Synthese von TiO₂-Nanopartikeln und Carbazol-Farbstoffderivaten für optische Anwendungen in anorganisch-organischen Hybridpolymeren

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

> vorgelegt von Jürgen Rettenmaier aus Ellwangen (Jagst)

> > Würzburg 2002

Eingereicht am: bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Kiefer
2. Gutachter:	Prof. Dr. Gerd Müller
der Dissertation	

Prüfer: Prof. Dr. Gerd Müller
 Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Kiefer
 der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:	
Doktorurkunde ausgehändigt am:	

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1995 bis Juli 1998 am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (FhG ISC) unter der Leitung von Prof. Dr. Gerd Müller angefertigt.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen eines vom BMBF geförderten Institutsverbundprojektes mit dem Titel "Farbstoff-dotierte anorganisch-organische Komposite als Pigmente für elektround photoaktive Anwendungen" durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Müller danke ich für die Möglichkeit, an diesem Projekt mitwirken zu dürfen sowie für die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. K.-H. Haas danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit in der Abteilung ORMOCERE anzusiedeln und zu unterstützen.

Herrn Dr. G. Schottner danke ich für die herausfordernde Themenstellung, seine wissenschaftliche Unterstützung und daß mir bei den beschrittenen Wegen stets freie Hand gelassen wurde. Besonders dankbar bin ich ihm für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Anwenderzentrums Beschichtungen, die zur Durchführung dieser Arbeit mit einem angenehmen Arbeitsklima und mit ihrer Unterstützung beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Ute.



Fraunhofer Institut Silicatforschung

Abstract

The aim of the presented thesis was to design photorefractive nanocomposites by combination of organic dyes with electron conducting inorganic nanoparticles or with hole conducting Carbazole derivatives incorporated in hybrid polymers.

Basic scientific results have been obtained in the following fields:

- TiO₂ Nanoparticles working as inorganic semiconductors by electron transfer
- Carbazole derivatives working as organic photoconductors operating through hole mobility
- Metal complex chromophores working as photosensitizers
- Chromophores with a second order non-linear optical effect
- Structure and composition of hybrid materials
- Photoconductivity
- Optical nonlinearity

Below, a short summary on the results obtained in each of the fields mentioned is given.

• TiO₂ Nanoparticles as inorganic semiconductors

High charge carrier mobility in the range of $\mu = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ is a typical characteristics of inorganic semiconductors based on crystalline titanium dioxide. Nanocrystalline TiO₂ particles were synthesized by hydrolysis and condensation of titanium alkoxides in alcoholic solution. The influence of the synthetic parameters reaction time, temperature, concentration, type and amount of mineralizer and alkoxide used on particle size, crystallinity and crystal modification was thoroughly investigated and quantified. Additionally, TiO₂ nanoparticles, exhibiting a particle size of d < 20 nm, which is prerequisite for small light scattering respectively high translucence, have been incorporated into hybrid materials. Time-of-flight (TOF) measurements demonstrated sufficient photoelectric conductivity in order to reach photorefractivity. However, the demand for a system to show a detectable photo-refractive effect was not achieved using nanoparticle containing systems: incident laser beams were scattered in two-beam coupling experiments (2BC) more than 1 % by such materials.

Hybrid systems have proved to be a promising alternative to the conventional organic polymers, with their known disadvantages of low orientational enhancement and stability to high temperatures, or to the purely inorganic systems, respectively. Hence, further experimental efforts were focused on hybrid photorefractive materials containing organic parts, in particular carbazole derivatives.

• Carbazole derivatives as organic semiconductors

Polymers containing carbazole structural units with charge carrier mobility of $\mu = 10^{-6}$ cm²V⁻¹s⁻¹ exhibit suitable hole transport. In this work, various organic photoconductors were obtained from silyl and methacryl functional carbazole derivatives and copolymerized with organosilane monomers for the first time.

In order to reduce the number of necessary components of photorefractive materials and to avoid known problems such as phase separation and inhomogeneity, the electro-optic characteristics of Azo dyes and the photoconductive characteristics of carbazoles were unified in a single monomer molecule. This was realized by coupling of the carbazole derivative 2'-Hydroxyethyl-9-carbazole with varying aminobenzene derivatives, which resulted in azo dye formation, followed by functionalization to a methacrylate or silyl monomer.

The same coupling reaction was also performed with 9-Vinylcarbazole – the monomer of the photoconductive Polyvinylcarbazole, which is intensively examined since 20 years – and the aromatic amine 2-Methyl-4-nitroanilie. Thereby, the Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) was obtained for the first time upon thermal elimination of ethyne. This molecule represents the simplest bifunctional compound on the basis of carbazole units. It combines electro-optic and photoconductive properties and has yet been described inaccessible in the literature.

Photosensitizers

Both, synthesis and first time FT-Raman spectroscopic characterization of the known metal complex sensitizer $Ru(dcbpy)_2(SCN)_2$ were successful. The understanding of photo-physical relations was expanded by the investigation of the photochemical characteristics of C343 – which belongs to the group of Coumarine dyes.

NLO chromophores

Besides the conventional functionalization of the chromophore N,N-(2'-Hydroxyethyl-, Ethyl-Aminophenyl-azo-(4''-nitrobenzene) (DR1 = DisperseRed 1) with a methacrylate or triethoxysilyl group, structure-analogous dyes in polymer analogous azo couplings were synthesized.

An epoxide polymer containing an NLO-chromophore in the side chain was synthesized and investigated on the basis of 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzene) (DO3 = DisperseOrange 3) and Araldit GY260[®] (a technical product of Bisphenol-A-diglycidylether). The impurities of the educt Diglycidylether were identified. And the composition of the monomer mixture was characterized – resulting from the ring opening reaction of the amine onto the epoxide.

• Hybrid polymers

The goal of the investigations by means of size exclusion chromatography was to determine the influence of the synthetic conditions on polymer composition and structure. Knowledge about polymeric structure enabled an increase of the opto-electronic $\chi^{(2)}$ coefficients as well as the orientation stability of uniaxially oriented NLO chromophores. As a "model substance" a hybrid polymer that was received as a highly viscous solution by polycondensation of the monomers BPADA and MPMDM (synthesized by a Michael addition between ethoxylated Bisphenol-A-diacrylate and 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilane) was used. Comprehensive investigations by means of size exclusion chromatography were performed with the monomer BPADA/MPMDM and the polymeric precursor DDDM/MPTM. The latter one was synthesized from ω -Dodecandioldimethacrylate and 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilane as a precursor of an aliphatic hybrid polymer for the comparison of the results obtained with the aromatic BPADA/MPTM system. The results demonstrated that monomers of hybrid polymers are not homogeneous on a molecular level, but are mixtures of Mono-, Di- and Tri-adducts of the Michael reaction. ¹H- and ¹³C-NMR investigations proved the Markownikow addition product is formed, when the Michael reaction is carried out ionically in ethanolic potassium hydroxide solution.

