0,5 g (5,6 mmol) Phenol wird in 1,1 g (10 mmol) Natriumcarbonat und 4 ml dest. Wasser gelöst. Dann lässt man unter Rühren bei 0 °C die gekühlte dargestellte Diazonium-salzlösung hinzu fließen. Nach Beendigung der Zugabe wird eine Stunde bei 10 °C weitergerührt.

Der Rückstand wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und mit 30 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. (Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan 1:1).

Gelbe Kristalle, Ausbeute 1,4 g (4 mmol, 72 % d. Th.)

GC-Reinheit 93 %, Retentionszeit  $t = 82$  min.

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 836 s (1,4-disubstituierter Aromat), 1257 s  $\nu$ (C-O), 2848 ss  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 2920 ss  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2952 ss  $\nu_s$ (CH<sub>3</sub>), 3250 w  $\nu$ (O-H).

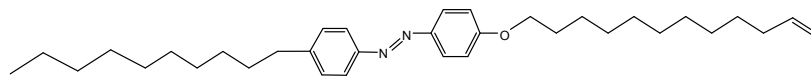
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 0,86 (3H, t,  $J = 6,4$  Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1,25 (14H, m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,63 (2H, t,  $J = 9,55$  Hz, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,65 (2H, m, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5,31 (1H, s, OH), 6,9 (2H, d,  $J = 9,6$  Hz, Ph-H), 7,3 (2H, d,  $J = 12,7$  Hz, Ph-H), 7,81 (4H, dd,  $J = 9,6$  Hz, Ph-H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 14,09 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 22,65 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 29,30 – 29,58 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 31,84 (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 35,82 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 115,5 (Ph-CH), 122,6 (Ph-CH), 125 (Ph-C), 128,9 (Ph-CH), 145,9 (1C, C<sub>phenyl</sub>CH<sub>2</sub>), 146,69 (1C, C<sub>phenyl</sub>N=N Ph-C), 150,64 (1C, C<sub>phenyl</sub>N=N Ph-C), 158,39 (1C, C<sub>phenyl</sub>OCH<sub>2</sub>Ph-C).

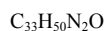
MS (70 eV):  $m/z$  (%): 338 (18) [M-H]<sup>+</sup>, 121 (75) [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 93 (100) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, 65 (40) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 43 (53) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 327 nm (4185), 339 nm (6200), 442 nm (28).

## 4.3.10 Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen



$$M = 490,39 \text{ g/mol}$$



In 5 ml Dimethylformamid (DMF) werden 5 g (1,5 mmol) 4-((4'-Decylphenyl)diazenyl)-phenol gelöst, mit 0,4 g (2,9 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und mit 0,3 g (1 mmol) Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. 510  $\mu\text{l}$  (2,2 mmol) Undecenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht mit aufgesetzten Rückflußkühler bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Eluenten Diethylether/ *n*-Hexan 9:1) gereinigt.

Orange Kristalle, Ausbeute 0,32 g (0,96 mmol, 64 % d. Th.)

GC-Reinheit 95 %, Retentionszeit  $t = 126 \text{ min}$

aus  $^1\text{H-NMR}$  ca. 8 % Dicyclohexano-18-Krone-6, der nicht entfernt werden konnte. Da die Azobenzolderivate sich bei hohen Temperaturen zersetzen, wird von einer weiteren Aufreinigung des Produkts abgesehen.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 800-840 m, (1,4-disubstituierter Aromat); 1019 1096 s  $\nu(\text{C-O-C})$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1261 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1466 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1520-1604 m  $\nu(\text{C=C, Aromat})$ , 2852 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2925 s  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 3077 s  $\nu(\text{C-H, Aromat})$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,86$  (3H, t,  $J = 5,4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1,35 (16H, s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,63 (2H, m,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,7 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 2,0 (2H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,65 (2H, t,  $J = 15,5 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,9 (2H, t,  $J = 8,1 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 4,93 (2H, t,  $J = 12 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 5,8 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 6,9 (2H, d,  $J = 7,2 \text{ Hz}$ , Ph-*H*), 7,3 (2H, d,  $J = 13,5 \text{ Hz}$ , Ph-*H*), 7,76 (2H, d,  $J = 10,8 \text{ Hz}$ , Ph-*H*), 7,85 (2H, d,  $J = 8,1 \text{ Hz}$ , Ph-*H*).

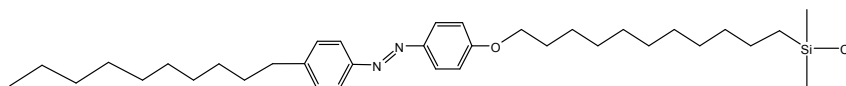


$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14,10 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ), 26,00-68,32 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 114,65 (Ph-C), 122,49 (Ph-C), 124,53 (Ph-C), 129,01(Ph-C), 145,75 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{CH}_2$ ), 146,94 ((1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N}=\text{N}$ ), 151,04 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N}=\text{N}$ ), 161,45 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%): 420 (5) [ $\text{M-H}$ ] $^+$ , 258 (5) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}$ ] $^+$ , 147 (30) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ ] $^+$ , 121 (20) [ $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$ ] $^+$ , 107 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ ] $^+$ , 55 (75) [ $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ ] $^+$ , 41 (60) [ $\text{C}_3\text{H}_5$ ] $^+$ .

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 353 nm (19569), 443 nm (882).

#### 4.3.11 Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-decylphenyl) diazen



$M = 584,39 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{ClN}_2\text{OSi}$

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Argon 0,1 g (0,17 mmol) 11-(4-(4'-Decyl)-phenylazophenoxy)undecen in 5 ml destilliertem Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)platinssäure zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 1 ml (8 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Braune Kristalle, Ausbeute 0,29 g (0,17 mmol, 100 % d. Th.)

zusätzlich Katalysator und Silylreste. Weitere Aufreinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 800 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1024 s  $\nu(\text{C-O-C})$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1048 s  $\nu(\text{Si-O})$ , da sich Si-Cl während der Präparation des KBr-

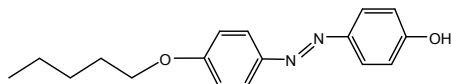
Presslings zersetzt), 1257 s  $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1469 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 2853 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2920 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2958 s  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , 3077 s  $\nu(\text{C-H, Aromat})$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0$  (Silylreste), 0,44 (s, 6H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ), 0,86 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,24-1,54 (m, 16H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,68 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,13 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,06 (d,  $J = 12 \text{ Hz}$ , 2H, Ph-H), 7,24 (s,  $\text{CDCl}_3$ ), 7,51 (m, 3H, Ph-H), 7,77 (d, 2H,  $J = 15 \text{ Hz}$ , Ph-H), 7,87 (d, 2H,  $J = 12 \text{ Hz}$ , Ph-H).

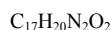
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta [\text{ppm}] = 0,31 - 1,40$  (Silylreste), 14,19 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ), 18,35 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 22,75 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 23,30 - 35,53 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 114,63 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 122,43 ((2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 124,56 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 128,94 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 129,54 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylCH}_2}$ ), 143,65 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ).

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 345 \text{ nm} (13636)$ , 444 nm (649).

#### 4.3.12 Darstellung von 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol



$$M = 284,15 \text{ g/mol}$$



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler, welcher mit Trockenrohr ausgestattet ist, und Innenthermometer löst man unter Zutropfen 3 ml (18 mmol) 4-Pentyloxyanilin in 9 ml konz. HCl in 12 ml Wasser und lässt unter heftigen Rühren und Kühlen die wässrige Natriumnitrit-Lösung langsam innerhalb 1 h zufließen, so dass die Temperatur bei 0 °C bleibt und nicht über 5 °C steigen darf. Es wird 1 h bei 0 °C weitergerührt.

In einem 250 ml Rundkolben werden 1,5 g (18 mmol) Phenol in 3,3 g Natriumcarbonat und 12 ml dest. Wasser gelöst. Dann lässt man unter Rühren bei 0 °C die gekühlte dargestellte Diazoniumsalzlösung innerhalb von 15 min hinzu fließen. Nach Beendigung der Zugabe wird

eine halbe Stunde bei 10 °C weitergerührt und die Lösung mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gemacht.

Dann wird der Farbstoff über eine Filternutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Dann wird der Farbstoff in 60 ml Diethylether gelöst und die wässrige Phase nochmals mit 3 x 30 ml extrahiert und der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. (Probe in 5 ml Et<sub>2</sub>O gelöst; Eluenten CH<sub>3</sub>Cl/ Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan 1:3:4).

gelbe Kristalle, Ausbeute 1,4 g (4,9 mmol, 27 % d. Th.)

GC-Reinheit 100 %, Retentionszeit *t* = 72 min.

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 839 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1238 s ν(C-O-C) manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1466 m δ(CH<sub>2</sub>), 1520-1604 m ν(C=C, Aromat), 2862 s ν<sub>s</sub>(CH<sub>2</sub>), 2957 s ν<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>), 3250 s ν(C-H, Aromat).

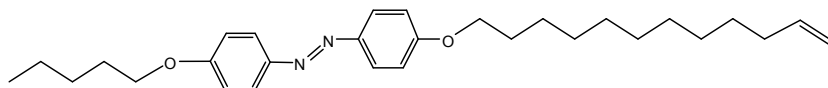
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 0,88 (3H, t, *J* = 7,1 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1,35 (4H, m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,81 (2H, m, *J* = 8 Hz, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4,0 (4H, t, *J* = 3,5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6,92 (4H, dd, Ph-*H*), 7,81 (4H, dd, Ph-*H*, *J* = 14,1 Hz).

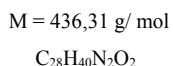
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 14,10 (1C, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 22,52 (1C, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 77,42 (CHCl<sub>3</sub>), 115,68 (4C, C<sub>phenyl</sub>H), 124,45 (4C, C<sub>phenyl</sub>H), 146,71 (2C, C<sub>phenyl</sub>CH<sub>2</sub>), 157,51 (4C, C<sub>phenyl</sub>N=N), 161,15 (1C, C<sub>phenyl</sub>OH).

MS (70 eV): *m/z* (%): 298 (5) [M-H]<sup>+</sup>, 242 (25) [C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 121 (70) [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 93 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 65 (75) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 39 (50) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

UV/Vis (Isooctan): λ<sub>max</sub> (ε) = 352 nm (3154), 361 nm (2846), 424 nm (185).

#### 4.3.13 Darstellung von 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen





In 5 ml Dimethylformamid (DMF) werden 0,1 g (0,53 mmol) 4-((4'-Pentyloxyphenyl)-diazanyl)phenol gelöst, mit 0,4 g (3 mmol)  $K_2CO_3$  und mit 0,3 g (1 mmol) Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. (0,53 mmol) Undecenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht bei 100 °C mit aufgesetzten Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Eluenten Diethylether/ *n*-Hexan 1:9) gereinigt.

Rote Kristalle, Ausbeute 0,09 g (0,2 mmol, 39 % d. Th.)

GC-Reinheit 96 %,

aus  $^1H$ -NMR ca. 8 % Dicyclohexano-18-Krone-6, der nicht entfernt werden konnte, Retentionszeit  $t = 99$  min. Da die Azobenzolderivate sich bei hohen Temperaturen zersetzen, wird von einer weiteren Aufreinigung des Produkts abgesehen.

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 818 s, 843 s (1,4-disubstituierter Aromat), 1250 s  $\nu(C-O-C)$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1316-1604 m  $\nu(C=C, \text{Aromat})$ , 2850 s 2873 s  $\nu_s(CH_2)$ , 2920 s  $\nu_{as}(CH_2)$ , 2936 ss  $\nu_s(CH_3)$ , 3068 s  $\nu(C-H, \text{Aromat})$ .

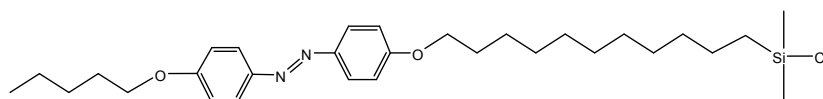
$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 0,88 (3H, t,  $J = 6,2$  Hz,  $CH_3CH_2-$ ), 1,31 (16H, s,  $CH_3CH_2CH_2-$ ), 1,59 (2H, m,  $PhCH_2CH_2$ ), 1,79 (2H, m,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 2,0 (2H, m,  $OCH_2CH_2-$ ), 2,65 (2H, t,  $J = 8,5$  Hz,  $PhCH_2CH_2$ ), 4,01 (2H, t,  $J = 6,1$  Hz,  $PhOCH_2$ ), 4,94 (2H, t,  $J = 7$  Hz,  $CH_2CH=CH_2$ ), 5,79 (1H, m,  $CH_2=CHCH_2-$ ), 6,99 (2H, d,  $J = 9,3$  Hz, Ph-*H*), 7,24 7,8 (4H, d,  $J = 9,0$  Hz, Ph-*H*).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14,1 - 28,9 ( $CH_3-CH_2-$ ), 68,35 (Ph-O- $CH_2$ ), 79 ( $CDCl_3$ ), 115,68 (4C,  $C_{\text{phenyl}}H$ ), 124,28 (4C,  $C_{\text{phenyl}}H$ ), 145,91 (Ph-C), 146,71 (2C,  $C_{\text{phenyl}}CH_2$ ), 157,51 (4C,  $C_{\text{phenyl}}N=N$ ), 161,15 (1C,  $C_{\text{phenyl}}OH$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%): 436 (18)  $[M-H]^+$ , 163 (48)  $[C_{11}H_{14}O]^+$ , 121 (18)  $[C_9H_{12}]^+$ , 107 (76)  $[C_6H_7N_2]^+$ , 69 (36)  $[C_4H_5O]^+$ , 55 (84)  $[C_3H_3O]^+$ , 43 (100)  $[C_3H_5]^+$ .

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 356 nm (13333), 440 nm (86).

#### 4.3.14 Darstellung von 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen



$M = 530,31$  g/mol

$C_{30}H_{47}ClN_2O_2Si$

In einem 50 ml Schlenkcolben werden unter Argon 0,27 g (0,62 mmol) 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen in 10 ml destilliertem Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)platinssäure zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 0,3 ml (3 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Schwarze Kristalle, Ausbeute 0,33 g (0,62 mmol, 100 % d. Th.)

zusätzlich Katalysator und Silylreste. Weitere Aufreinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

IR (KBr)  $[cm^{-1}]$ : 802 m, (1,4-disubstituierter Aromat), 1095 s  $\nu$ (Si-O, da sich Si-Cl während der Präparation des KBr-Presslings zersetzt), 1261 s  $\nu$ (C-O) Alkylarylether, 1466 m  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), 1511-1729 m  $\nu$ (C=C, Aromat), 2854 s  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 2925 s  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2961 s  $\nu$ (CH<sub>3</sub>), 3069 w  $\nu$ (C-H, Aromat).

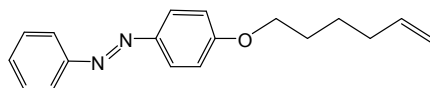
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 0,05 (Silylreste), 0,51 (s, 6H, ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,95

(m, 2H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) und (t, 3H,  $J = 6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1,29 (m, 16H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  und 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,82 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,04 (t, 4H,  $J = 11,8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6,98 (d, 4H,  $J = 20,7 \text{ Hz}$ , Ph-H), 7,26 ( $\text{CHCl}_3$ ), 7,93 (d, 4H,  $J = 17,7 \text{ Hz}$ , Ph-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3,88 (Si- $\text{CH}_3$ ), 22,2 - 28,89 ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 114,86 (4C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 124,35 (4C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 138,69 ( $\text{CH}_2$ -CH), 146,51 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylCH}_2}$ ), 150,63 (4C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ), 161,08 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylOH}}$ ).

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 356 nm (5850), 440 nm (100).

#### 4.3.15 Darstellung von 6-(4-Phenylazophenoxy)hexen



$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$   
280,16 g/mol

In 10 ml Dimethylformamid (DMF) werden 0,4 g (2 mmol) 4-Phenylazophenol gelöst, mit (3 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und mit 0,1 g (0,3 mmol) Dicyclohexano-18-Krone-6 versetzt. Die Lösung wird auf 100 °C erhitzt. 0,3 g (2 mmol) Hexenylbromid wird in 5 ml DMF gelöst und zu der Lösung getropft. Der Ansatz wird über Nacht mit aufgesetzten Rückflußkühler bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Eluenten Diethylether/ *n*-Hexan 1:9) gereinigt.

Rote Kristalle, Ausbeute 0,5 g (1,8 mmol, 91 % d. Th.)

GC-Reinheit 91 %, Retentionszeit  $t = 65 \text{ min}$ .

Da die Azobenzolderivate sich bei hohen Temperaturen zersetzen, wird von einer weiteren Aufreinigung des Produkts abgesehen.

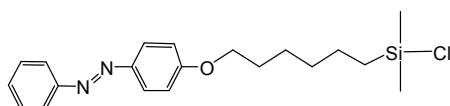
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 806 - 840 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1253 s  $\nu(\text{C-O})$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1599, 1641 m  $\nu(\text{C=C, Aromat})$ , 2854  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2925 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ; 3076 s  $\nu(\text{C-H, Aromat})$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 1,58 (4H, m,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1,83 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2,12 (2H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,66 (2H, t,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$ ), 4,03 (2H, t,  $J = 3,4 \text{ Hz}$ ,  $\text{PhOCH}_2$ ), 5,00 (2H, t,  $J = 13,4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 5,82 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 6,99 (2H, d,  $J = 16,8 \text{ Hz}$ , Ph-H), 7,3 (2H, m, Ph-H), 7,88 (2H, d,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ , Ph-H), 7,92 (2H, d,  $J = 13,4 \text{ Hz}$ , Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14,08 - 35,86 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ), 68,10 (Ph-O- $\text{CH}_2$ ), 78 ( $\text{CDCl}_3$ ); 114,59 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 114,75 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 122,41 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 124,45 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 128,93 (2C,  $\text{C}_{\text{phenylH}}$ ), 138,32 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 145,65 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylCH}_2}$ ), 146,87 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ), 150,93 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylN=N}}$ ), 161,25 (1C,  $\text{C}_{\text{phenylOCH}_2}$ ).

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 292 nm (1260), 379 nm (2020), 441 nm (1120).

#### 4.3.16 Darstellung des Darstellung von 1-(4-(Hexyloxy-10-(chlorodimethylsilyl) phenyl)-2-(4-phenyl)diazen



$M = 374,16 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OSi}$

Im Schlenkkolben werden unter Argon 0,4 g (0,95 mmol) (6-(4-Phenylazo-phenoxy)-hexen in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze Hexachloro(IV)platinsäure zugegeben und 15 min mittels Durchleiten von Argon entgast. Nach Versetzen der Lösung mit 309  $\mu\text{l}$  (5 mmol) Dimethylchlorsilan wird die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Um zu verhindern, dass Dimethylchlorsilan aus dem Reaktionsgefäß entweicht, wird ein Rückflusskühler mit aufgesetzten Trockenrohr verwendet. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylchlorsilan werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Schwarze Kristalle, Ausbeute quantitativ

zusätzlich Katalysator und Silylreste. Weitere Aufreinigung erfolgt durch die Reaktion an der Oberfläche.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 801, 836 m (1,4-disubstituierter Aromat), 1092 s ( $\nu(\text{Si-O})$ , da sich  $\text{Si-Cl}$  während der Präparation des KBr-Presslings zersetzt), 1026 1142 s ( $\nu(\text{C-O-C})$  manchmal aufgespaltener Alkylarylether, 1257 s ( $\nu(\text{C-O})$  Alkylarylether, 1502 m  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1602 m ( $\nu(\text{C=C})$ , Aromat), 2870 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2941 s  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 2960 s ( $\nu(\text{CH}_3)$ , 3068 w ( $\nu(\text{C-H})$ , Aromat).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 0,06$  (Silylreste), 0,51 (s, 6H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ), 0,84 (t,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,24 - 1,45 (m, 16H,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,73 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,04 (t,  $J = 11 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,01 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H, Ph-H), 7,4 (m, 3H, Ph-H), 7,9 (2×d,  $J = 12 \text{ Hz}$ , 4H, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta [\text{ppm}] = 0,85$  (Silylreste), 1,77 (2C,  $\text{SiCH}_3$ ), 14,11 (1C,  $\text{SiCH}_2$ ), 18,99 - 32,67 acht Signale (9C,  $\text{CH}_2$ ), 68,37 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 76,99 ( $\text{CHCl}_3$ ), 114,76 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 122,46 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 125,13 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 128,97 (2C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 130,36 (1C, terminales  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{H}$ ), 146,38 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{N=N}$ ), 161,86 (1C,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{OCH}_2$ ).

UV/Vis (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 329 \text{ nm} (5000)$ , 360 nm (3703), 443 nm (2074).

#### 4.3.17 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Eine Quarzglasküvette mit einer Grundfläche von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  wird mit  $0,25 \text{ cm}^3$  Probenmaterial befüllt. Der Küvettenhalter befand sich in einer thermostatisierten Box mit vier optischen Fenstern, die im  $90^\circ$ -Winkel angeordnet zwei gekreuzte Lichtwege bildeten. Die Beleuchtung zum Schalten des Chromophores bestand aus einer 100 W-Xenon-Lampe, einer Kollimieroptik sowie einem Monochromator. Durch die Wahl des Schlitzes wird die Halbwertsbreite der selektierten Spektrallinie auf 20 nm eingestellt. Die Einkopplung in den Probenhalter erfolgte durch einen Quarz-Lichtwellenleiter. Auf der gegenüberliegenden Seite befand sich eine Monitor-Photodiode. Zur Aufnahme des Spektrums wird das Licht einer Deuteriumlampe ebenfalls über Quarzlichtwellenleiter im  $90^\circ$ -Winkel eingekoppelt und das Spektrum durch ein auf der gegenüberliegenden Seite über eine weitere Lichtleitfaser angekoppeltes Diodenarray-Spektrometer (Ocean Optics QE65000) aufgenommen. Nach Kalibrierung der Anlage durch Aufnahme der Basislinie wird computergesteuert alle 5 min



ein Spektrum im Bereich von 280 nm - 600 nm aufgenommen. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die Konzentrationen werden so gewählt, dass die Werte für die Extinktion zwischen 0,5 und 1,2 liegen. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  ist die Konzentration der Farbstofflösung bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die verschiedenen Temperaturen konstant.

Tabelle 15 Liste der verwendeten Konzentration der verschiedenen Farbstoffe für die UV-/VIS-Spektroskopie.

Verbindung	Konzentration/ mM
4-Phenylazophenol	4,8
1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	0,19
1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen	0,27
1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen	2,5
1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	3,3
4-((4-Pentylphenyl)diazenyl) phenol	0,15
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen	0,08
4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol	0,29
1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen	0,06
(4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol)	0,31
4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol	0,24
1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen	0,07
1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen	0,08

#### 4.3.18 Kontaktwinkelmessung

Ein invertierendes Fluoreszenzmikroskop (*Olympus* IMT2) wird mit Filtern für das Schalten der Chromophore (364 nm, 380 nm, 430 nm) ausgerüstet. Ein Wassertropfen wird in einer Quarzküvette in Tetradecan genau im Beleuchtungsweg der Fluoreszenzeinrichtung platziert. Quer dazu wird der in der Küvette sichtbare Tropfen durch kollimiertes Licht einer Hochleistungs-LED (LUXEON-Emitter) angestrahlt und der Schatten des Tropfens auf der gegenüberliegenden Seite über ein Teleskopobjektiv mittels Videokamera aufgenommen. Die Umschaltung der Beleuchtungswellenlängen erfolgte durch Betätigung des Filterwechslers. Während der Experimente werden Bilder aufgenommen und der Kontaktwinkel auf beiden Seiten und der Durchmesser des Tropfens bestimmt.

## 5 Ausblick

Diese Arbeit bildet die Grundlage zur Synthese von photoschaltbaren Organosilanen mit verschiedenen funktionellen Gruppen für verschiedene Anwendungen. Es werden im Rahmen dieser Arbeit auch weitere Synthesestrategien zum Aufbau photoschaltbarer Organosilane getestet, die aber nicht zu dem gewünschten Ergebnis führten. Bei der Darstellung photoschaltbarer Oberflächen mit diesen Verfahren ist nur ein Reaktionsschritt an der Oberfläche zum Anbinden des Silans nötig. Dies minimiert die Gefahr der Beschädigung der Oberfläche wie sie bei Oberflächenreaktionen sonst bestehen. Es wurden photoschaltbare Organosilane mit verschiedenen funktionellen Gruppen synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Diese Eigenschaften hängen sehr stark von den Substituenten ab. So setzt die Konfigurationsänderung der *trans*-/*cis*-Isomerisierung bei allen Farbstoffen sofort beim Beginn der Bestrahlung ein. Die *cis*-Konfiguration ist aber bei manchen Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln stabilisiert, so dass die Reisoomerisierung nicht sofort einsetzt.

Die Schaltbarkeit an der Oberfläche sollte weiter untersucht und optimiert werden, um eine größere und reversible Kontaktwinkeländerung bei der Konfigurationsänderung zu erreichen. Es müssten dabei verschiedene Faktoren z.B. die Auswahl der funktionellen Gruppe, die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung und die Anordnung der photoschaltbaren Einheiten auf der Oberfläche berücksichtigt und weiter optimiert werden. Eine genauere Untersuchung

der Absorption der Moleküle an der Oberfläche und die Orientierung der Moleküle an der Oberfläche stehen noch aus. Ein Ansatz zur Optimierung der Schaltbarkeit an der Oberfläche besteht darin photoschaltbare Oberflächen mit *mixed-layern* oder als *multi-layern* zu generieren. Ein Beispiel sind Mischbeschichtungen aus einem funktionalisierten photoschaltbaren Organosilan und einem Alkylsilan, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden. Die Beschichtung könnte in verschiedenen Mischungsverhältnissen oder Mischungen von verschiedenen photoschaltbaren Organosilanen mit verschiedenen funktionellen Gruppen erfolgen. Ein anderer Ansatz wäre, dass unter UV-Licht beschichtet wird, wenn die Verbindungen in der *cis*-Konfiguration vorliegen.

In der Literatur werden photoschaltbare Organosilane auch auf anderen oxydischen Oberflächen angebunden. Ein Beispiel hierfür sind die COC-Polymere (z.B. TOPAS) oder Polyelektrolytoberflächen. Diese sind für die Industrie interessant, da sie als Materialien für fluidische Kanäle eingesetzt werden und kostengünstig sind. So kann mit dem beschriebenen Verfahren die Innenwand solcher Systeme mit photoschaltbaren Organosilanen beschichtet werden, ohne die Innenwand zu beschädigen, so dass eine gezielte Steuerung von Tropfen im Kanal von außen durch die Bestrahlung der Kanalwand erreicht wird und so auch energetische Hürden überwunden werden z.B. wenn Tropfen an der Kanalwand hängen bleiben auf Grund einer Verengung des Kanals.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie und die Manipulation von Tropfen sind auch in anderen Lösungsmitteln bzw. Flüssigkeiten möglich. So kann die Verwendung anderer Flüssigkeiten eine geringere Hysterese auf der photoschaltbaren Oberfläche hervorrufen und somit eine Bewegung eines Tropfens induziert werden.

## 6 Literaturverzeichnis

- (1) Schmitt, K.; Rist, J.; Hoffmann, C.: *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 777-782.
- (2) Wang, X.; Werner, S.; Weiß, T.; Liefelth, K.; Hoffmann, C.: *RCS Adv.* **2012**, *2*, 156-160.
- (3) Alonso, J. M.; Reichel, A.; Piehler, J.; del Campo, A.: *Langmuir* **2008**, *24*, 448-457.
- (4) Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M.: *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.
- (5) Silbernagl S.; A., D.: *Taschenatlas der Physiologie 2.*, überarbeitete und erweiterte Auflage ed.; Georg Thieme Stuttgart, **1983**.
- (6) Feil, S.: *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 11-11.
- (7) Parasuk, V.: Photoisomerization of Azobenzene.
- (8) Falbe, J.; Regitz, M.: *Römpp Lexikon Chemie. 10. Aufl.*, Thieme, Stuttgart u. New York **1996-1999**.
- (9) Henzl, J.; Mehlhorn, M.; Gawronski, H.; Rieder, K.-H.; Morgenstern, K.: *Angew. Chem* **2006**, *118*, 617-621.
- (10) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Di Bella, S.: *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 811-813.
- (11) Rau, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224-234.
- (12) Dubini-Paglia, E.; Beltrame, P. L.; Marcandalli, B.; Carniti, P.; Seves, A.; Vicini, L.: *J. App. Poly. Sci.* **1986**, *31*, 1251-1260.
- (13) Dubini-Paglia, E.; Beltrame, P. L.; Marcandalli, B.; Seves, A.; Vicini, L.: *J. App. Poly. Sci.* **1988**, 635-643.
- (14) Crecca, C. R.; Roitberg, A. E.: *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8188-8203.
- (15) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J.: *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484 - 3530.
- (16) Griffiths, J.: *Chemie in unserer Zeit* **1993**, *27*, 21-31.
- (17) Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 9937-9942.
- (18) Yang, D.; Piech, M.; Bell, N. S.; Gust, D.; Vail, S.; Garcia, A. A.; Schneider, J.; Park, C. D.; Hayes, M. A.; Picraux, S. T.: *Langmuir* **2007**, *23*, 10864 -10872.
- (19) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986-4988.

- 
- (20) Bunker, B.; Huber, D.; Kushmerick, J.; Dunbar, T.; Kelly, M.; Matzke, C.; Cao, J.; Jeppesen, J., O; Perkins, J.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F.: *Langmuir* **2007**, *23*, 31-34.
- (21) Patnaik, S.; Sharma, A. K.; Garg, B. S.; Gandhi, R. P.; Gupta, K. C.: *Int. J. Pharm.* **2007**, *342*, 184-193.
- (22) Hamidi, M.; Azadi, A.; Rafiei, P.: *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 1638-1649.
- (23) Russew, M.; Hecht, S.: *Adv. Mater* **2010**, *22*, 3348-3360.
- (24) Zielke, P. C.; Szymczyk, J. A.: *XIV International Symposium Forschung-Praxis-Didaktik im modernen Maschinenbau*, **2004**.
- (25) Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M.: *Science* **1992**, *256*, 1539-1541.
- (26) Dorrer, C.; Rhe, J.: *Langmuir* **2006**, *22*, 7652-7657.
- (27) Lahann, J.; Mitragotri, S.; Tran, T. N.; Kaido, H.; Sundaram, J.; Choi, I. S.; Hoffer, S.; Somorjai, G. A.; Langer, R.: *Science* **2003**, *299*, 371-374.
- (28) Pei, Y.; Ma, J.: *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 6802-6813.
- (29) Pollak, M. G.; Fair, R. B.: *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 96-97.
- (30) Cahill, B. P.; Giannitsis, A. T.; Landa, R.; Gastrock, G.; Pliquett, U.; Frense, D.; Min, M.; Beckmann, D.: *Sens. Actuators B* **2010**, *144*, 380-386.
- (31) Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M.: *The ninth international conference on organized molecular films, 1*, 122.
- (32) Shin, K.; Shin, E. J.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 1259-1262.
- (33) Laloyaux, X.; Jonas, A. M.: *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3332-3333.
- (34) Ulman, A.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 929-930.
- (35) Schreiber, F.: *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 881-900.
- (36) Ulman, A.: *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- (37) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
- (38) Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558-569.
- (39) Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J.: *Langmuir* **2000**, *16*, 7268-7274.
- (40) Sagiv, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- (41) Rotzoll, R.; Vana, P.: *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1473-1478.
- (42) Papra, A.; Gadegaard, N.; Larsen, N. B.: *Langmuir* **2001**, *17*, 1457-1460.
- (43) Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155-7164.
- (44) Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D.: *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.

- 
- (45) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- (46) Wöll, C.: *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8556-8558.
- (47) Tillmanns, A.; Blachowski, T.: *Phys. unserer Zeit* **2010**, *2*, 70-73.
- (48) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M.: *Ellipsometry and polarized light*: North Holland, Amsterdam, **1989**.
- (49) Skoog, D. A.; Leary, J. J.: *Instrumentelle Analytik*; Springer: Berlin, **1992**.
- (50) Tippler, P. A.; Mosca, G.: Polarisation. In *Physik Für Wissenschaftler und Ingenieure* Pelte, D., Ed.; Spektrum Akademischer Verlag: München, **2004**; 1019.
- (51) Oechsner, U.; Knothe, C.; Schulz, M.; Lamott, A.; Federau, G.: *Photonik* **2010**, *4*, 29-32.
- (52) Kühlke, D.: *Optik*; Harry Deutsch Verlag: Frankfurt am Main, **2004**.
- (53) Eichler, H.-J.; Fleischer, A.; Kross, J.; Krystek, M.; Lang, H.; Niedrig, H.; Rauch, H.; Schmahl, G.; Schoenebeck, H.; Sedlmayr, E.; Weber, H.; Weber, K.: *Bergmann-Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik - Optik*; 9 ed.; Walter de Gruyter: Berlin, **1993**, 3.
- (54) Bass, M.; DeCusatis, C.; Enoch, J. M.; Lakshminarayanan, V., Eds.; McGraw-Hill Professional *Handbook of Optics*: 3 ed.; New York, **2009**, 4.
- (55) Young, T.: *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65-87.
- (56) Jennissen, H. P.: *Biomater.* **2**, **2001**, 45-53.
- (57) Papaefthimiou, V.; Steitz, R.; Findenegg, G. H.: *Chemie in unserer Zeit*, **2008**, *2*, 14.
- (58) Hüttinger, K. J.; Bauer, F.: *Chem.-Ing.-Tech.* **1982**, *54*, 449-460.
- (59) Fröba, M.; Scheld, W.; Gath, C.; Hoffmann, F.: *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 162 - 171.
- (60) Grasnick, G.; Kamusewitz, H.; Zimmermann, H.; Paul, D.: *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *199*, 119-127.
- (61) Li, D.; Neumann, A. W.: *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *148*, 190-200.
- (62) Palacio, L.; Calvo, J. I.; Pradanos, P.; Hernandez, A.; Vaäisänen, P.; Nyström, M.: *J. Membr. Sci.* **1999**, *152*, 189-201.
- (63) Binning, G.; Quarte, C. F.; Gerber, C.: *A Physical Rev. Let.* **1986**, *56*.
- (64) Janshoff, A.; Neitzert, M.; Oberdörfer, Y.; Fuchs, H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3212-3237.
- (65) Noy, A.; Vezenov, D. V.; Lieber, C. M.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 381-421.
- (66) Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*; VCH: Weinheim, **1996**, 2.