Photoconductivity

The photo-physical characteristics of hybrid components on the basis of TiO₂ nanocrystallites sensitized with Ru(dcbpy)₂(SCN)₂ or based on carbazole containing polymers sensitized with C60 have been extensively studied. Measurements employing time-of-flight technique demonstrated a high anisotropic conductivity resistance of 10⁴ in the diode currents. However, calculated charge carrier mobility's were in the range of 10⁻³ to 10⁻⁸ cm²V⁻¹s⁻¹, very low when compared to literature data of $\mu = 4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for crystalline TiO₂. Furthermore, the quantum yields of charge carriers in the photo-conductivity spectra strongly depended on the strength of the applied electric field. But in contradiction to organic polymers, the photoconductivity of which only lasts up to some 100 V, voltages not less than 800 V could be applied to hybrid polymeric films without loss of photo-conductivity. Maximum photocurrents of I_{max} = 2 · 10⁻⁸ A and quantum yields of $\phi = 0.3 \%$ [e⁻/ γ] were obtained.

The results confirm the model of photon induced electron transfer caused by stimulated dye molecules in the neighborhood of TiO_2 particles. In this model, subsequent electron transfer processes between negatively charged TiO2 nanoparticles or dye cations and the polymer matrix stabilize the exzitonic state.

Optical nonlinearity

Because of its good solubility and cocondensation reactivity, the silylated dye DisperseRed 1 (DR1Si) was chosen as the NLO-chromophore. The components Titaniumtetraethylate, 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilane and Tetramethoxysilane show good coating properties and high condensation tendency and were therefore selected to construct the surrounding hybrid matrix. After spin coating on ITO glass substrates (ITO = Indium-Tin-Oxide) and thermal post-crosslinking, the chromophore dipoles were oriented in the electric field of a corona poling at temperatures above the glass transition temperature (at approximately 80 °C). Applied field strengths of E = 50 V/µm resulted in very high opto-electronic coefficients of $\chi^{(2)} \approx 60$ pm/V. By increasing the field strength up to E = 185 V/µm – inaccessible for organic polymers – the Pockels coefficient reached the maximum of $\chi^{(2)} = 175$ pm/V. As the chromophores were linked to the backbone of the three dimensionally crosslinked hybrid polymers by covalent bonds, induced anisotropy of the dipoles shows only a very slow relaxation at room temperature.

Dielectric strength and thermal stability whilst applying strong electric fields, the strong orientation of the dipoles in connection with large opto-electronic $\chi^{(2)}$ coefficients, as well as the long-term stability of these effects emphasize the advantages of hybrid systems. By using the manufactured coatings, two additional advantages of hybrid materials compared to purely organic systems emerged: the high possible ratio of dyes incorporated covalently and the high optical translucence. As a result of large amorphous regions inside the hybrid matrix, the optical loss is low – this is in accordance to present know-how.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	11
	1.1 Aktuelle Entwicklungen bei der optischen Speicherung von Daten	11
	1.2 Nanopartikel dotierte Materialien	13
	1.2.1 Konzept I: Anorganische Photoleitung	13
	1.2.2 Konzept II: Organische Photoleitung	13
	1.2.3 Vergleich der beiden Konzepte I und II	14
2	Kenntnisstand	17
	2.1 Optisch nichtlineare Effekte	17
	2.1.1 Theorie der nichtlinearen Optik	17
	2.1.2 Phänomenologie optisch nichtlinearer Effekte	18
	2.1.3 Organische und anorganische NLO-Materialien	18
	2.1.4 Aufbau polymerer Systeme in der nichtlinearen Optik	19
	2.1.5 Hybride Polymere für die nichtlineare Optik 2. Ordnung	20
	2.2 Der photorefraktive Effekt	21
	2.2.1 Theorie des photorefraktiven Effekts	21
	2.2.2 Phänomenologie photorefraktiver Effekte	21
	2.2.3 Darstellungsmöglichkeiten und Einteilung photorefraktiver Materialien	22
	2.3 Der Sol-Gel Prozeß	24
	2.4 Hybride Polymere	24
	2.5 Carbazol und Carbazol-haltige Polymere	25
	2.6 Perkolationsschwelle und Photoleitung in Carbazol-haltigen Polymeren	26
	2.7 Synthesemethoden von Azofarbstoffen	28
3	ZIELSETZUNG	31
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
	4.1 Photoleitende anorganische Titandioxid-Partikel	33
	4.1.1 Übersicht	33
	4.1.2 Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse und Kondensation	34
	4.1.2.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxids	34
	4.1.2.2 Einfluß des verwendeten Alkoholats	34
	4.1.2.3 Ettekte der Komplexliganden	35
	4.1.2.4 EINTIUB der Reaktionsdauer 4.1.2.5 Einfluß der zugegebenen Wassermenge	30 27
	4.1.2.5 Elimitib del zagegebenen Wassermenge 4.1.3 Steuerung der Kristallinität	38
	4.1.3.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxids	38
	4.1.3.2 Einfluß des Mineralisators	38
	4.1.3.3 Einfluß der Reaktionsdauer	40
	4.1.3.4 Einfluß der Sintertemperatur	41
	4.1.3.5 Einfluß der Wassermenge	42
	4.1.5.0 Quantifizierung von Fi-Kamanspektren	44

4.1.3.7 Einfluß der Parameter Wassermenge und Sintertemperatur	44
4.1.4 Steuerung der Kristallitgröße	46
4 1 4 1 Finfluß des verwendeten Titanalkoxids	47
4.1.4.2 Einfluß der Konzentration der Edukte	47
4.1.4.3 Einfluß des Mineralisators	48
4144 Finfluß der Wassermenge	49
4 1 4 5 Finfluß der Synthesetemperatur nach der Hydrolyse	50
4 1 4 6 Finfluß der Synthesetemperatur während der Hydrolyse	51
4 1 4 7 Finfluß der Beaktionsdauer	51
1.1.4.7 Einfluß der Sintertemperatur	53
1.1.4.9 Einfluß von Mineralisator und Sintertemperatur	5/
A 1.5. Steuerung der Kristallmodifikation	55
A 1 5 1 Finfluß des verwendeten Titanalkovid/Alkohol-Systems	55
1.15.1 Einfluß des Mineralisators	56
1 1 5 3 Finfluß der Reaktionsdauer	57
4.1.5.5 Einfluß der Reaktionstemperatur	50
4.1.5.4 Elimobile Neakilonstemperatur 4.1.6 Synthesoroute TiO Nanonartikol onthaltondor Solo	55
4.1.0 Syntheseloute 10_2 -Nanopartikel detiorter bybrider Matrices	50
4.1.7 Untersuchung der elektrischen Figunschaften Nanonartikel beltiger Schichten	59
4.1.7 Ontersuchung der elektrischen Eigenschaften Nahopartikei-Haltiger Schichten	63
4.1.7.1 VOIDemerkung und Energieniveaudiagramm	03
4.1.7.2 Propenpraparation	64 C4
4.1.7.3 TIME-OT-Flight-Technik	64
4.1.7.4 Strom-Spannungs Kennlinien	67
4.1.7.5 Diodenkennlinien	68
4.1.7.6 Photoleitfahigkeiten	69
4.1.8 Schlußbemerkung	/1
4.1.9 Der Sensibilisator Ru"(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	/1
4.1.9.1 Synthese des Sensibilisators Ru"(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	/1
4.1.9.2 Charakterisierung des Sensibilisators Ru"(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	/2
4.1.9.3 Untersuchungen zur photochemischen Stabilität von Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	/6
4.1.10 Der Sensibilisator C343	76
4.1.10.1 Spektroskopische Charakterisierung des Sensibilisators C343	/6
4.2 Gelpermeationschromatographische Untersuchung anorganisch-organischer Polymere	78
4.2.1 Anfordarungan dar nichtlingeren Ontik en nolymore Matriymatorialion	79
4.2.1 Amolderungen der michtillearen Optik an polymere Mathanatenalien	70
4.2.2 Die Hybridpolymere DrADAMIERIDM und DRADAMIERIM 4.2.2.1 Synthese des PPADA/MIDM und PPADA/MIDM Harzes	70
4.2.2.1 Synthese des Dradavivirividivi- und Dradavivirinivi-ndizes	/0
4.2.2.2 C- unu E-NIVIN-spektroskopische Chalaktensierung	01
4.2.2.3 Ontersuchungen zur Hydrolyse und Kondensation	0Z
4.2.2.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten	82
4.2.2.5 Zeitliche verfolgung der Abhanme der Edukte	85
4.2.2.6 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	8/
4.2.2.7 Zeitliche Verfolgung einzelner Oligomere	88
4.2.2.8 Zeitliche Verfolgung des Polymolekularitätsindex	89
4.2.2.9 Berechnung der Sequenzlangenverteilung	91
4.2.2.10 Zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades	92
4.2.2.11 Vergleich aromatischer und aliphatischer Silane	94
4.2.3 GPC-Untersuchungen zum GMP_2I -Sol	97
4.3 Photoleitende organische Verbindungen	100
4 3 1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol	100
4.3.2 Poly(N-ethylcarbazolyl- methacrylat)	100
4321 Synthese von Mono- und Polymer	102
A 3 2 2 Charakterisierung des Monomers	102
1323 Charakterisiarung des Polymaran	103
/ 3 3 3'_(Ethyl_9_carbazolyl)propyl_(trietboyycilyl)uratbap	104
A 3 A Bestimmung der Ladungsträgormobilität	100
4.J.4 Destimining der Ladungstragennobilität	100

4.4 Photoleite	ende und NLO-aktive organische Verbindungen	109
441 Carb	pazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)	109
4.4.1.1	Vorbemerkung	109
4.4.1.2	Synthese eines bifunktionellen Azofarbstoffs	110
4.4.1.3	Charakterisierung der bifunktionellen Azofarbstoffe	111
4.4.1.4	Photoisomerisierung	115
4.4.2 Polv[9-vinvl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazoll	117
4.4.2.1	Azokupplung mit Polymeren	117
4422	Synthese über eine Azo-Kupplung	118
4 4 2 3	UV/Vis-Spektroskopie	118
4424	Gelpermeationschromatographische Charakterisierung	119
4.4.3 Polv	methyl- 9-propyl-4-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl–1 siloxan	121
4.4.3.1	Synthese und Charakterisierung von 9-Allylcarbazol	121
4 4 3 2	Der Hydrosilylierungskatalysator Co ₂ PtCl ₂	123
4.4.3.3	Die Hydrosilylierung	123
4,4,3,4	Untersuchung der Photoleitung	127
4435	Die Azo-Kupplung an Poly(methyl- 9-propylcarbazolyl-)siloxan	129
4.4.4 2'-H	vdroxvethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)	132
4441		132
4442	Gelpermeationschromatographische Charakterisierung	132
4443	Spektroskopische Charakterisierung	135
4444	Kupplung zum 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(benzen-4'-azo-n-nitrobenzen)	137
4.4.5 Polv[N-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)- methacrylat]	140
4.4.5.1	Synthese und Charakterisierung des Monomeren	140
4 4 5 2	Synthese und Charakterisierung des Polymeren	142
4.4.5.3	Vergleich von 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo-(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]	1 12
	methacrylat und -[3-azo-(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen) methacrylat]	144
4.4.5.4	Photorefraktiver Effekt in verwandten Polymersystemen	147
4.5 Elektro-o	ptisch aktive Verbindungen	148
1 1 1 Polv	(1'_azonhenyl_1''_nitrohenzen)_carhazolyl_	
[2 2.	-his(A'-(oxyorooy())phenyl-propan}-ester]-amin	1/18
ر <u>ح</u> 1 5 1 1	Synthese	1/18
4512	UV/Vis-spektroskonische Charakterisierung	149
4513	Gelpermeationschromatographische Charakterisierung	150
4514	1 H- und 13 C-NMR-spektroskopische Charakterisierung	154
4 5 2 Amir	nophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-oxypropyl-	151
trime	ethoxysilyl-2''-carbazolylester	154
4.5.2.1	Synthese	154
4522	Charakterisierung des EO-Silans (1. Synthesestufe)	155
4523	Charakterisierung des PR-Silans (2. Synthesesture)	157
4.5.2.4	Charakterisierung des polymeren PR-Silans	158
4.5.3 Disp	ersionsRot 1 und dessen Methacryl- und Silvl-Derivate	158
4.5.3.1	Synthese und ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung	
	der NI Q-Chromophore DR1Ma und DR1Si	158
4.5.3.2	UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung der DR1-Chromophore	159
4 5 3 3	Matrix-Abhängigkeit der Absorptionsspektren	160
4.5.3.4	Materialien für die optische Nichtlinearität 2. Ordnung	162
4.5.3.5	Bestimmung der optischen Nichtlinearität 2. Ordnung	163
4.5.3.6	Zeitabhängigkeit der optischen Nichtlinearität 2. Ordnung	166