- 
- (67) Butt, H.; Capella, B.; Kappl, M.: *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1-152.
- (68) Instruments, J.: *The Nano Wizard AFM. User Manual*, **2004**.
- (69) Steinbach, B.; Hildebrandt, E.; Gastrock, G.; Schmidt, K.; Bürschinger, V.; Pingel, T.; Metze, J.: *BioTec* **1999**, 28-31.
- (70) Silverstein; Bassler; Morrill: *Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley & Sons*, **1963**; *5*; 289.
- (71) Findenegg, G. H.: *Statistische Thermodynamik*; Steinkopf Verlag: Aachen, **1985**.
- (72) Tipler, P. A.; Mosca, G.: *Physik Für Wissenschaftler und Ingenieure*; Pelete, D., Ed.; Elsevier Spektrum Akademischer Verlag: München, **2003**; 84-85.
- (73) Mustroph, H.; Ernst, S.: *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 256-269.
- (74) Becker, H. G. O.; Böttcher, H.; Dietz, F.; Rehorek, D.; Roewer, G.; Schiller, K.; Timpe, H.-J.: 3. ed.; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, **1991**.
- (75) Metzinger, M.; Wolfgang, R. L.: *Angew. Chem.* **1969**, *81*.
- (76) Karlsson, R.; Katsamba, P. S.; Nordin, H.; Pol, E.; Myszka, D. G.: *Anal. Biochem.* **2006**, *349*, 136-147.
- (77) Menzinger, M.; Wolfgang, R. L.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 438-444.
- (78) Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R.: *Reaktionskinetik. Basiswissen Physikalische Chemie*; Teubner Studienbücher Chemie, **2007**.
- (79) Gauglitz, G.; Scheerer, E.: *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *71*, 205-212.
- (80) Pockels, A.: *Annalen der Physik* **2006**, 303.
- (81) Petty, M. C.: *Langmuir-Blodgett-films* Chambridge, **1996**; *1*; 49-56.
- (82) Petty, M. C.: *Monolayers: Langmuir-Blodgett-films*; Cambridge university press, **1996**; *1*; 12-28.
- (83) Mobius, D.: *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 137-142.
- (84) Brewster, D.: *Analen der Physik* **2006**, *95*, 281-295.
- (85) Hönig, D.; Mobius, D.: *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590-4592.
- (86) Murakami, T.: *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 1123-1129.
- (87) Kind, M.; Wöll, C.: *Chemie in unserer Zeit* **2008**, *2*, 14.
- (88) Balli, H.; Eichenberger, T.; Hellrung, B.; Scheibli, P.: *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1394-1400.
- (89) Dos Santos, H.; De Oliveira, L.; Dantas, S.; Santos, P.; De Almeida, W.: *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 1076-1086.
- (90) Quinkert, G.: *Angew. Chem.* **1972**, *24*, 1157-1192.

- 
- (91) Tollmann, R. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2285-2296.
- (92) Vauthey, E.: *Chem. Phys.* **1995**, *196*, 569-582.
- (93) Meier, H.; Kosteyn, F.; Hanold, N.; Rau, H.; Gauglitz, G.: *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 889-892.
- (94) Ebead, Y.; Selim, M.; Ibrahim, S.: *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, *75*, 760-768.
- (95) Williams, D. H.; Fleming: *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*; 6 ed.; Thieme Verlag: Stuttgart, **1991**; 1-10.
- (96) Kucharski, S.; Janik, R.; Motschmann, H.; Radüge, C.: *New J. Chem.* **1999**, *23*, 765-771.
- (97) Seiji, S.; Ogawa, T.; Kusano, Y.; Manabe, O.; Kikukawa, K.; Goto, T.; Matsuda, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1960-1967.
- (98) Asano, T.; Okada, T.: *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4454-4458.
- (99) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, **2005**; 7.
- (100) Haberhauer, G.; Kallweit, C.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418-2421.
- (101) Freyer, W.; Brete, D.; Schmidt, R.; Gahl, C.; Carley, R.; Weinelt, M.: *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *204*, 102-109.
- (102) Eastoe, J.; Vesperinas, A.: *Soft Matter* **2005**, *1*, 338-347.
- (103) Leier, C.; Pelzl, G.: *J. prakt. Chemie* **1979**, *321*, 197 - 204.
- (104) Matsumoto, M.; Terrettaz, S.; Tachibana, H.: *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *87*, 147-164.
- (105) Eisenbach, C. D.: *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 565-571.
- (106) Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.: *Langmuir* **1989**, *5*, 1378-1383.
- (107) Wiberg, N.; Pracht, H. J.: *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1392-1393.
- (108) Gonzalez, A. G.; Herrador, M. A.; Asuero, A. G.: *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 429-434.
- (109) Abdel-Halim, S. T.: *Spectrochim. Acta, A*.
- (110) Dunn, N. J.; Humphries IV, W. H.; Offenbacher, A. R.; King, T. L.; Gray, J. A.: *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13144-13151.
- (111) Griffiths, J.: *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481-493.
- (112) Kobayashi, S.; Yokoyama, H.; Kamei, H.: *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 333-338.
- (113) Müller, F. W.; Schiller, K.; Marx, J.: *Angew. Makromol. Chem.* **1985**, *133*, 75-95.
- (114) Kappe, C.: *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408-6443.



- (115) Perreux, L.; Loupy, A.: *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199-9223.
- (116) Westaway, K. C.; Gedye, R.: **1995**, *30*, 219-230.
- (117) Albini, A.; Fasani, E.; Pietra, S.: *J. Chem. Soci.* **1983**, 1021-1024.
- (118) Fritz, G.; Sonntag, G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322.
- (119) Bode, K.; Klingebiel, U.; Noltemeyer, M.; Witte-Abel, H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500-505.
- (120) Hengge, E.; Jenkner, P. K.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 97-104.
- (121) Kikkelbick, G.: *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 46-53.
- (122) Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R.: *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127-149.
- (123) Arkles, B.; Steinmetz, J. R.; Zazyczny, J.; Mehta, P.: *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 193-206.
- (124) Baski, A. A.; Chi, L. F.; Schrepp, W.; Fuchs, H.: *Langmuir* **1994**, *11*, 2143-2150.
- (125) Hoffmann, C.; Tovar, G. E. M.: *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 427-435.
- (126) Hild, W.; Hungenbach, G.; Schaefer, J. A.; Fischer, M.; Ahmed, S. I.-U.; Scherge, M.: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2004**, *35*, 626-631.
- (127) Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J.: *Langmuir* **1999**, *15*, 3759-3766.
- (128) Marmur, A.: *Colloids Surf., A* **1996**, *116*, 55-61.
- (129) Liu, Z.-F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.: *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 501-504.
- (130) Pei, X.; Fernandes, A.; Mathy, B.; Laloyaux, X.; Nysten, B.; Riant, O.; Jonas, A. M.: *Langmuir* **2011**, *27*.
- (131) Fujimaki, M.; Kawahara, S.; Matsuzawa, Y.; Kurita, E.; Hayashi, Y.; Ichimura, K.: *Langmuir* **1998**, *14*, 4495-4502.
- (132) Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Matsusawa, Y.; Masaru, N.: *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, *35*, 173-183.
- (133) Anzai, J.; Sakasegawa, S.; Takemura, T.; Osa, T.: *Mater. Sci. Eng., C* **1994**, 107-112.
- (134) Demirel, G. B.; Dilsiz, N.; Ergün, M. A.; Çakmak, M.; Çaykara, T.: *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10415-10420.
- (135) Demirel, G. B.; Dilsiz, N.; Çakmak, M.: *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3189-3196.
- (136) Wan, P.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Wang, Z.; Zhang, X.: *Chem. Comm.* **2008**, 5710-5712.
- (137) Bléger, D.; Ciesielski, A.; Paolo Samori, P.; Hecht, S.: *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14256-14260.
- (138) Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442-443.

- 
- (139) Kurita, E.; Fukushima, N.; Fujimaki, M.; Matsuzawa, Y.; Kudo, K.; Ichimura, K.: *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 397-403.
- (140) Xu, X.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S.: *Thin solid films* **1989**, *173*.
- (141) King, N. R.; Whale, E. A.; Davis, F. J.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R.: *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 625-630.
- (142) Petty, M. C.: Cambridge University Press: Cambridge, **1996**; *1*; 180-182.
- (143) Fiol, C.; Alexandre, S.; Dubreuil, N.; Valleton, J. M.: *Thin solid films* **1995**, *261*, 287-295.
- (144) Heesemann, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* 2176-2181.
- (145) Willner, I.; Rubin, S.: *Angew. Chem.* **1996**, *10*, 419-439.
- (146) Cooke, G.: *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5008 - 5018.
- (147) del Campo, A.; Boos, D.; Spiess, H. W.; Jonas, U.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4707-4712.
- (148) Chen, J.; Ozin, G.: *Adv. Mater* **2008**, *20*, 4784-4788.
- (149) Ziegler, A.; Stumpe, J.; Toutianoush, A.; Tieke, B.: *Colloids Surf. A* **2002**, *198-200*, 777-784.
- (150) Ai, H.; Jones, S. A.; Lvov, Y.: *Cell Biochem. Biophys.* **2003**, *39*, 23-43.
- (151) Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Bormashenko, Y.; Jager, R.; Stein, T.; Schechter, A.; Aurbach, D.: *Langmuir* **2008**, *24*, 5977-5980.
- (152) Kucharski, S.; Janik, R.; Bienkowski, M.; Sworakowski, J.: *Thin solid films* **1998**, *327-329*, 78-83.
- (153) Cook, G.; Timms, P. L.; Göltner-Spickermann, C.: *Angew. Chem.* **2003**, *115*.
- (154) Schwuger, M. J.; Rostek, H. M.: *Chem.-Ing.-Techn.* **1971**, *43*, 1075-1078.
- (155) Pedrosa, J. M.; Romero, M. T. M.; Camacho, L.; Möbius, D.: *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583-2591.
- (156) Martynski, T.; Miyake, J.: *J. Phys. Sci. A.* **2003**, *58*, 23-32.
- (157) Li, M.; Zhou, E.; Wang, X.; Xu, J.: *Thin solid films* **1995**, *264*, 89-93.
- (158) Weidemann, G.; Gehlert, U.; Vollhardt, D.: *Langmuir* **1995**, *11*, 864-871.
- (159) Huesmann, H.; Maach, J.; Mobius, D.; Biernat, J. F.: *Sens. Actuators, B* **1995**, *29*, 148-153.
- (160) Huesmann, H.; Fujiwara, H.; Luboch, E.; Biernat, J. F.; Möbius, D.: *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, *49*, 181-185.
- (161) Xu, X.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S.: *Thin solid films* **1989**, *178*, 541-547.

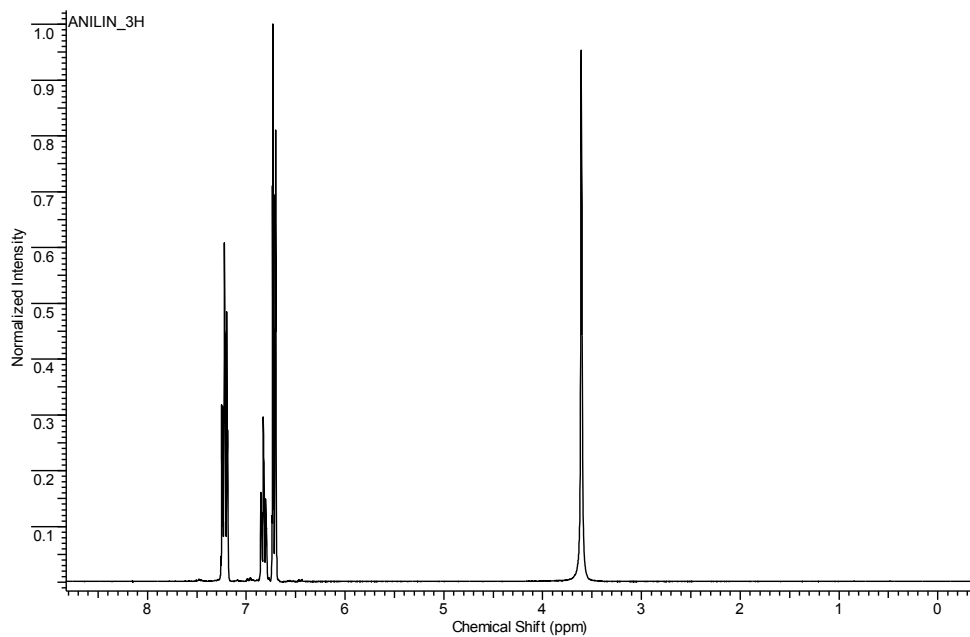
- 
- (162) Melzer, V.; Weidemann, G.; Wagner, R.; Vollhardt, D.; DeWolf, C.; Brezesinski, G.; Möhwald, H.: *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 44-48.
- (163) Ren, Y.; Wang, L.; Han, M.; Gao, M.; Zhao, Y.; Li, T.; Yang, J.: *Thin solid films* **1993**, *229*, 249-254.
- (164) Wulf, K.; Edelman, K.: *Kolloid Z. Z. Polym.* **1961**, *182*.
- (165) Kimkes, P.; de Jong, A.; Oostergetel, G.; Schouten, A.; Challa, G.: *Thin solid films* **1994**, *244*, 705-709.
- (166) Karp, E.; Pecinovsky, C. S.; McNevin, M. J.; Gin, D. L.; Schwartz, D. K.: *Langmuir* **2007**, *23*, 7923-7927.
- (167) Zhang, Y.; Chen, P.; Liu, M.: *Langmuir* **2006**, *22*, 10246-10250.
- (168) Viswanath, P.; Suresh, K. A.: *Langmuir* **2004**, *20*, 8149-8154.
- (169) Maack, J.; Ahuja, R. C.; Möbius, D.; Tachibana, H.; Matsumoto, M.: *Thin solid films* **1994**, *242*, 122-126.
- (170) Sandhu, S.; Yianni, Y.; Morgan, C.; Taylor, D.; Zaba, B.: *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, *860*, 253-262.
- (171) Kinoshita, T.: *J. Photochem. Photobiol., B* **1998**, *42*, 12-19.
- (172) Seki, T.; Ichimura, K.: *Thin Solid Films* **1989**, *179*, 77-83.

## 7 Anhang

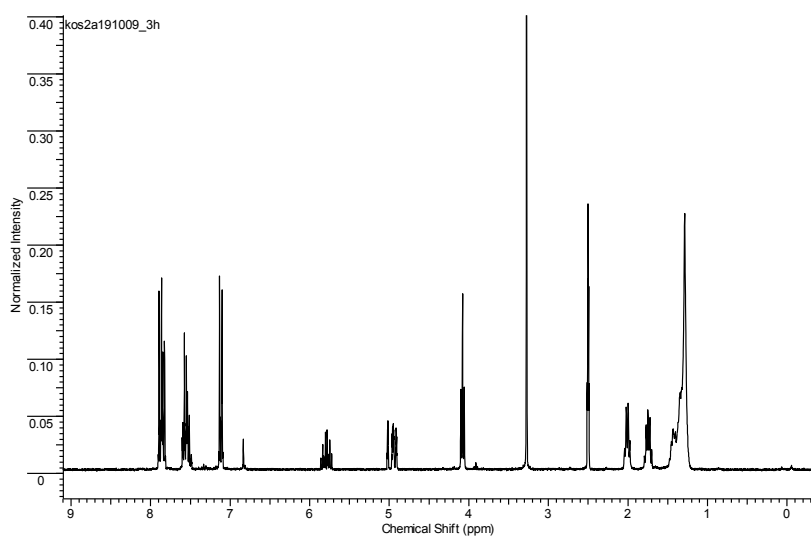
Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

### $^1\text{H-NMR}$

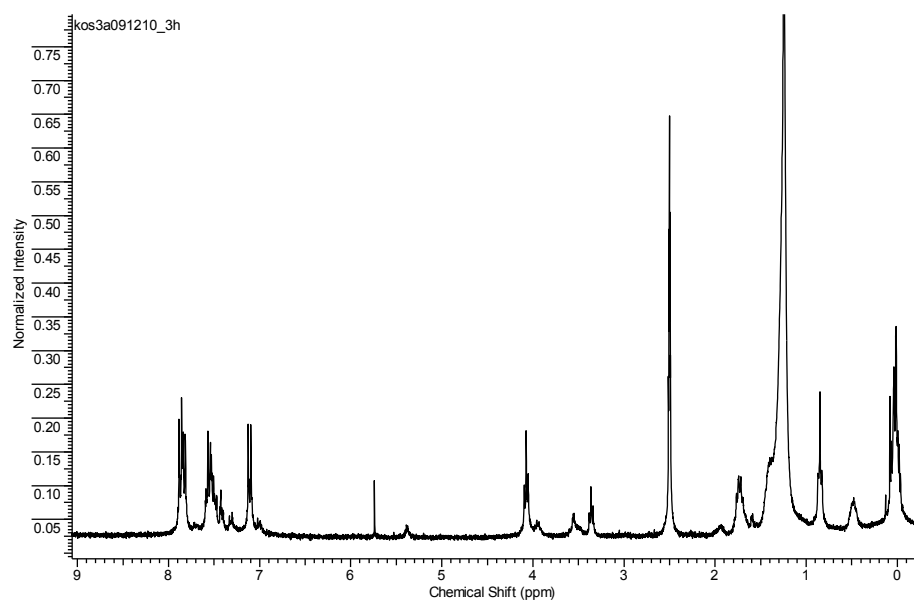
#### 4-Phenylazophenol



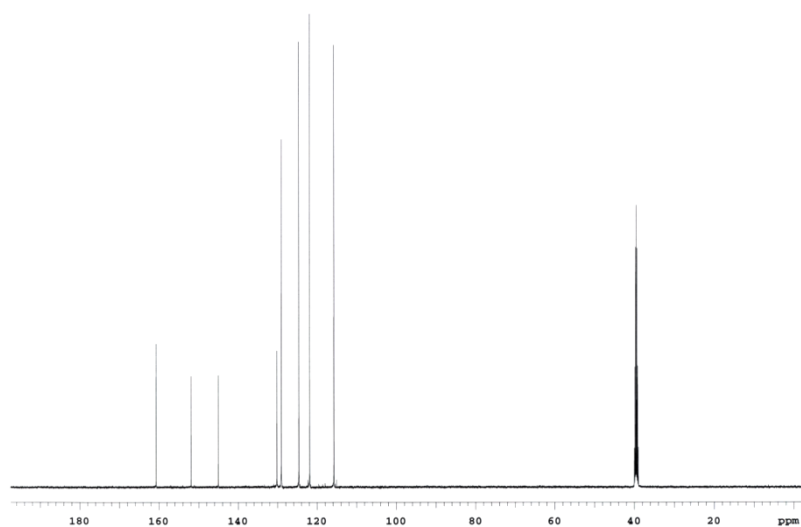
#### 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen



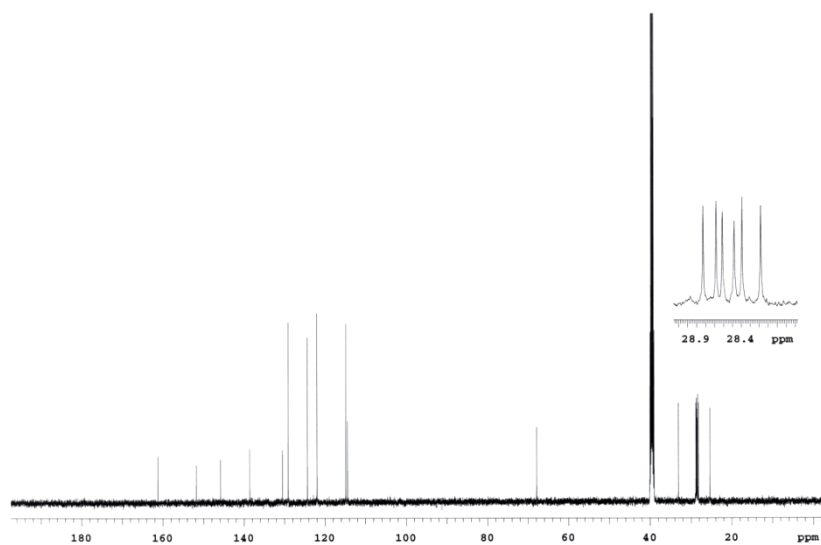
## 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen

 $^{13}\text{C-NMR}$ 

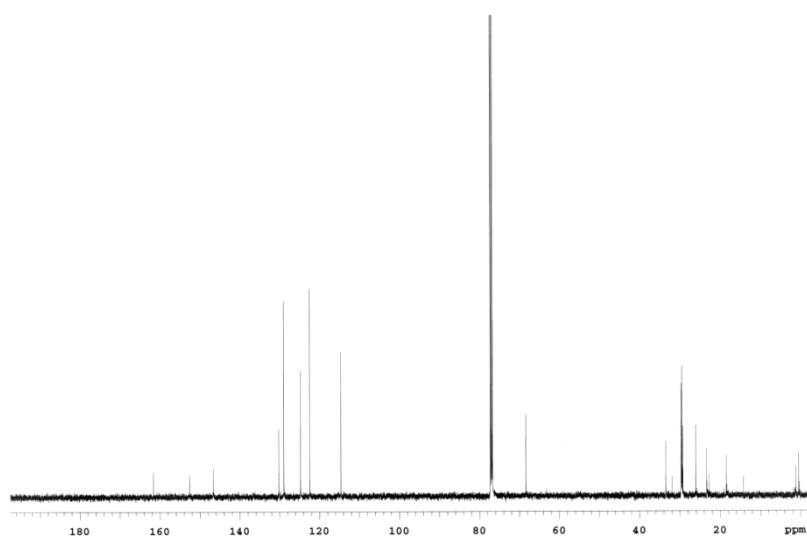
## 4-Phenylazophenol



## 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen

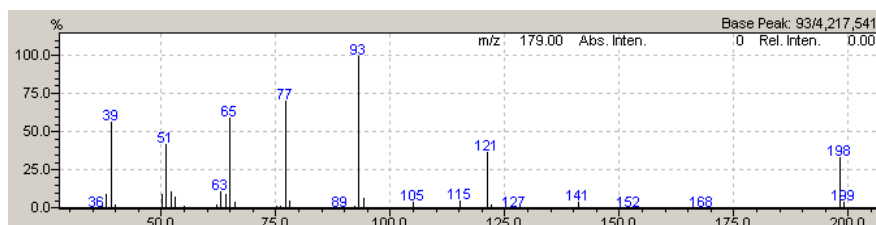
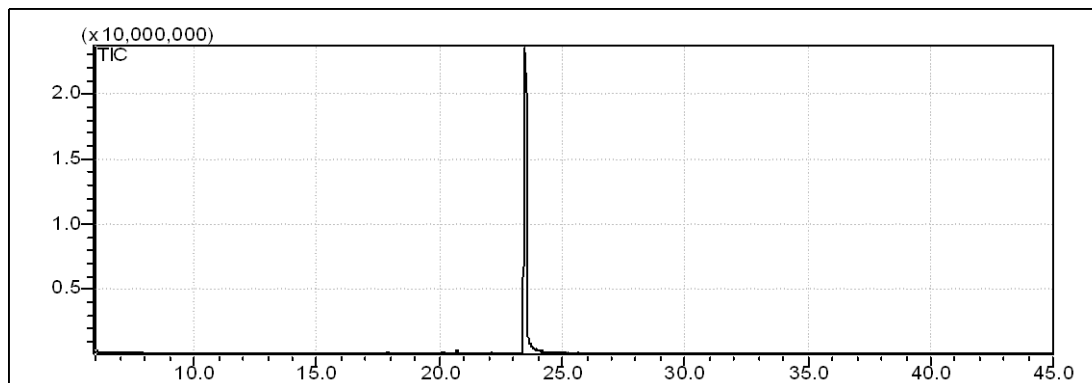


## 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen

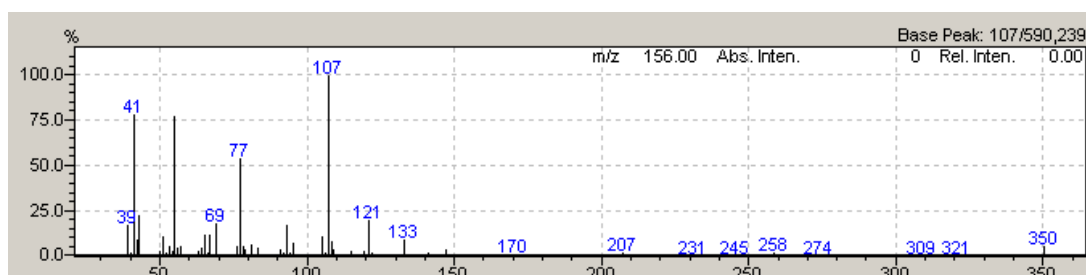
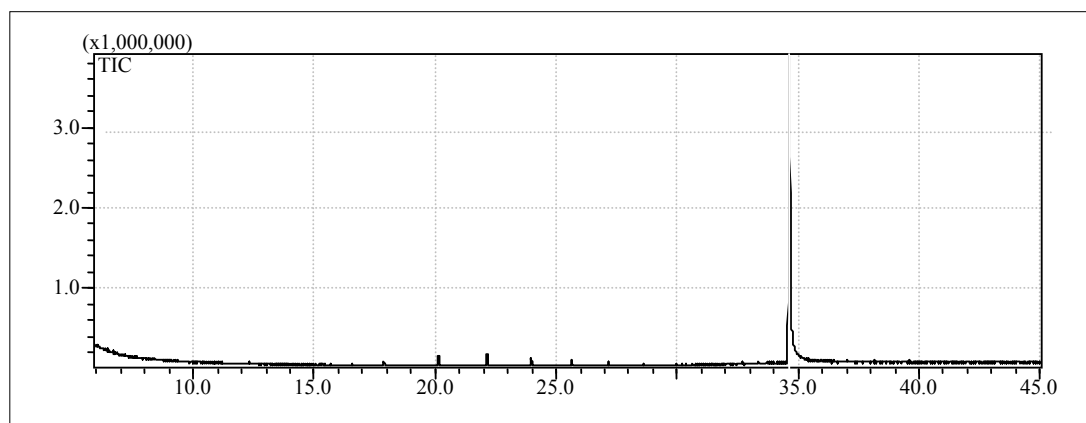


## GC-MS

## 4-Phenylazophenol

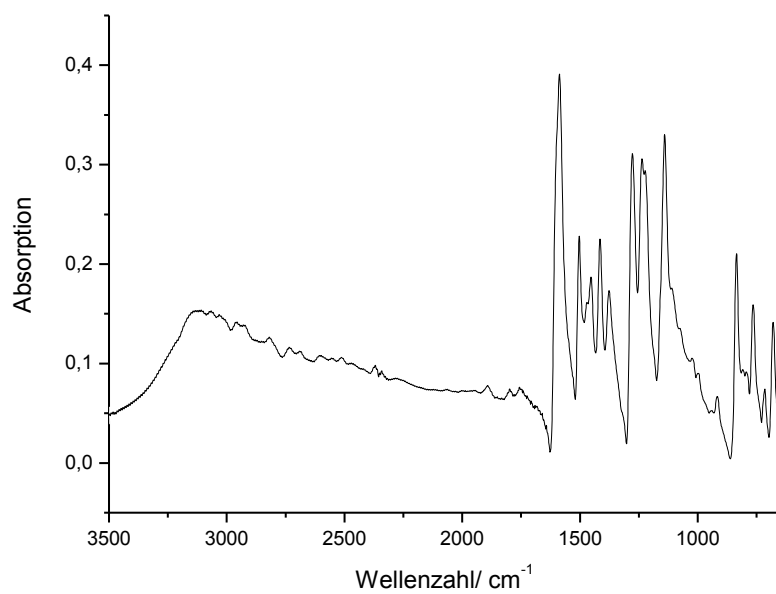


## 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazene

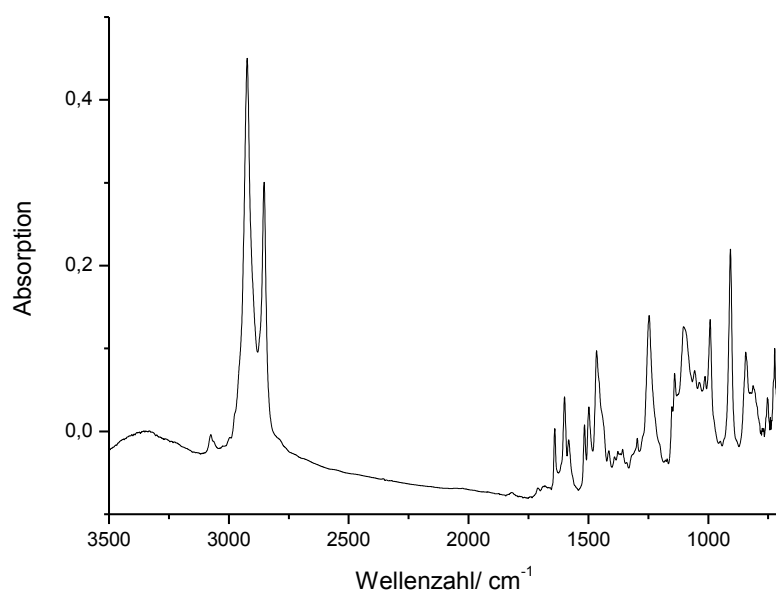


## IR

## 4-Phenylazophenol

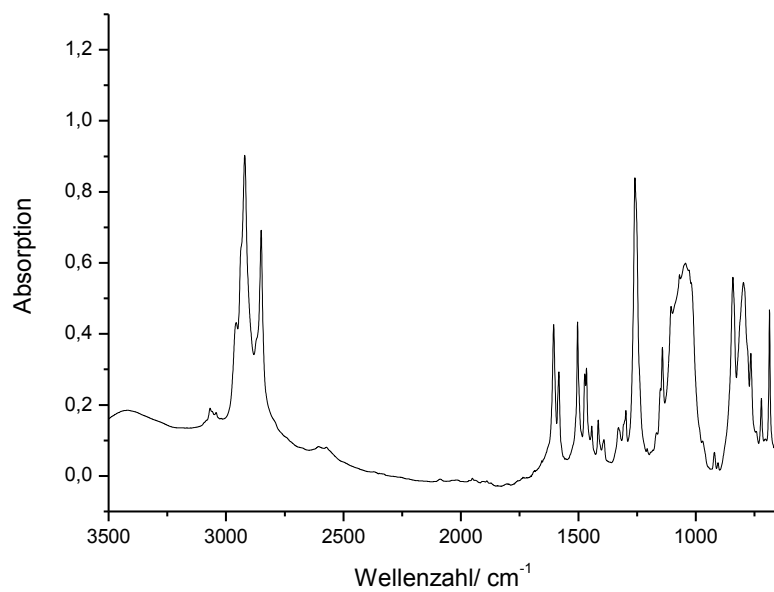


## 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-en-yloxy)phenyl)diazen

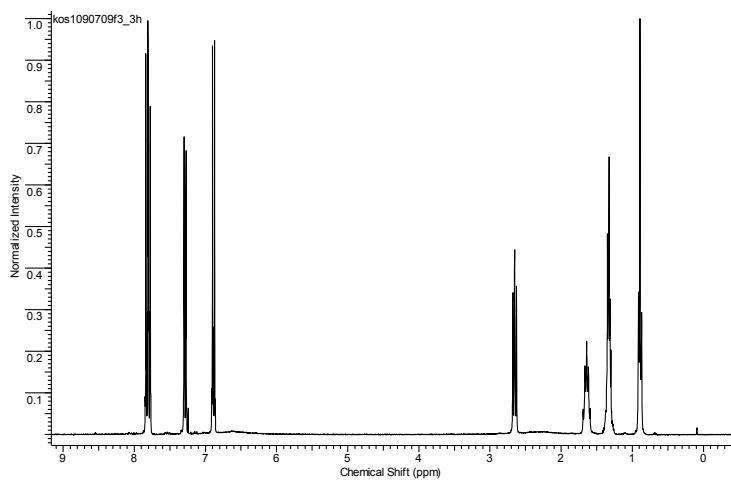




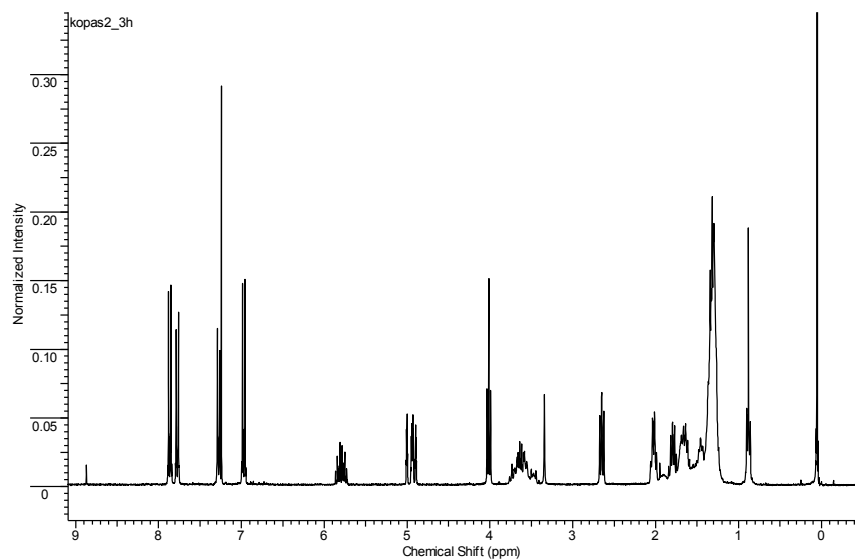
## 1-(4-(10-(Chlordimethylsilyl)undecyloxy)phenyl)-2-phenyldiazen

<sup>1</sup>H-NMR

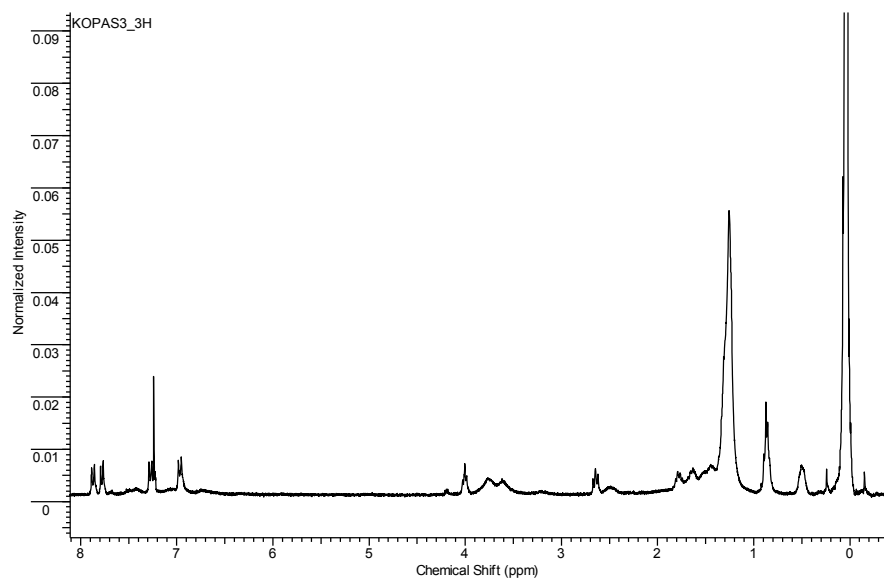
## 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol



## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4'-pentylphenyl)diazen

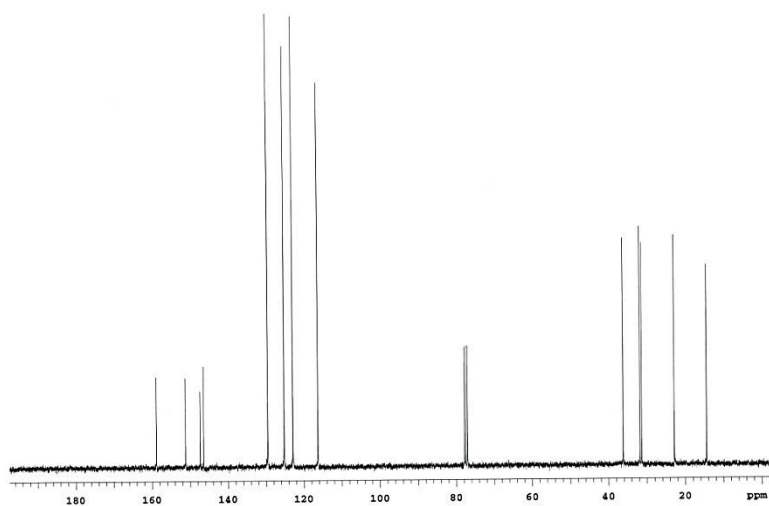


## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen

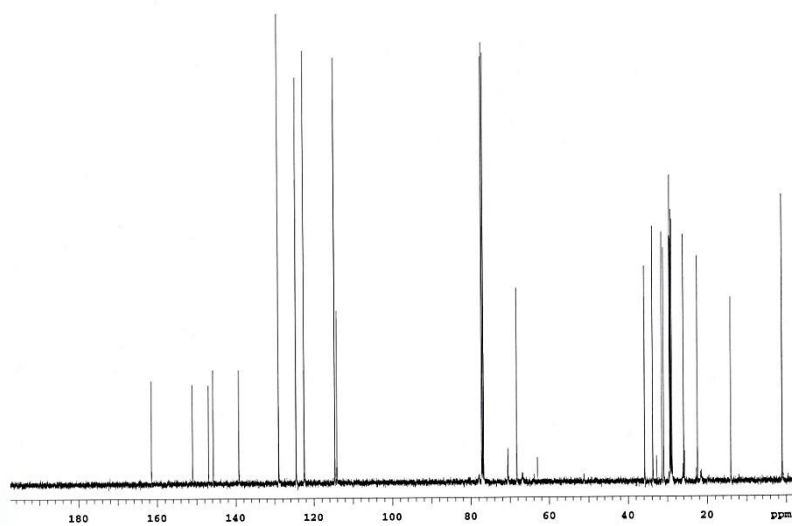


$^{13}\text{C}$ -NMR

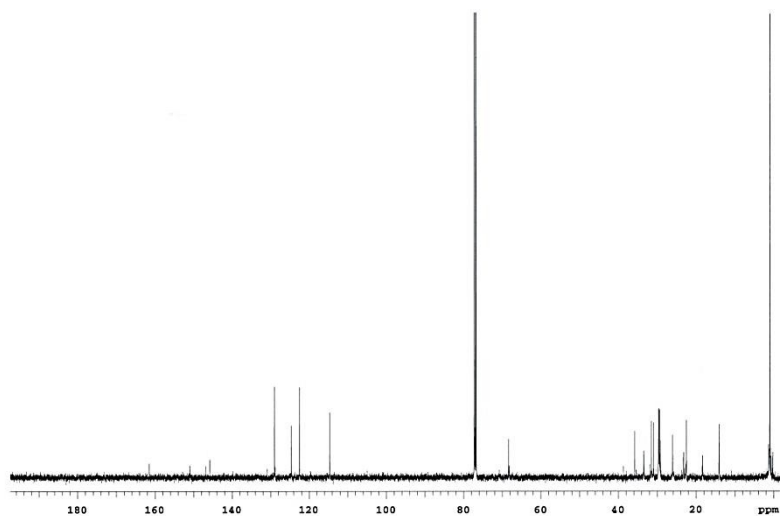
## 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol



## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazene

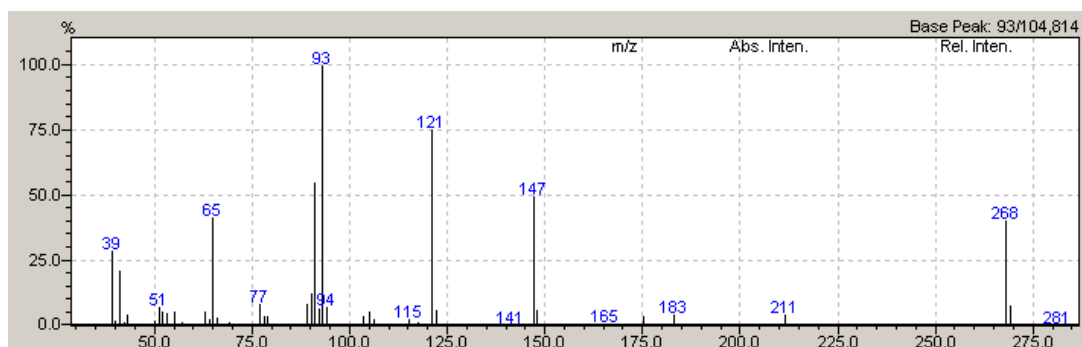
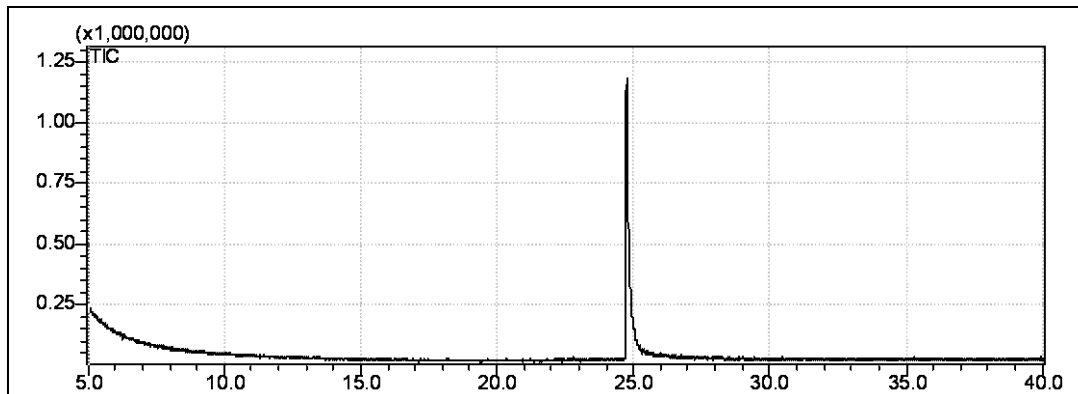


## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen

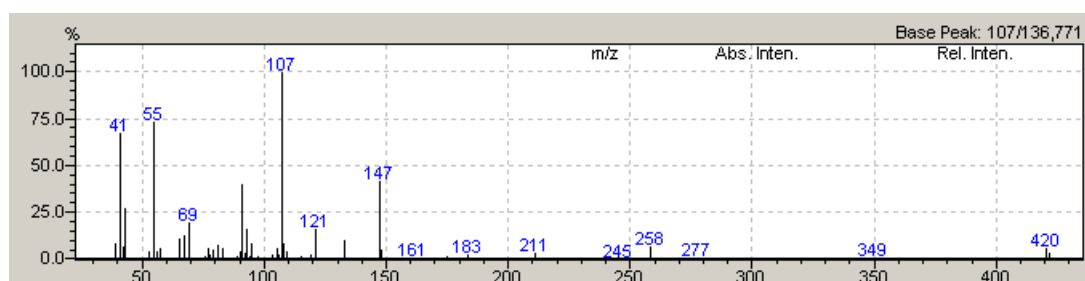
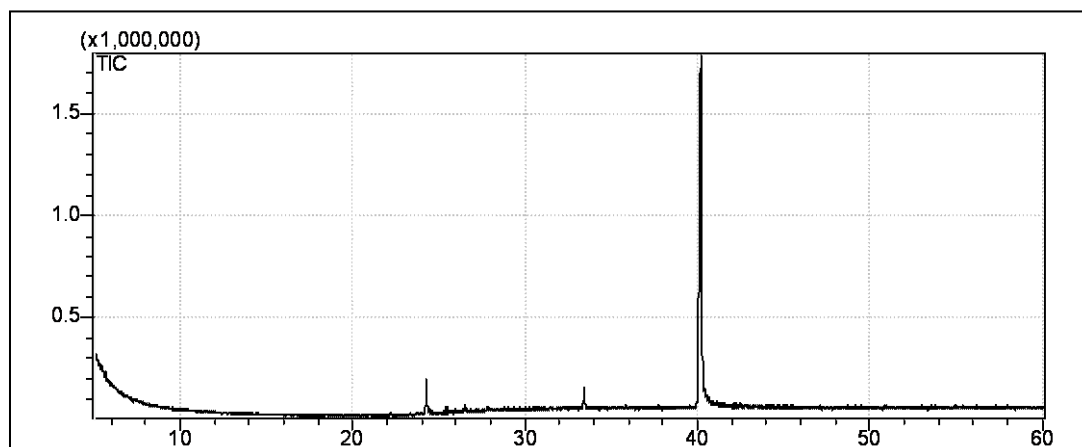


## GC-MS

## 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol

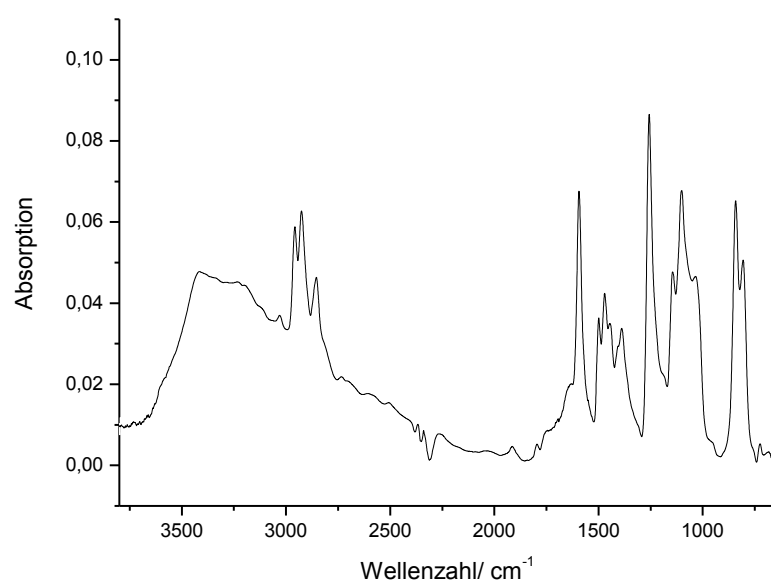


## 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-enyloxy)phenyl)diazen

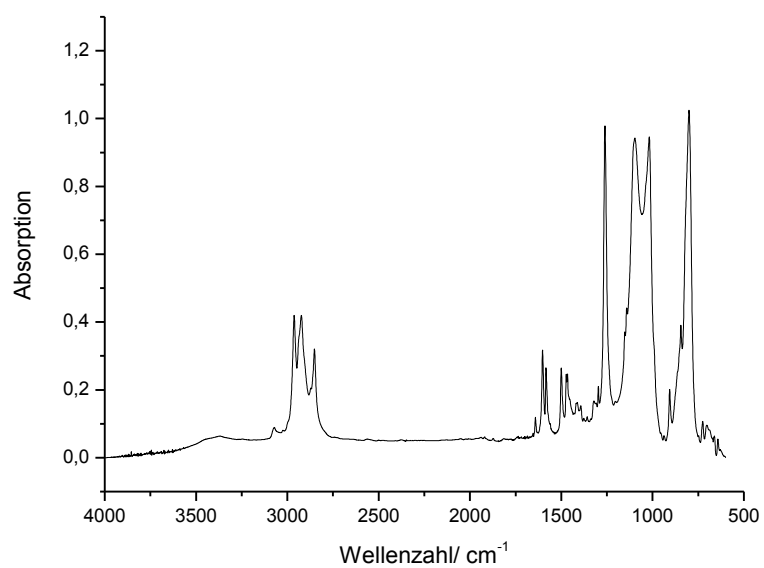


## IR

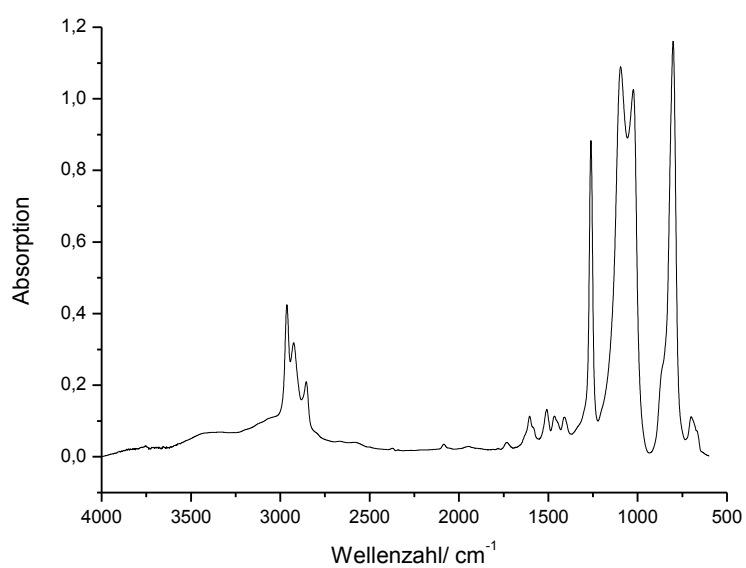
## 4-((4-Pentylphenyl)diazenyl)phenol



## 1-Phenyl-2-(4-(undec-10-enyloxy)phenyl)diazen

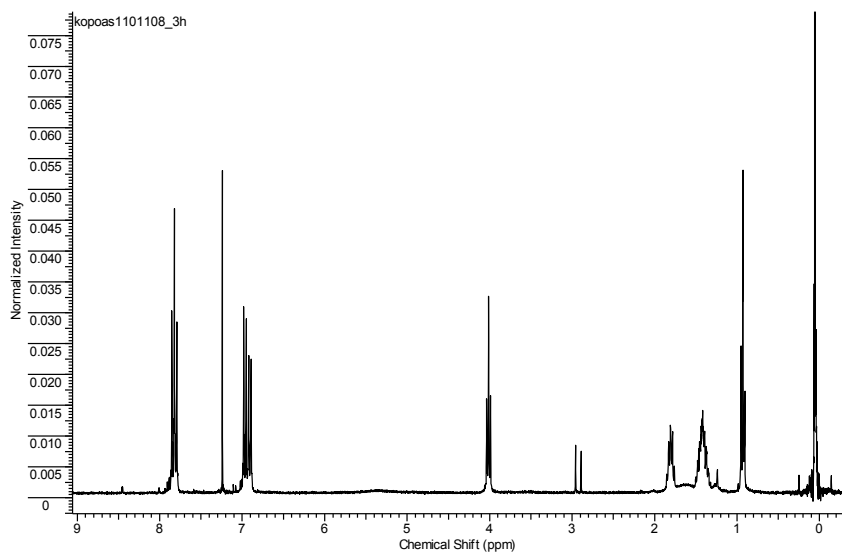


## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentylphenyl)diazen

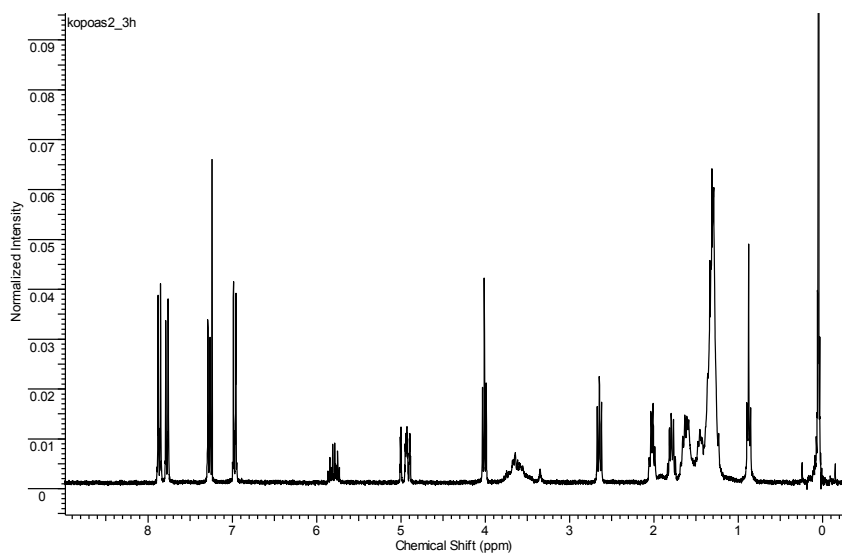


**$^1\text{H-NMR}$** 

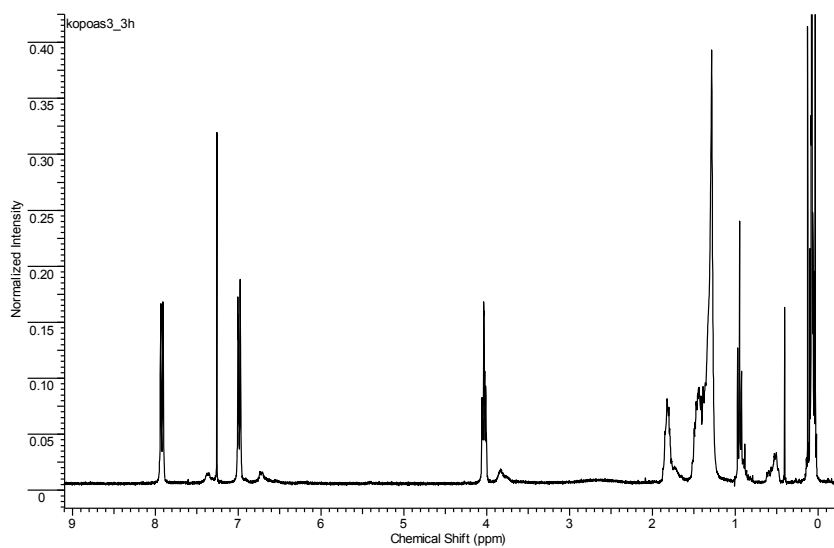
## 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol



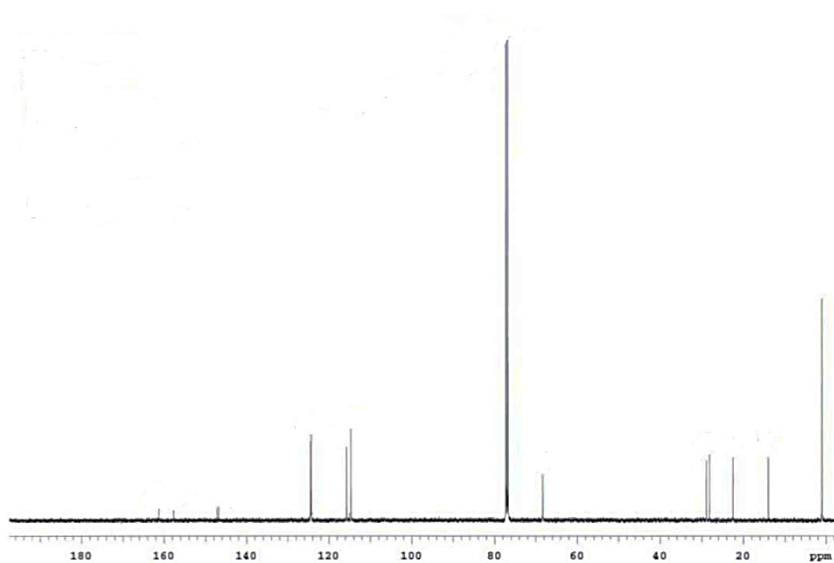
## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen



## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen

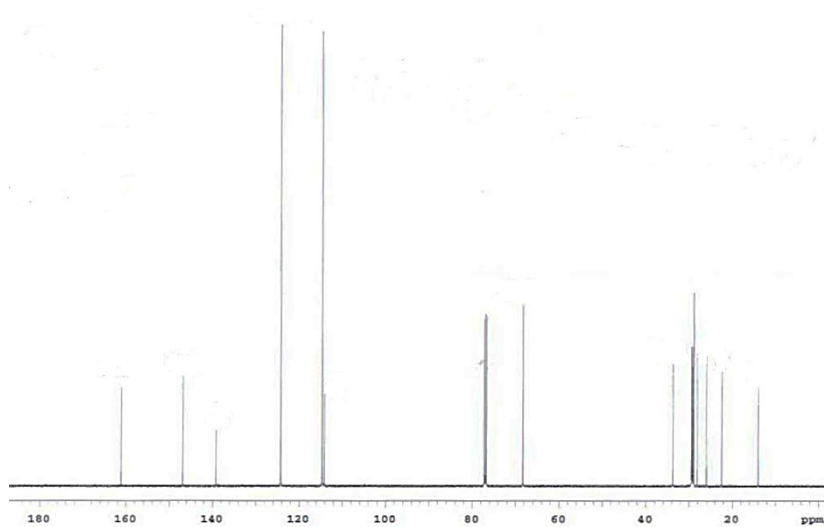
<sup>13</sup>C-NMR

## 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol

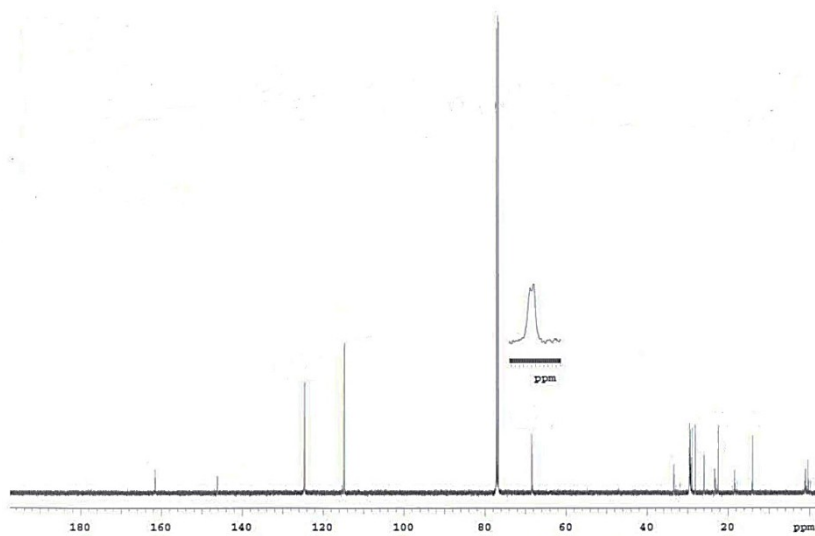




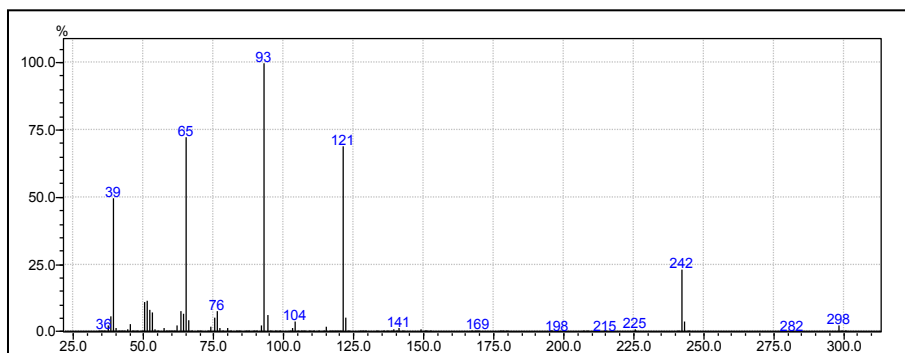
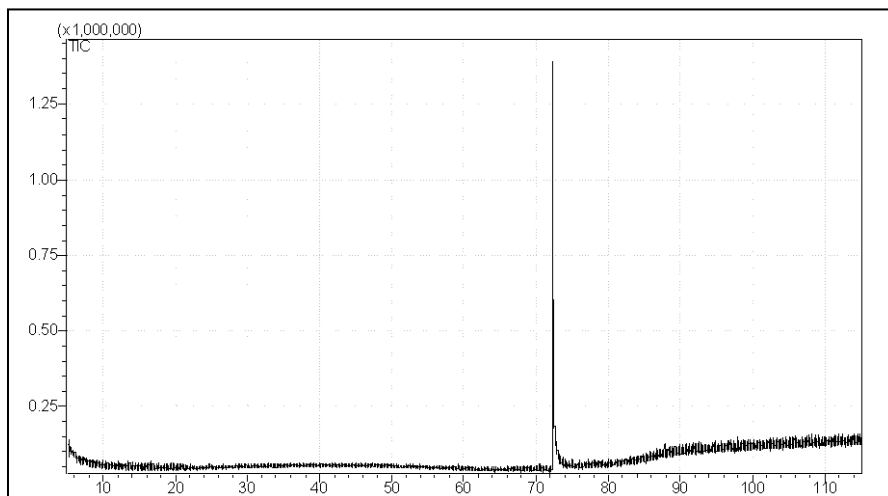
## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen



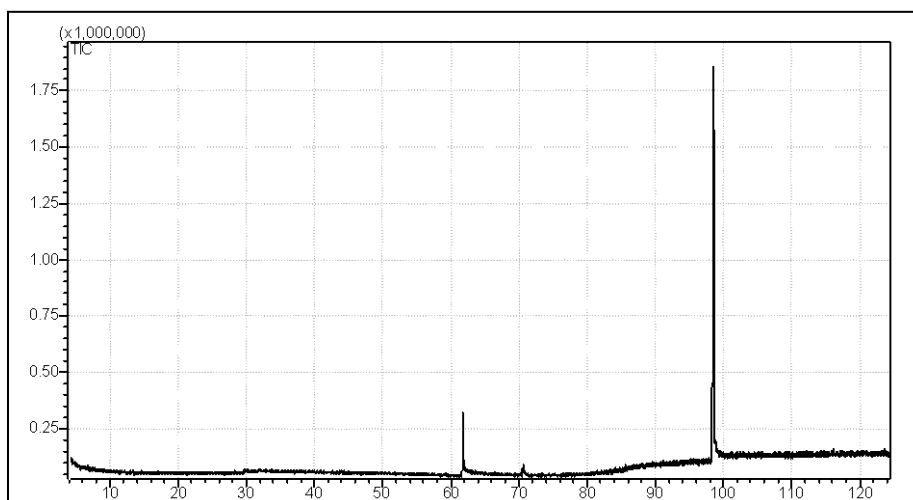
## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlorodimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen

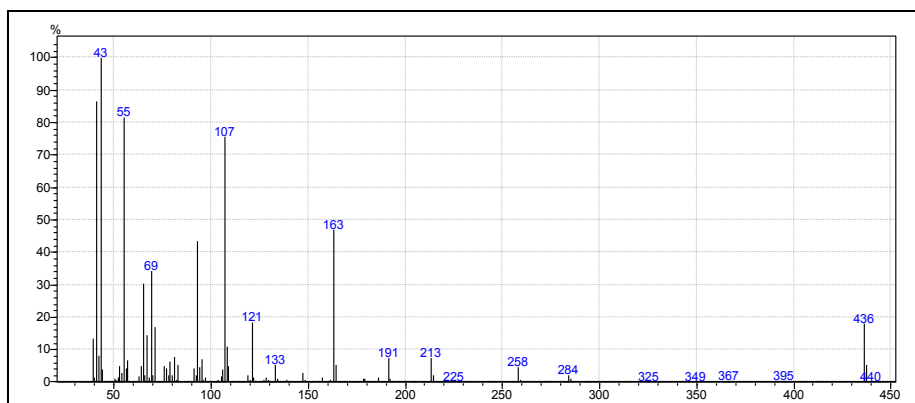


## 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol

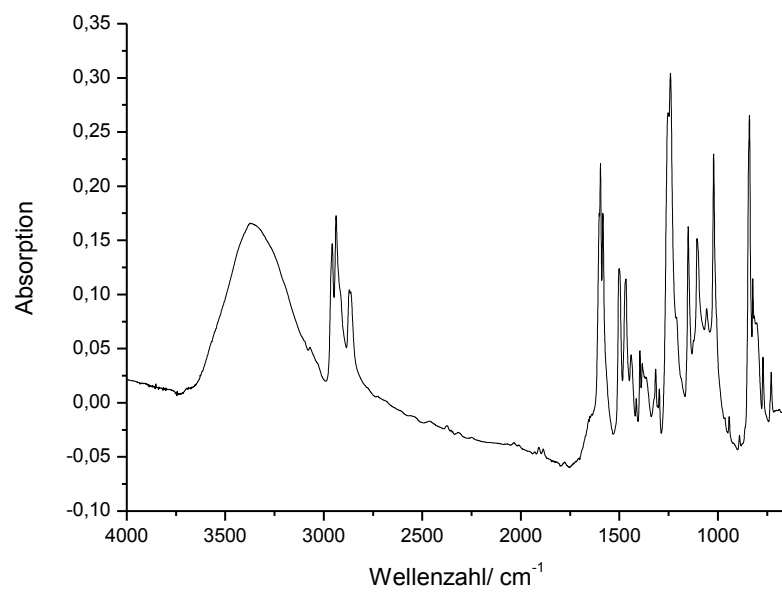


## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen

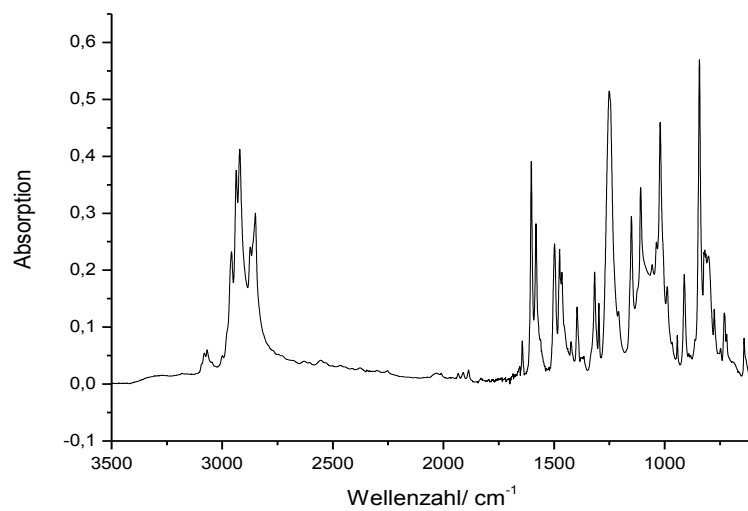




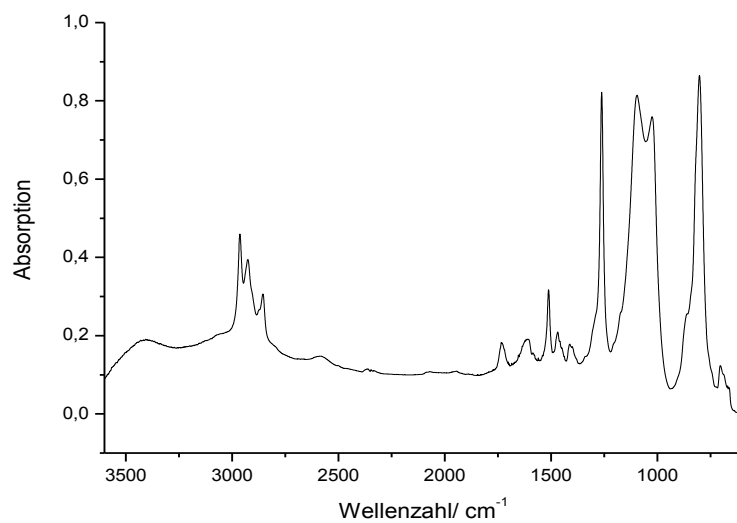
#### 4-((4-Pentyloxyphenyl)diazenyl)phenol



## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen

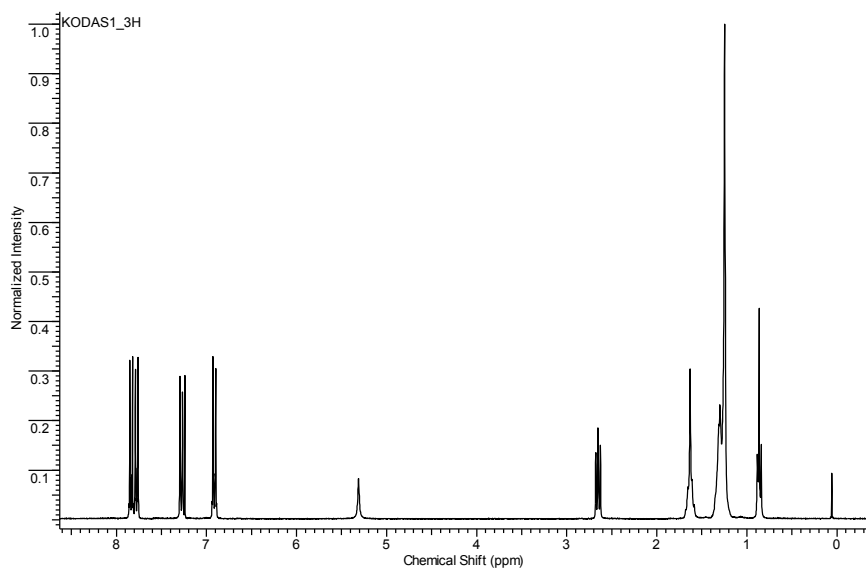


## 1-(4-(Undecyloxy-10-(chlordimethylsilyl)phenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)diazen

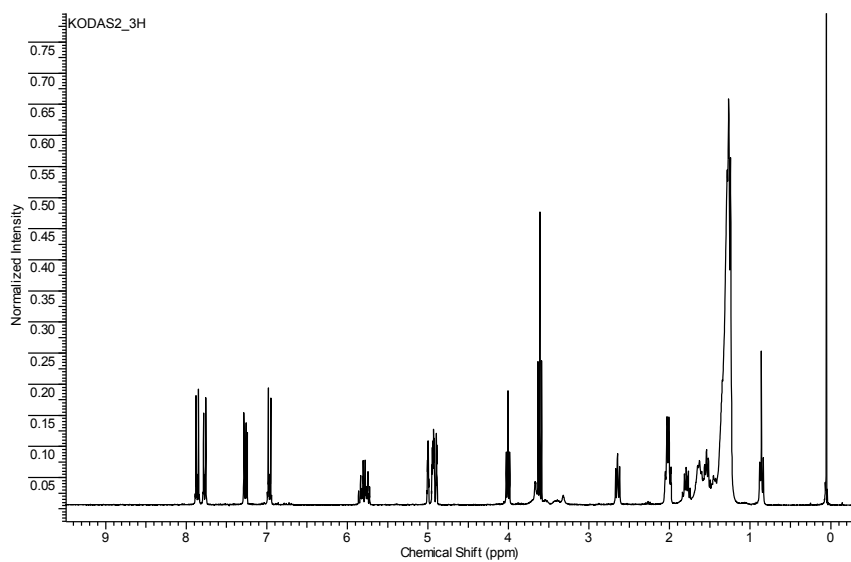


**$^1\text{H-NMR}$** 

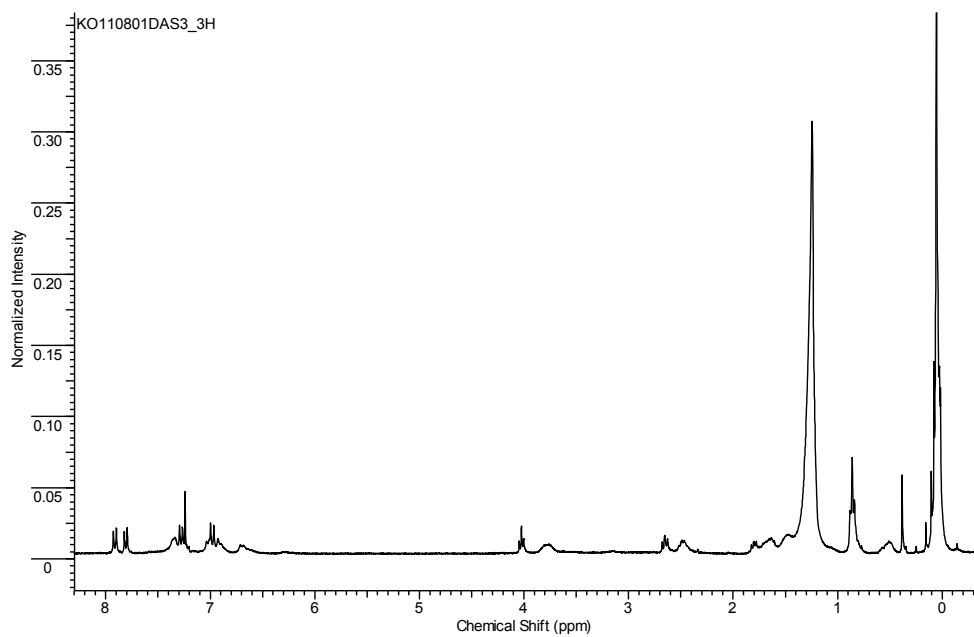
## 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol



## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen

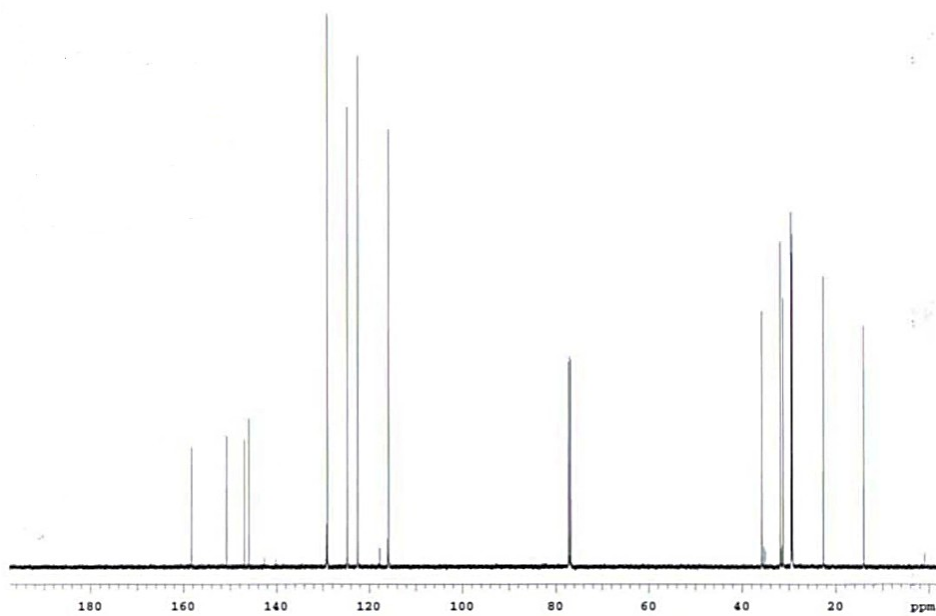


(4-(4'-Decyl)phenylazo-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyloxy)benzol)

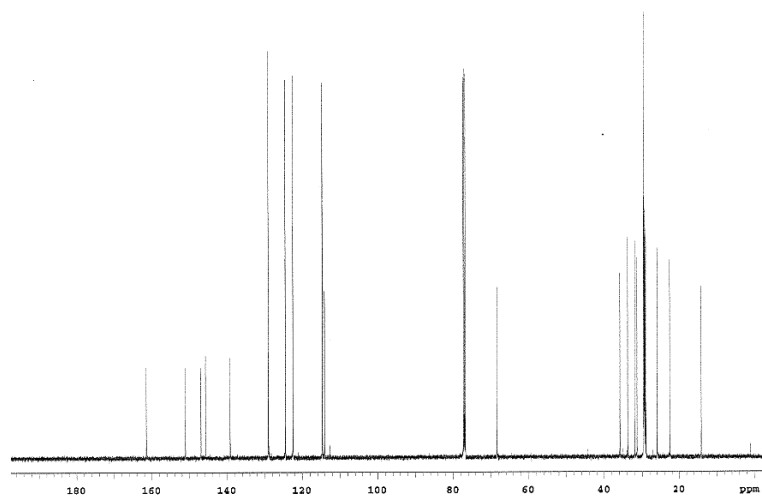


<sup>13</sup>C-NMR

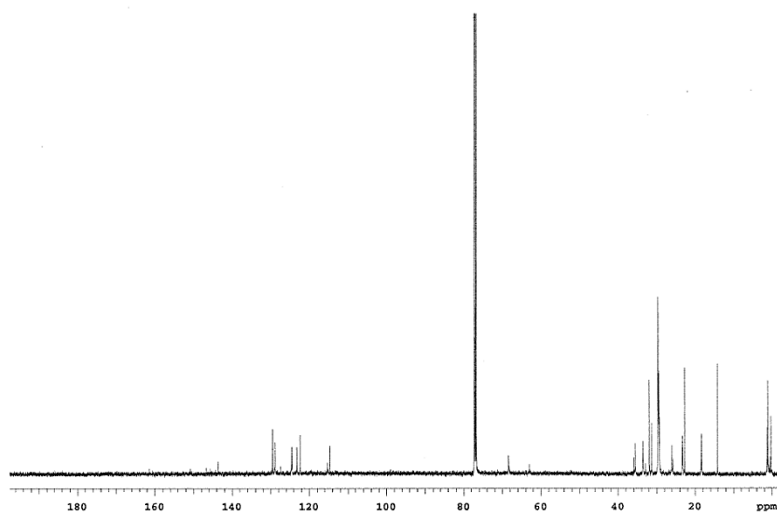
4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol



## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen

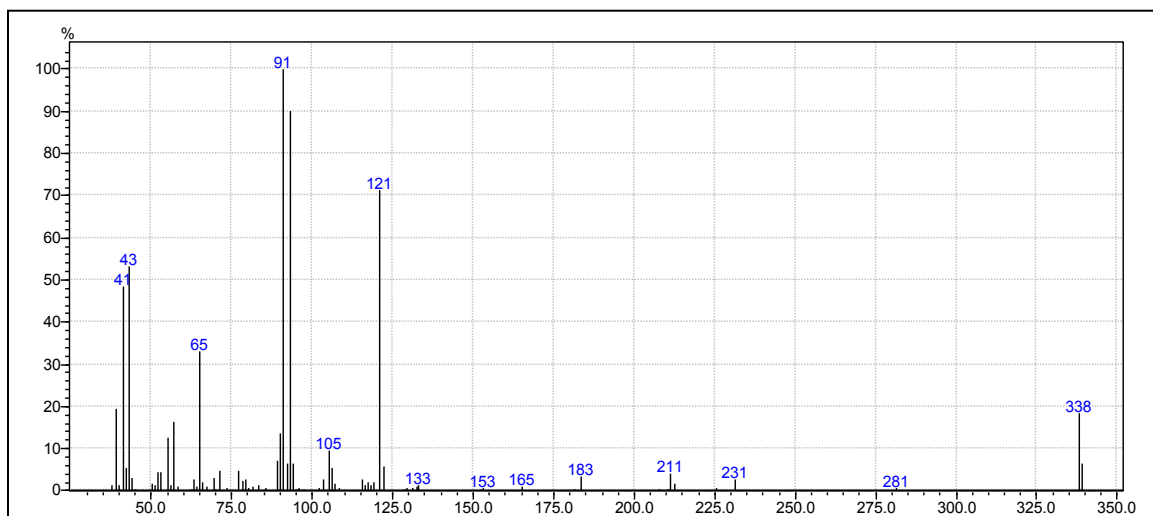
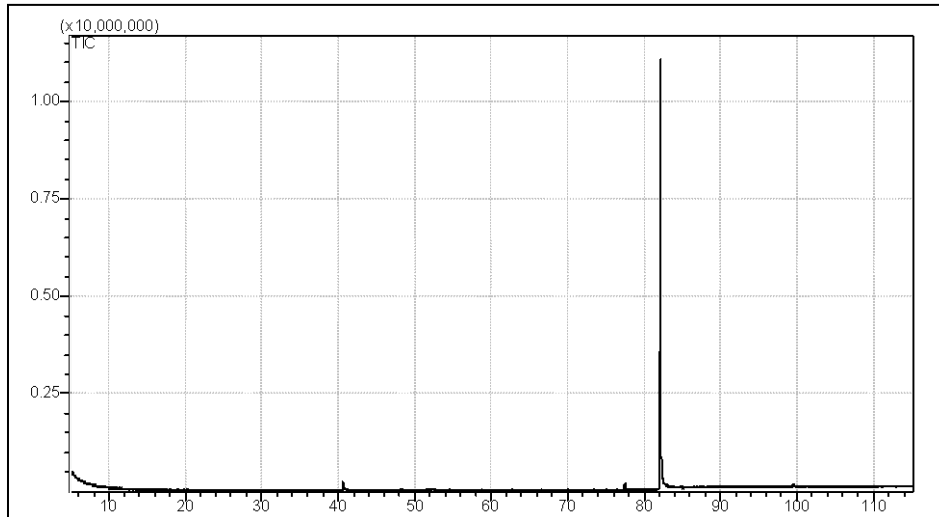


## (4-(4'-Decyl)phenylazo)-(4'-(11-dimethylchlorsilanyl)-undecenyl)benzol



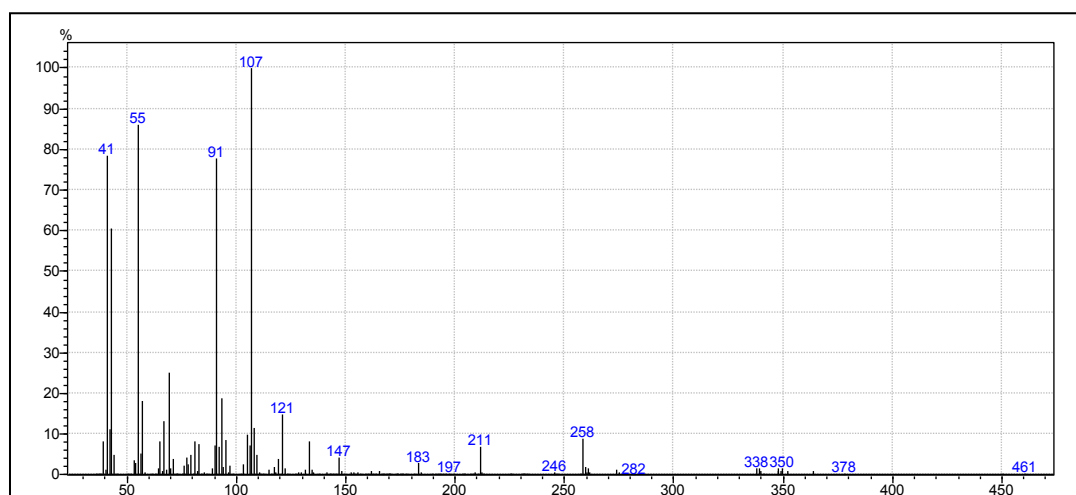
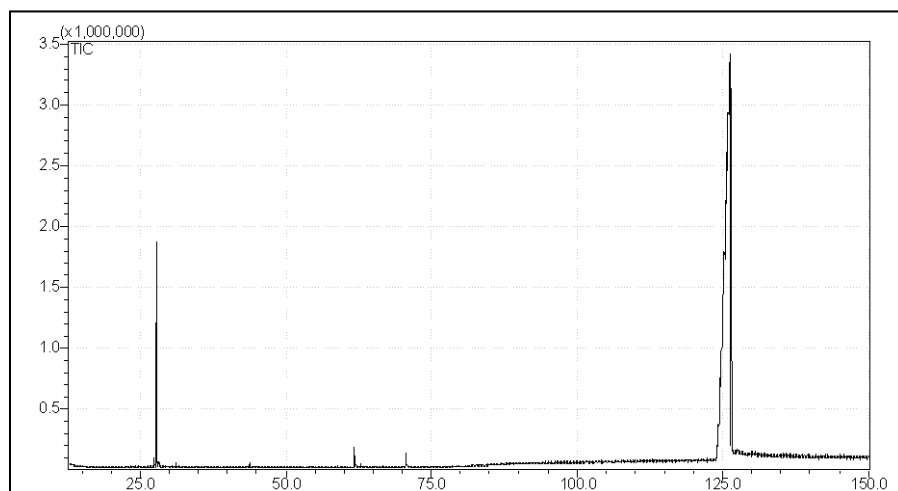
## GC-MS

## 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol



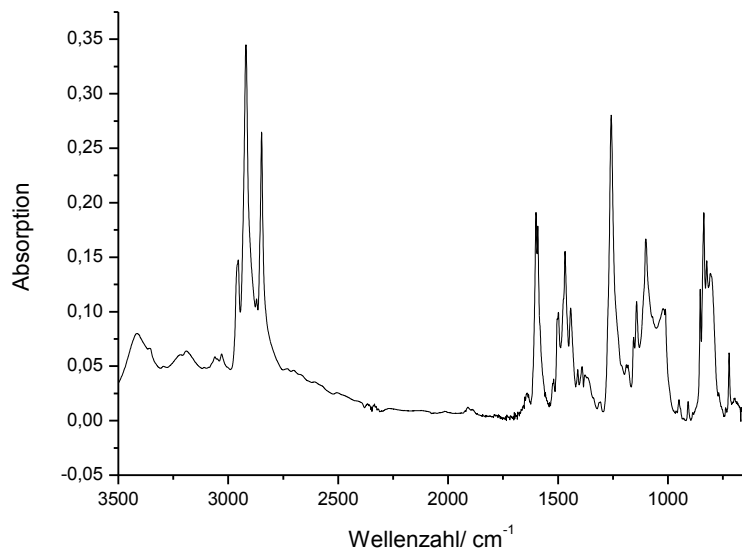


## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen

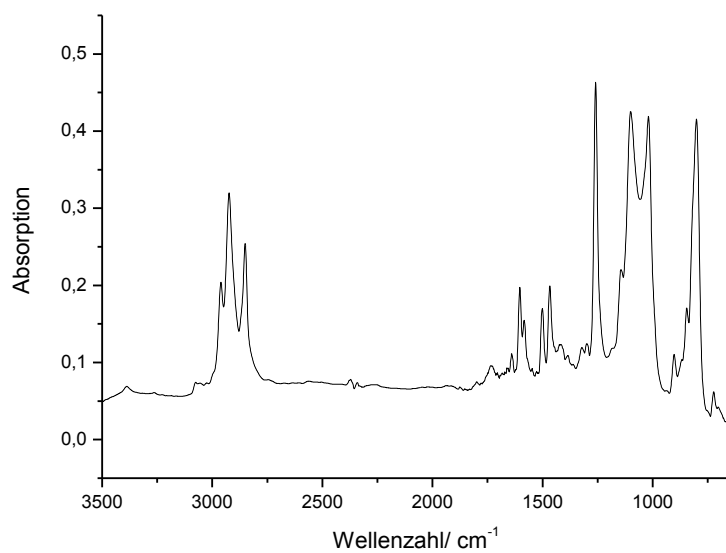


## IR

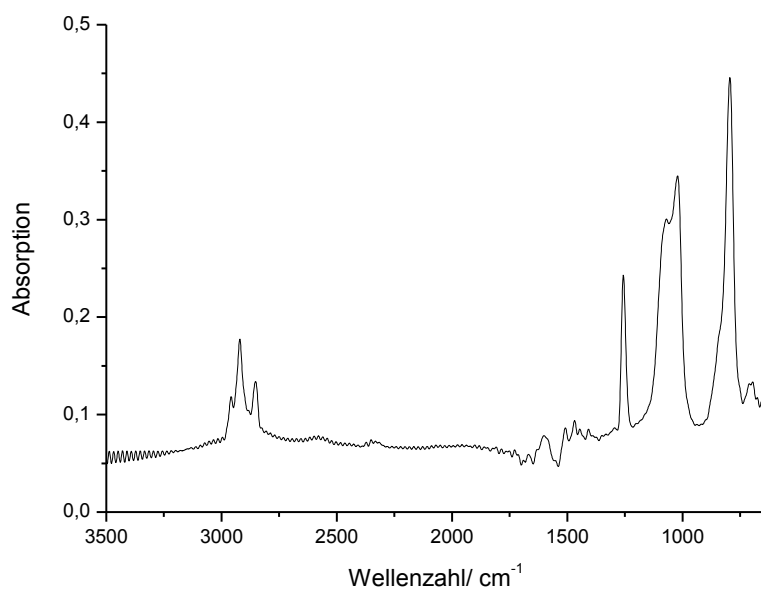
## 4-((4-Decylphenyl)diazenyl)phenol



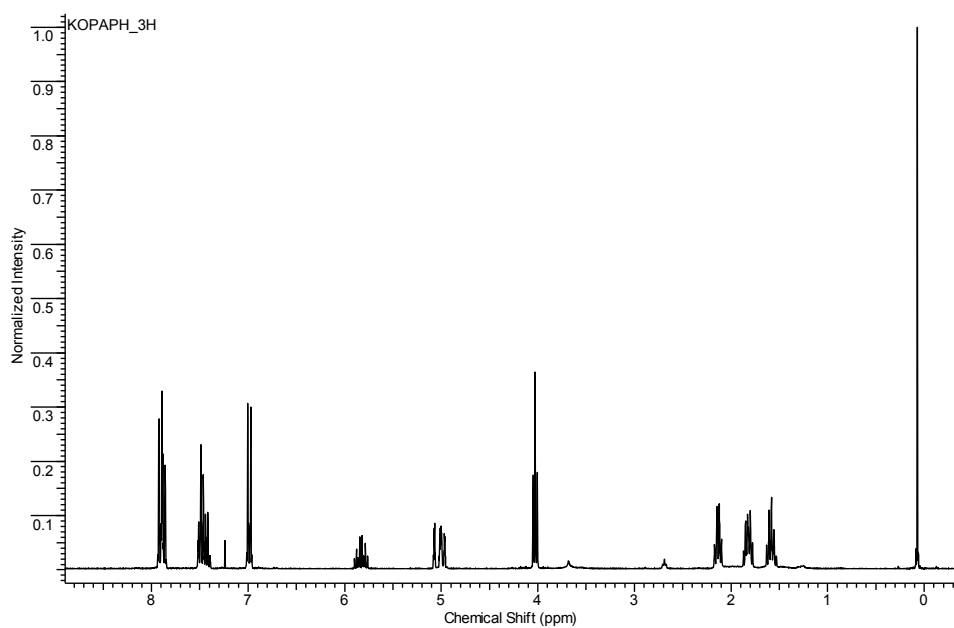
## 1-(4-(Undec-10-en-yloxy)phenyl)-2-(4-decylphenyl)diazen