6	Experimentalteil	175
	6.1 Allgemeines	175
	6.2 Synthese der Titandioxid-Sole	175
	6.3 Synthese der hybriden Polymere	176
	6.3.1 BPADA/MPMDM-System	176
	6.3.2 BPADA/MPTM-System	176
	6.3.3 DDDM/MPTM-System	176
	6.3.4 TGTi-, PGT- und DGT-Systeme	177
	6.4 Synthese der photoleitenden Verbindungen	177
	6.4.1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol	177
	6.4.2 2'-(9-Carbazolyl)ethyl-methacrylat	177
	6.4.3 Poly[N-ethylcarbazolyl-, methacrylat]	178
	6.4.4 3'-(Ethyl-9-carbazolyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan	179
	6.5 Synthese der photoleitenden und optisch nichtlinearen Verbindungen	180
	6.5.1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)	180
	6.5.2 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]methacrylat	181
	6.5.3 9-Allylcarbazol	182
	6.5.4 Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan	184
	6.5.5 Poly[methyl-, 9-propyl-3-(2'-methyl-4'nitrobenzen)carbazolyl-jsiloxan	185
	6.5.6 Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol]	185
	6.5.7 Cardazolyi-3-azo(2 -methyi-4 -hitrodenzen)	180
	6.6 Synthese der elektro-optisch aktiven Verbindungen	188
	6.6.1 N,N-(3-Triethoxysilylpropylurethanoethyl)-,Ethyl-aminobenzen-4-azo-4'-nitrobenzen	188
	6.6.2 N,N-(2-Methacryloxyethyl)-, ethyl-aminobenzen-4-azo-(4'-nitrobenzen)	188
	6.6.3 Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-(diethoxylato-bisphenol-A)-ester]-amid 6.6.4 Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-oxypropyl-	189
	triethoxysilyl-2''-carbazolylester	189
7	LITERATUR	191

Abkürzungsverzeichnis

асас	Acetylaceton
AN	1-Amino-4-azo(4'-nitrobenzen)
Araldit GY260 [®]	2,2-Bis[4'-(glycidyloxy)phenyl]propan
BAN	1-Aminophenyl-4-azophenyl-(4'-nitrobenzen)
BPADA	ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat,
ССС	Carbazol-9-carbonsäurechlorid
CIEtOH	2-Chlorethanol
CMA	9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)]-methacrylat
CMA	9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]-methacrylat
C-MNA	Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)
CT	Charge-Transfer Kompley
Dchny	2 2'-Bipyridyl-A A'-dicarbonsäure
	w Dodocandialmathacrulat
	50 mol-% DIVIDIVIO, 30 mol-% GLYIVIO, 20 mol-% molecular
	Dimethyldimethoxysian
DNPA	2,4-Dinitropheniyamin
DO3	DispersionsOrange3, I-Aminophenyi-4-azo(4'-hitrobenzen)
DP-Detektor	Differentialviskositats-Detektor
DPhDMO	Diphenyldimethoxysilan
DR1	DispersionsRot1, N,N-(2'-Hydroxyethyl-, Ethyl-Aminophenyl-4-azo-(4''-nitrobenzen)
DR1Ma	N,N-(2'-Methacryloylethyl-, Ethyl)-Aminophenyl-4-azo-(4''-nitrobenzen)
DR1Si	N,N-(TriethoxysilyI-3'-propylethyI-, Ethyl)-Aminophenyl-4-azo-(4''-nitrobenzen)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECSi	3'-(Ethyl-9-carbazoyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic Generation
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarot-Spekroskopie
FT-Ra	Fourier-transformierte Raman-Spekroskopie
GLYMO	3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan
GMP ₂ T-Matrix	40 mol-% G LYMO, 20 mol-% M EMO, 20 mol-% DPh DMO, 20 mol-% T MOS
GPC	Gelpermeationschromatografie
HEC	2'-Hydroxyethyl-9-carbazol
HWB	Halbwertsbreite
ITO	Indiumzinnoxid (Indium Tin Oxide)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LNDF	Logarithmic Normal Distribution Funktion: Lognormalverteilung
MDCETP	Methylphenyldicyanoethylphenyl-N.N'-diphenylbenzidin
MEMO	3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan
M	Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von Polymeren
MNA	2-Methyl-4-nitroanilin
Ma	Molekulargewicht von Polymeren im Peakmaximum
MPMDM	3-Mercantopropyl-methyldimethoxysilan
MPS	Poly(methylnhenyl)silan
	3-Mercantopropyl-trimethoxysilan
N/I	Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von Polymeren
N/	7-mittelwert des Molekulargewichts von Polymeren
	Natriumdodocylbonzonsulfonat
	Nichtlingarg Ontik
	Kornspinrosonanz (Nuclear Magnetic Perenance)
	Nemisphilesonaliz (Nuclear Maynetic Resolidice)
NFC D	
þ	Uniserzungsglau kritischer Limeetzungegrad
μ _c	knuscher Umsetzungsgrad

CMAPoly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat)PCMAPoly(N-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-arbitrobenzen)-, methacrylat]PCMAPoly(N-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-, methacrylat]PCSIPoly(N-ethylcarbazolyl-, methylsiloxanPDCSISilylierte PerylendicarbonsäurePEKPolyetherketonePGT-Matrix50 mol-% PhTMO, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et),PhTMOPhenyltrimethoxysilanPIPolymolekularitätsindexPMMAPoly(nethyl-, methacrylat)P,Zahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPPPoly(0-phenylen)PVPoly(1,4-phenylervinylen)PRPhotorefraktivitätPS2Poly(N-vinylcarbazol)RiRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL_3Ru(doby),(NCS),SHTEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)tr ₂ HalbwertzeitTIMPATransmissions-Elektronen-MikroskopieT_6GlasübergangstemperaturTGT-MatrixS0 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et),TMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTATrimitofluorenTMPTATrimitofluorenTGT-MatrixPolytinethoysili-Derivat des Triacrylats TMPTATMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA <td< th=""><th>PBA PCBA</th><th>Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-{2,2-bis[4'-(hydroxyoxypropyl)phenyl]propan}]-amid Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-{2,2-bis(4'-(oxypropyl)phenyl-propan}-</th></td<>	PBA PCBA	Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-{2,2-bis[4'-(hydroxyoxypropyl)phenyl]propan}]-amid Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-{2,2-bis(4'-(oxypropyl)phenyl-propan}-
Provide Euryta LabodowProvide Euryta Labodow<		esterj-drilli Delv(N ethylcorhazelyl methocnilet)
PCMA _{boos} PCMA _{boos} Poly[N-4-thy[carbac0]-3-acc0 ²⁻ methy[-4 ⁻ -acc0-p-InitObenzen)-, methacry[at] PCSi POISi POISi Silylierte Perylendicarbonsäure PCS Nol+ Perylendicarbonsäure PGT-Matrix So mol-% PhTMO, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ; PhTMO Phenyltrimethoxysilan Polymolekularitätsindex PMMA Poly(methyl-, methacry[at]) Pritroanilin PPP Poly(p-phenylen) PV Poly(1,4-phenylenvinylen) PPV Poly(p-phenylen) PPV Poly(p-phenylen) PV Poly(p		Poly(N-ethylcarbazoly)-, methacrylat) Dah (athyl o carbazoly) - methacrylat)
PCMA _{MMA} Poly(N-ethylcarbacoly)-3-aco/2 -methyl-4-nitrobenzen)-, methacrylatj PCSi Poly(N-ethylcarbacoly)-, methylsioxan PDCSi Silylierte Perylendicarbonsäure PEK Polyetherketone PEK Polyetherketone PGT-Matrix 50 mol-% PhTMO, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ; PhTMO Phenyltrimethoxysilan Pl Polytopethalaritätsindex PMMA Poly(methyl-, methacrylat) P, Zahlenmittelwert der Kettenlänge von Polymeren PNA p-Nitroanilin PP Poly(p-phenylen) PPV Poly(1,4-phenylenvinylen) PR Photorefraktivität PS Polytyrol P2V Poly(p-biphenylenvinylen) PVK Poly(N-vinylcarbazol) RI-Detektor Refraktionsindex-Detektor RSA Röntgenstrukturanalyse RT Raumtemperatur RuL ₃ Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SET Einelektronen-Dibertragungsreaktionen (Single Electron Transfer) SHG 2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t ₁₇₂ Halbwertzeit TEM Transmissions-Elektronen-Mikroskopie T ₆ Glasübergangstemperatur TGTi-Matrix 50 mol-% TIMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ; TMOS Tetramethoxysilan TMPTA 1, 1, 1-Trimethyl-phenylendiamin TMPTA 1, 1, 1-Trimethylephenylendiamin TMPTA 4, 1, 1, 1-Tri		Poly[etnyl-9-carbazolyl-3-azo(pnenyl-4 -azo-p-nitrobenzen)-, metnacrylat]
PCS Poly(N-ethylicarbazolyl-, methylysioxán PDCS Silylierte Perylendicarbonsäure PEK Polyetherketone PGT-Matrix S0 mol-% PhTMO, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) _a ; PhTMO Phenyltrimethoxysian PI Polymolekularitätsindex PMMA Poly(methyl-, methacrylat) P, Zahlenmittelwert der Kettenlänge von Polymeren PNA p-Nitroanilin PPP Poly(p-phenylen) PPV Poly(p-phenylen) PPV Poly(p-iphenylenniylen) PZV Poly(p-iphenylenniylen) PZV Poly(p-iphenylenniylen) PVK Poly(N-vinylcarbazol) RT Raumtemperatur RL Raintemperatur Rud Rufdthylenen-Mikroskopie <td>PCIVIA_{MNA}</td> <td>Poly[N-ethylcarbazoly -3-azo(2'-methyl-4'-hitrobenzen)-, methacrylat]</td>	PCIVIA _{MNA}	Poly[N-ethylcarbazoly -3-azo(2'-methyl-4'-hitrobenzen)-, methacrylat]
PDCSiSilvilerte PerylendicarbonsäurePEKPolytenberketonePGT-Matrix50 mol-% P hTMO, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ;PhTMOPhenyltrimethoxysianPIPolymolekularitätindexPMMAPoly(methyl-, methacrylat)PnZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAPolytop-phenylen)PPPPoly(p-phenylen)PPVPoly(p-phenylen)PPVPolytop-iphenylenvinylen)PVVPoly(p-biphenylenvinylen)PVVPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)RuftaRatificationsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRautemperaturRuftaRufdcbpy),(NCS)SETEinelektronen-Ubertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SLG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)trazHalbwertzeitTTGTI-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TT	PCSI	Poly(N-ethylcarbazolyl-, methyl)siloxan
PEK Polyetherketone PGT-Matrix 50 mol-% Ph TMO, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ; PhTMO Phenyltrimethoxyslan PI Polymolekularitätsindex PMMA Poly(methyl-, methacrylat) P _n Zahlenmittelwert der Kettenlänge von Polymeren PNA p-Nitroanilin PPP Poly(p-phenylenvinylen) PV Poly(p-tiphenylenvinylen) PV Poly(p-tiphenylenvinylen) PV Poly(p-tiphenylenvinylen) PVX Poly(P-biphenylenvinylen) PVX Poly(P-biphenylenvinylen) PVX Poly(P-biphenylenvinylen) PVX Poly(N-vinylcarbazol) R1-Detektor Refraktionsindex-Detektor RSA Röntgenstrukturanalyse RT Raumtemperatur Rul ₃ Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SET Einelektronen-Ubertragungsreaktionen (Single Electron Transfer) SHG 2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t ₁₇₂ Halbwertzeit Tornsmissions-Elektronen-Mikroskopie Talsübergangstemperatur TGG So mol-% T MOS, 3 0 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) _a ;	PDCSi	Silylierte Perylendicarbonsäure
PGT-Matrix50 mol-%PhTMO, 30 mol-%GLYMO, 20 mol-%TiO(Et),;PhTMOPhenyltrimethoxysilanPIPolymolekularitätsindexPMMAPoly(methyl-, methacrylat)P_nZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPPPoly(p-phenylen)PPVPoly(p-phenylen)PRPhotorefraktivitätPSPoly(p-biphenylen)inylen)PVVPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)PVKPoly(n-biphenylenvinylen)RutaRutaRutaRutaRutaRutaRutaRutaRutaRutaRut	PEK	Polyetherketone
PhTMOPhenyltrimethoxysilanPIPolymolekularitätsindexPMMAPoly(methyl-, methacrylat)PnZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPPPoly(p-phenylen)PVVPoly(1.4-phenylenvinylen)PRPhotorefraktivitätPSPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(p-biphenylenvinylen)PVKRefraktionsindex-DetektorREARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuLj_aRu(dcbpyl_kOCS)SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)t_r_2HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieT_gGlasübergangstemperaturTGT-Matrix50 mol-% T MOS, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T IO(Et) ₄ ;TMPDN,NNN-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTATime-Of-FlightTDTetramethylphenylendiaminUV-DetektorAbsorptions-DetektorX_nZahlenmittelwert	PGT-Matrix	50 mol-% P hTMO, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ;
PIPolymolekularitätsindexPMMAPoly(methyl-, methacrylat)PnZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPPPoly(p-phenylen)PPPPoly(1-4,-phenylenvinylen)PRPhotorefraktivitätPSPolystyrolPZVPoly(0-biphenylenvinylen)PVKPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL_3Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)t ₁₇₂ HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieT ₆ GlasübergangstemperaturTMPDN,N,N. Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylat; TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Gi-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des PolymerisationsgradesαPolarisierbarkeit 2. Ordnung χ^{k_1} Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung μ_{w} Dipolmoment μ_{w} Dipolmoment μ_{w} Elektive Ladungsträgerbeweglichkeit	PhTMO	Phenyltrimethoxysilan
PMMAPoly(methyl-, methacrylat)PnZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPPPoly(p-phenylen)PVVPoly(1,4-phenylenvinylen)PRPhotorefraktivitätPSPoly(b-biphenylenvinylen)PVKPoly(D-biphenylenvinylen)PVKPoly(D-biphenylenvinylen)PVKPoly(N-vinylcarbazol)RL-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumemperaturRul_3Ru(dcbp) ₂ /(NCS) ₂ SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)t ₁₇₂ HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieTGGlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATDFTirme-Of-FlightTPDTetramethyl-phenylendiaminUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(4)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung μ Dipolmoment μ_{μ} Dipolmoment μ_{μ} Dipolmoment	PI	Polymolekularitätsindex
P_nZahlenmittelwert der Kettenlänge von PolymerenPNAp-NitroanilinPPApolytop-benylen)PPVPoly(1,4-phenylenvinylen)PRPhotorefraktivitätPSPolystyrolP2VPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVKPolytop-biphenylenvinylen)PVPolytop-biphenylenvinylenStG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)t ₁₇₂ HalbwertzeitTEmTransmissions-Elektronen-MikroskopieT_aGlastibergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethylophenylendiaminTMPTA1, 1, 1-TrimethylophenylendiaminTMPTA1, 1, 1-TrimethylophenylendiaminUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades <td< td=""><td>PMMA</td><td>Poly(methyl-, methacrylat)</td></td<>	PMMA	Poly(methyl-, methacrylat)
PNA PPp-NitroanilinPPPPoly(p-phenylen)PPVPoly(1,4-phenylenvinylen)PRPhotorefraktivitätPSPolystyrolP2VPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRul_3Ru(dcbpy)_(NCS)_SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_0 GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% T MOS, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ;TMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1, 1-Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTATrimitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylyhenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(N)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung μ Dipolmoment μ_{a} Elektive Ladungsträgerbewedlichkeit	P _n	Zahlenmittelwert der Kettenlänge von Polymeren