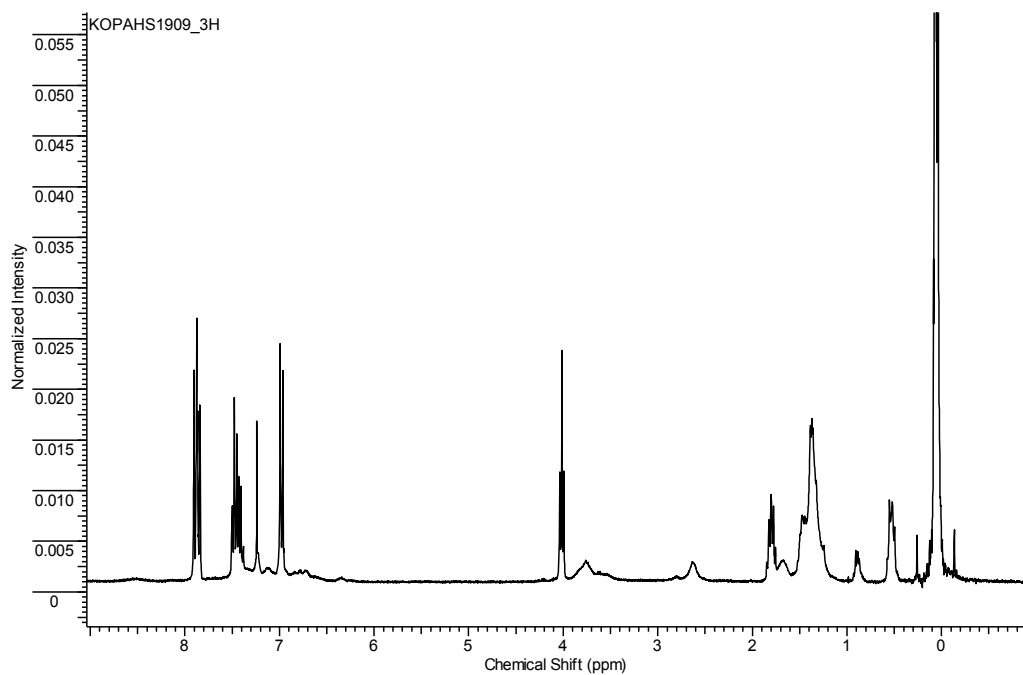
(4-(4'-Decyl)phenylazo)-(4'-(11-dimethylchlorosilanyl)-undecenyl)oxy)benzol



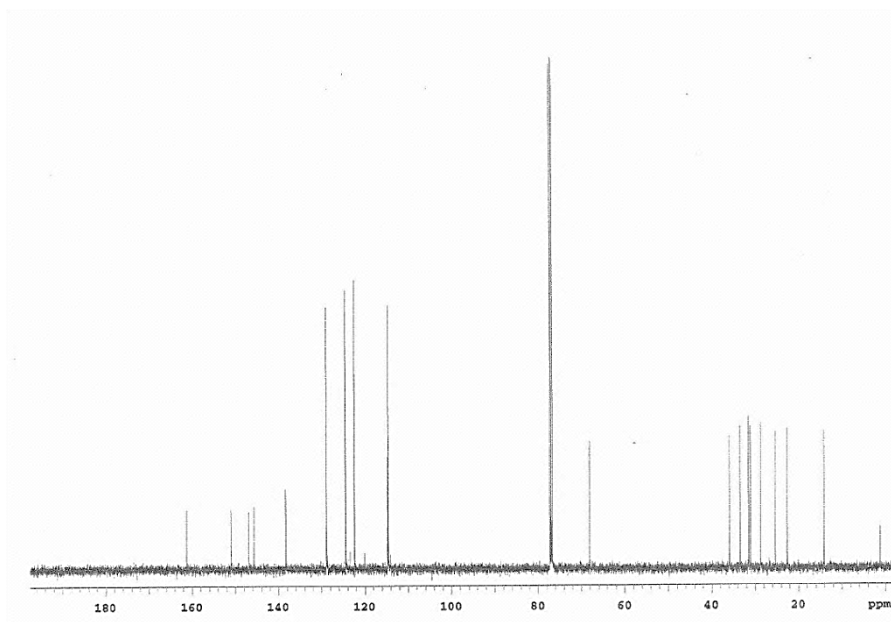
1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



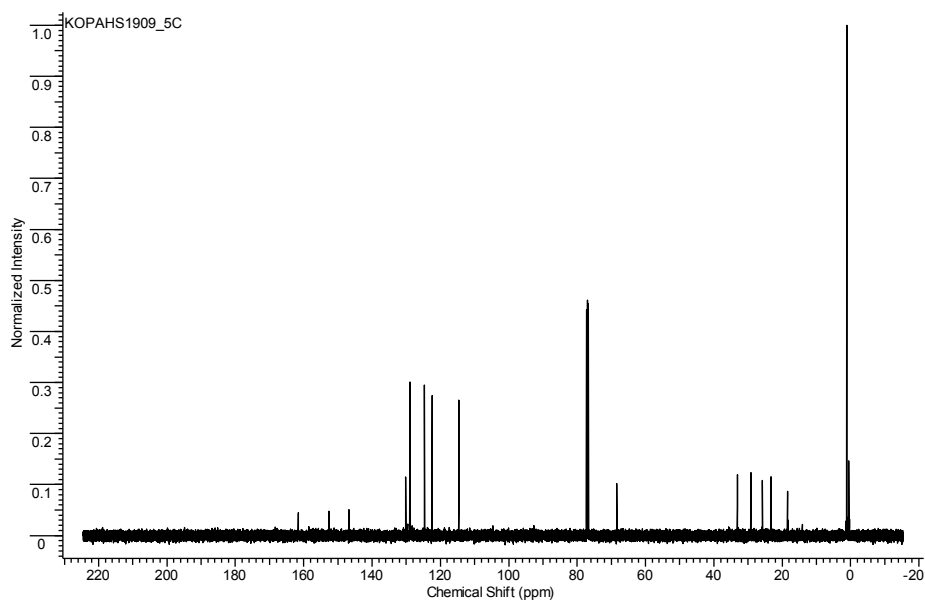
## 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen

 $^{13}\text{C-NMR}$ 

## 1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen

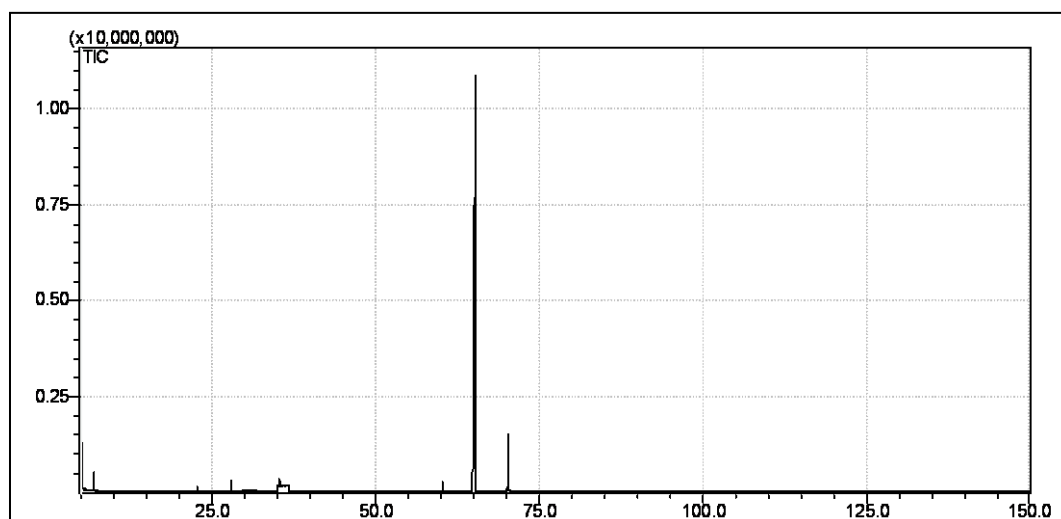


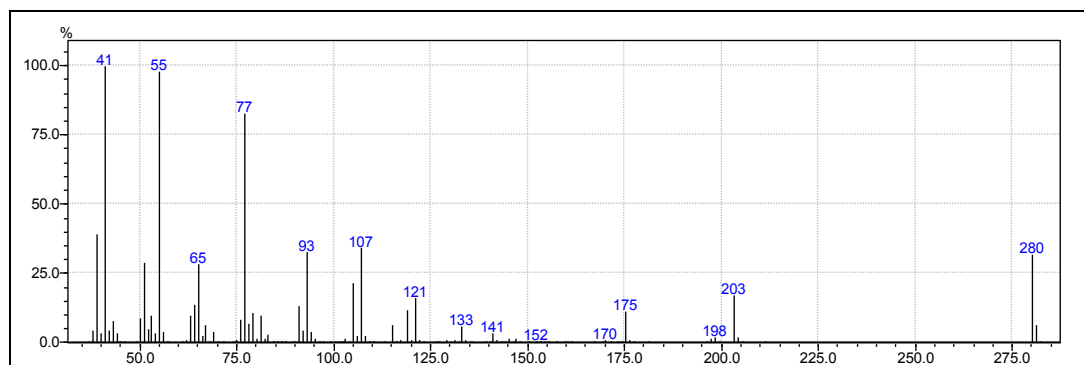
## 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen



## GC-MS

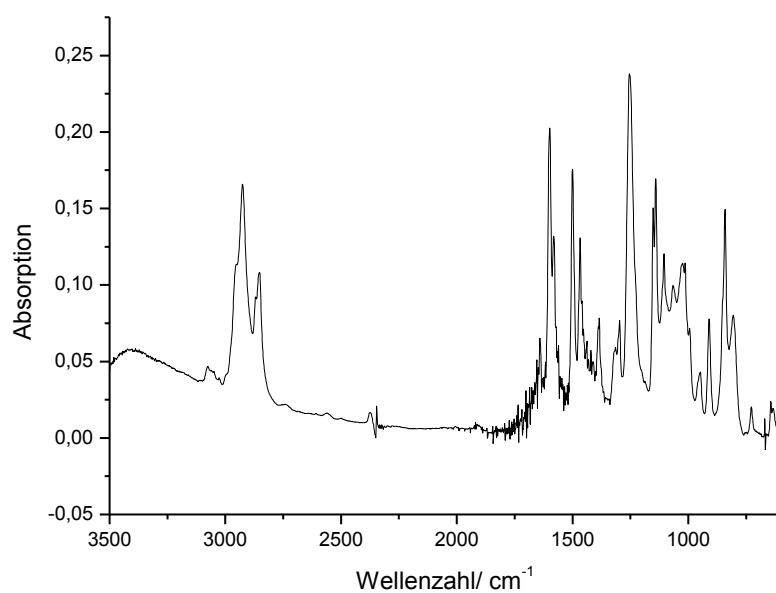
## 1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



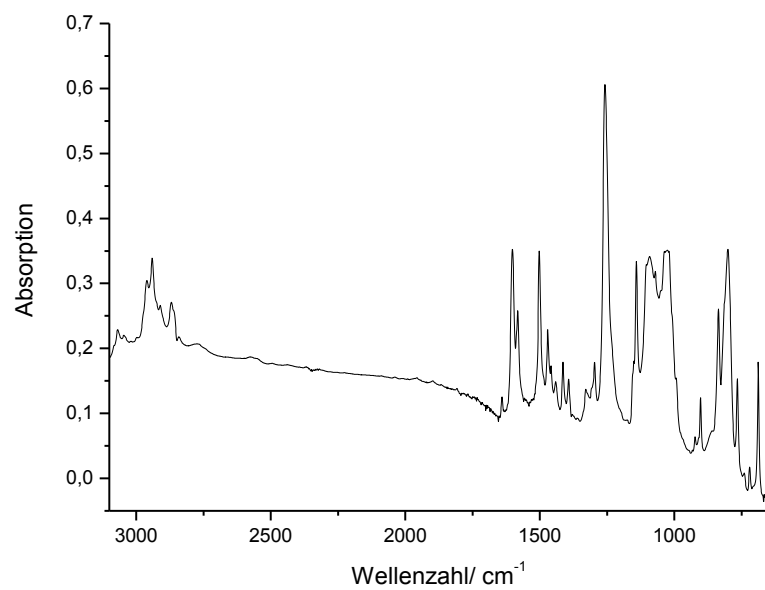


## IR

### 1-(4-(Hex-5-en-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen



## 1-(4-(6-(Chlordimethylsilyl)hexoxy)phenyl)-2-phenyldiazen



---

## Lebenslauf

**Stephanie Möller**

**Am Hohwege 1**

**44879 Bochum**

Geburtsdatum: **28. Februar 1978**

Geburtsort: **Dortmund**

Familienstand: **ledig**

Staatsangehörigkeit: **deutsch**

### **Schulbildung**

1984 - 1988	Grundschule in Bochum
1988 - 1997	Hildegardis-Gymnasium in Bochum
	Abschluss: allgemeine Hochschulreife

### **Universität**

ab 1997	Studium der Chemie (Diplom) an der Ruhr-Universität in Bochum
Oktober 2002	Diplomvorprüfung
Dezember 2005	Diplomhauptprüfung
Juni 2005 - Dez. 2005	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann in der Arbeitsgruppe Elektroanalytik und Sensorik (Lehrstuhl für Analytische Chemie) an der Ruhr-Universität in Bochum:

"Reagenzlose amperometrische Bi-Enzymsensoren und ihre Anwendung für on-line Fermentationskontrolle"

Nov. 2006 - April 2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Nachwuchsforschergruppe bei Dr. Christian Hoffmann am Institut für
------------------------	---



Bioprocess- und Analysenmesstechnik e.V. in Heilbad  
Heiligenstadt:

„Synthese und Untersuchung von Derivaten des Azobenzols mit Silananker zur Darstellung photoschaltbarer Oberflächen“

Publikationsliste

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden bereits teilweise in folgender Fachzeitschrift veröffentlicht:

Möller, S, Pliquet, U, Hoffmann, C.: *RCS Advances* **2012**, 2, 4792-4801

Poster:

2007: 12<sup>th</sup> International Conference on organized molecular films in Krakau (Polen)

2008: 14. Heiligenstädter Kolloquium in Heilbad Heiligenstadt

2009: 9<sup>th</sup> Eurotrode in Dublin (Irland)

2009: 6. Deutsches BioSensor Symposium in Freiburg

2010: 15. Heiligenstädter Kolloquium in Heilbad Heiligenstadt

Vorträge:

2011: 7. Deutsches BioSensor Symposium in Heilbad Heiligenstadt

## Danksagung

Ein ganz großes Dankeschön geht an alle, die mich unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

Prof. Dr. Diederichsen und Prof. Dr. Vana von der Universität Göttingen danke ich für Übernahme der Gutachten meiner Dissertation, sowie für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitsgruppen. Ohne deren konstruktiven Hilfestellungen und wertvollen Tipps wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission danke ich für Ihre Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. R. Machinek und seinen Mitarbeitern von der NMR-Abteilung danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und die kleinen Tipps am Rande.

Herrn Prof. Beckmann danke ich mich für die Möglichkeit der Durchführung meiner wissenschaftlichen Arbeiten am Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e. V. (Heiligenstadt).

Bei Herrn Dr. Hoffmann und den Mitgliedern der Nachwuchsforschergruppe am Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. bedanke ich mich für die Betreuung und die Unterstützung. Namentlich bedanke ich mich bei Dipl.-Chem. Xenia Vinzenz, Dipl.-Ing Kerstin Büchner, sowie Nadja Ehrhardt und Olga Artes für die zahlreichen Denkanstöße und für die labortechnische Hilfe. Mein besonderer Dank gilt Dr. Uwe Pliquet für die Hilfe bei den technischen Aufbauten und für die sehr konstruktiven Diskussionen. Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Dipl.-Ing. (BA) Holger Rothe danke ich für AFM-Aufnahmen inklusive der Auswertung der Messungen, sowie Dr. Brian Cahill und Dr. Thomas Weiss für ihre Hilfe bei den Kontaktwinkelmessungen und ihrer Diskussionsbereitschaft. Dr. Dieter Frense bin ich dankbar für die Durchführung der GC-MS-Messungen.

Herrn Thiesen und seinen Mitarbeitern der Firma Accurion GmbH gilt mein Dank für die Bereitstellung des Messgerätes zur Brewster-Winkel-Mikroskopie und für die Unterstützung bei der Durchführung und Interpretation der Messungen.

Wir danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung des Projektes OSOKA (16SV3537).

Mein besonderer Dank gilt Christian Pokall und meinen Eltern, sowie unseren Familien und Freunden ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.