PPP Poly(p-phenylen) PPV Poly(1, 4-phenylenvinylen) PR Photorefraktivität PS Polystyrol P2V Poly(p-biphenylenvinylen) PVK Poly(N-vinylcarbazol) RI-Detektor Refraktionsindex-Detektor RSA Röntgenstrukturanalyse RT Raumtemperatur RuL ₃ Ru(dcbpy),(NCS), SET Einelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer) SHG 2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t ₁₇₂ Halbwertzeit TEM Transmissions-Elektronen-Mikroskopie T ₆ Glasübergangstemperatur TGTi-Matrix 50 mol-% T MOS, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et), ₄ ; TMOS Tetramethyl-phenylendiamin TMPTA 1, 1, 1-Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylat TMPTA-Si Propyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTA TNF Trinitrofluoren TOF Time-Of-Flight TPD Tetramethylphenylendiamin U Uneinheitlitchkeit	PNA	p-Nitroanilin
PPV Poly(1,4-phenylenvinylen) PR Photorefraktivität PS Polystyrol P2V Poly(p-biphenylenvinylen) PVK Poly(N-vinylcarbazol) RI-Detektor Refraktionsindex-Detektor RSA Röntgenstrukturanalyse RT Raumtemperatur Rul_3 Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SET Einelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer) SHG 2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t ₁₇₂ Halbwertzeit TEM Transmissions-Elektronen-Mikroskopie T _q Glasübergangstemperatur TGTi-Matrix 50 mol-% TMOS Tetramethoxysilan TMPD N,N,N-Tetramethyl-phenylendiamin TMPTA 1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylat TMF Trinitrofluoren TOF Time-Of-Filght TPD Tetramethylphenylendiamin U Uneinheitlichkeit UV-Detektor Absorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tens	PPP	Poly(p-phenylen)
PRPhotorefraktivitätPSPolystyrolP2VPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRul ₃ Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)t ₁₇₂₂ HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieTqGlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMFTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; TMPTATNFTrimitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-DetektorX̄ _N Zahlenmittelwert des PolymerisationsgradesαPolarisierbarkeit (Tensor)βHyperpolarisierbarkeit 2. Ordnungχ ^{k0} Suszeptibilität k-ter OrdnungβSuszeptibilitätμDipolmomentμ _w Elective Ladunosträoerbeweglichkeit	PPV	Poly(1,4-phenylenvinylen)
PSPolystyrolP2VPoly(p-biphenylenyinylen)PVKPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRul_3Ru(dcbpy),(NCS)_2SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieT_aGlasübergangstemperaturGGiasübergangstemperaturGo nol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTATrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \bar{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{ar} Dipolmoment	PR	Photorefraktivität
P2VPoly(p-biphenylenvinylen)PVKPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL_3Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{72} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_q GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1, 1-Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \bar{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung μ Dipolmoment u_{rr} effektive Ladungsträgerbeveglichkeit	PS	Polystyrol
PVKPoly(N-vinylcarbazol)RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL3Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂ SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{122} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_q GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% T MOS, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor X_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{rr} Eigenbeweglichkeit	P2V	Poly(p-biphenylenvinylen)
RI-DetektorRefraktionsindex-DetektorRSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL3Ru(dcbpy)_{(NCS)_2}SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieTqGlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et)_4;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N.N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1, 1-Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung μ Dipolmoment u_{rr} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	PVK	Poly(N-vinylcarbazol)
RSARöntgenstrukturanalyseRTRaumtemperaturRuL3Ru(dcbpy)_2(NCS)_2SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_q GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et)_4;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung μ Dipolmoment μ_{rr} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	RI-Detektor	Refraktionsindex-Detektor
RTRaumtemperaturRuL3Ru(dcbpy)2(NCS)2SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-MikroskopieTaGlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et)4;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	RSA	Röntgenstrukturanalyse
RulRu(dcbpy)2(NCS)2SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_q GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et)4;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1, 1-Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{rr} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	RT	Raumtemperatur
SETEinelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_q GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1, 1Trimethylolapropantriacrylat; 1, 1, 1Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{rr} effektive Ladungsträgerbeveglichkeit	RuL ₃	Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂
SHG2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation) t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_a GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,NTetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMFTATinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \vec{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ_{urr} Dipolmoment μ_{urr} Effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	SET	Einelektronen-Übertragungsreaktionen (Single Electron Transfer)
t_{172} HalbwertzeitTEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_g GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität k-ter Ordnung μ_{rrr} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	SHG	2. Harmonische Oberschwingung (Second Harmonic Generation)
TEMTransmissions-Elektronen-Mikroskopie T_g GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des PolymerisationsgradesαPolarisierbarkeit (Tensor)βHyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter OrdnungβSuszeptibilität k-ter OrdnungμDipolmomentμ _{err} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	t ₁₇₂	Halbwertzeit
T_g GlasübergangstemperaturTGTi-Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et) ₄ ;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ Eipolmoment μ Dipolmoment	TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
$TGTi$ -Matrix50 mol-% TMOS, 30 mol-% GLYMO, 20 mol-% TiO(Et)4;TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ Efektive Ladungsträgerbeweglichkeit	Ta	Glasübergangstemperatur
TMOSTetramethoxysilanTMPDN,N,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPD1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbevveglichkeit	TGTi-Matrix	50 mol-% T MOS, 30 mol-% G LYMO, 20 mol-% T iO(Et) ₄ :
TMPDN,N,N-Tetramethyl-phenylendiaminTMPD1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	TMOS	Tetramethoxysilan
TMPTA1,1,1-Trimethylolapropantriacrylat; 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylatTMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	TMPD	N.N.N.Tetramethyl-phenylendiamin
TMPTA-SiPropyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTATNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ Effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	TMPTA	1.1.1.1-Trimethylolapropantriacrylat: 1.1.1-Tris(hydroxymethyl)- propantriacrylat
TNFTrinitrofluorenTOFTime-Of-FlightTPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ Eipolmoment μ Eipolmoment	TMPTA-Si	Propyltriethoxysilyl-Derivat des Triacrylats TMPTA
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	TNF	Trinitrofluoren
TPDTetramethylphenylendiaminUUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	TOF	Time-Of-Flight
UUneinheitlichkeitUV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	TPD	Tetramethylphenylendiamin
UV-DetektorAbsorptions-Detektor \overline{X}_N Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades α Polarisierbarkeit (Tensor) β Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter Ordnung β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ_{eff} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	U	Uneinheitlichkeit
\overline{X}_N Zahlenmittelwert des PolymerisationsgradesαPolarisierbarkeit (Tensor)βHyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter OrdnungβSuszeptibilitätμDipolmomentμeffektive Ladungsträgerbeweglichkeit	UV-Detektor	Absorptions-Detektor
	\overline{X}_{N}	Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades
βHyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung $\chi^{(k)}$ Suszeptibilität k-ter OrdnungβSuszeptibilitätμDipolmoment u_{off} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	α	Polarisierbarkeit (Tensor)
χ(k)Suszeptibilität k-ter OrdnungβSuszeptibilitätμDipolmomentuoffeffektive Ladungsträgerbeweglichkeit	β	Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung
β Suszeptibilität μ Dipolmoment μ _{off} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	$\chi^{(k)}$	Suszeptibilität k-ter Ordnung
μ Dipolmoment μ_{off} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	β	Suszeptibilität
μ_{off} effektive Ladungsträgerbeweglichkeit	u	Dipolmoment
	μ_{eff}	effektive Ladungsträgerbeweglichkeit

1 Einleitung

1.1 Aktuelle Entwicklungen bei der optischen Speicherung von Daten

Die Datenspeicherung wird eine der großen Herausforderungen des im Moment ständig wachsenden Multimediamarktes sein. Datenarchivierung in Bibliotheken, in der Medizin oder im Bereich der Kunst verlangen nach hochkapazitiven Speichern, die ganze Bildseiten mit allen Details auf einmal speichern können. Gleichzeitig expandiert der Speicherbedarf im digitalen Datenbereich. Videodatenbanken ("Video-on-Demand"), Netzwerkdienste, Satellitenkommunikation oder Bildverarbeitung in der chirurgischen Technik sind einige der Gebiete, in denen in Zukunft Terabytes von Daten gespeichert und in wenigen tausendstel Sekunden abrufbereit sein müssen. Zur Zeit verfügbare Geometrien von Compact Discs können weniger als 1 Gigabyte speichern. Neue Techniken werden diese Speicherdichte um einen Faktor 10 erhöhen, der Bedarf an Speicherkapazität wird aber damit bei weitem noch nicht gedeckt sein. Insbesondere ist hier zu berücksichtigen, daß bei diesen Systemen üblicherweise die gespeicherte Information seriell abgefragt wird: ein fokussierter Laserstrahl tastet den Speicherinhalt Bit für Bit ab, wie es in ähnlicher Form auch beim Auslesen von Magnetbändern geschieht. Solche Verfahren nutzen daher in keiner Weise das enorme Potential aus, das die Optik mit der ihr inhärenten Parallelität bereithält.

Hologramme dagegen gelten durch ihre parallele Speicherung als die Datenspeicher der Zukunft. Da schon eine einzige Datenseite ca. 106 Bildpunkte oder Bits beinhaltet, können durch Ausnutzung der Bragg-Bedingung, die die Überlagerung einer Vielzahl von Datenseiten an einem Ort erlaubt, leicht mehrere Gbyte Daten an einem Kristallort gespeichert werden. Ein zuckerwürfelgroßer Kristall verspricht daher eine Speicherkapazität im Bereich von Terabyte bei Ausleseraten im Bereich von Gigabyte pro Sekunde (Abb. 1).



Abb. 1: Fortschritte in der Speicherkapazität

Optisch nichtlineare Materialien haben bereits, z.B. als Modulatoren, Eingang in die Technik gefunden. Jedoch wird es voraussichtlich noch einige Jahre dauern bis photorefraktive Materialien in der Datenspeicherung einsatzbereit sind, trotz der weltweiten Bemühungen in Forschungseinrichtungen und Konzernen wie IBM, Sony oder Bayer. Um die Forschung auf diesem Gebiet voranzubringen, startete das japanische Industrieministerium MITI 1996 ein Zehnjahresprogramm mit einem Volumen von 357 Millionen US-Dollar, an dem 13 japanische Firmen beteiligt sind. Auch in den USA unterstützt die National Science Foundation ein Forschungsprogramm, an dem Universitäten und Forschungseinrichtungen der Industrie beteiligt sind. Namhafte Partner aus der Industrie sind hier z.B. IBM, DEC, Ford, Polaroid, AT&T Bell, Rockwell und die Hughes Research Laboratories. Diese

Bemühungen schlagen sich deutlich in der Zahl angemeldeter und erteilter Patente nieder, wie ein Blick in die US-Patentdatenbank zeigt (Abb. 2).



Abb. 2: Unter dem Stichwort "photorefractive" registrierte US-Patente [1]

Einen regelrechten Boom erlebte in den vergangenen 10 Jahren die Entwicklung photorefraktiver Materialien und des dazugehörenden Instrumentariums. Aber noch stürmischer verläuft die Entwicklung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik. Die im Vergleich zum photorefraktiven Effekt länger bekannte und chemisch wie technisch leichter realisierbare optische Nichtlinearität spiegelt sich in einer um Faktor 3 größeren Zahl an erteilten US-Patenten wider (s Abb. 3).



Abb. 3: Erteilte US-Patente die den Suchbegriff "nonlinear optic" enthalten [2]

Grundlage des photorefraktiven Effekts ist ein Brechungsindexgitter, welches durch Ladungsträgererzeugung und -transport hervorgerufen wird. Die Ladungsträgererzeugung erfolgt durch Laserstrahlung. Für den Transport der Ladungsträger gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, entweder mit Hilfe kristallliner oder polymerer Materialien. Das erste der beiden folgenden Kapitel befaßt sich mit dem Transport von Elektronen mit Hilfe anorganischer Festkörper, das Konzept I, und das zweite mit dem Transport von Löchern in polymeren Materialien, Konzept II. Zum Schluß werden die beiden Konzepte I und II mit ihren unterschiedlichen Transportmechanismen sowie ihren Vor- und Nachteilen gegenübergestellt.

1.2 Nanopartikel dotierte Materialien

1.2.1 Konzept I: Anorganische Photoleitung

In der wissenschaftlichen Literatur ist ein starkes und zunehmendes Interesse an nur wenige Nanometer großen Halbleiterpartikeln zu verzeichnen [3-18]. Die in den vergangenen zehn Jahren untersuchten Nanopartikeln zeigen einen ausgeprägten Größenquantisierungseffekt [19-202122232425]. TiO₂ ist aufgrund seiner chemischen sowie elektrischen Eigenschaften ein begehrtes Material für photokatalytische Anwendungen [26], in photovoltaischen Solarzellen [27], als Substrat für Katalysatoren [28], als Elektrode [29], Kondensator [30], Gas- und Feuchtigkeitssensor [31, 32]. Aufgrund des notwendigen Ladungstransports in photorefraktiven Materialien wurde in der vorliegenden Arbeit die Verwendbarkeit von TiO₂-Nanopartikel-dotierten Hybridmaterialien untersucht. Dieses Konzept I ist in der folgenden Abbildung 4 dargestellt.



Abb. 4: Schema des Konzepts I mit sensibilisierten TiO₂-Nanopartikeln als Elektronenleiter, eingebettet in eine hybride, optisch nichtlineare Matrix

In Konzept I wird also analog zu der von Grätzel et al. entwickelten Solarzelle versucht, in einer hybriden Matrix Elektron-Loch-Paare an einem Sensibilisator zu erzeugen und anschließend die Elektronen über die perkolierende Struktur von Titandioxidpartikeln in einem von außen anliegenden elektrostatischen Feld zu transportieren. Jedoch soll das alkoholische TiO₂-Sol nicht wie bei den Arbeitsvorschriften von Grätzel et al. durch Tempern oberhalb 400 °C in From eines festen, undurchsichtigen, polykristallinen Substrats, welches für den Betrieb in elektrolyt-haltigen Solarzellen geeignet ist, aufgebracht werden. Statt dessen wird das TiO₂-Sol in einer polymeren, vorzugsweise hybriden Matrix dispergiert und mit Hilfe der Schleudertechnik auf Glassubstrate appliziert. Die anschließende thermische oder UV-induzierte Härtung der Matrix fixiert die perkolierende Struktur der TiO₂-Nanopartikel.

1.2.2 Konzept II: Organische Photoleitung

Organische Photoleiter sind bereits seit mehr als 30 Jahren bekannt. Das erste technisch verwendete Polymer war Polyvinylcarbazol (PVK), welches in der Folgezeit von einer Reihe weiterer organischer Photoleiter wie Poly-p-phenylenvinylen (PPV), Polythiophene, Phthalocyanine, etc. abgelöst wurde. Aufgrund produktionstechnischer Vorteile ist ein Trend zum Ersatz der in Fotokopierer, Laserdruckern und Laserfaxgeräten eingesetzten anorganischen Photoleiter durch organische, photoleitende Materialien zu beobachten. Eine Schwäche der bisher verwendeten organischen Materialien ist deren relativ geringe Ladungsträgerbeweglichkeit sowie der dispersive Ladungstransport, der unter anderem zu einem kontinuierlichen Aufbau von Restladungen in der Schicht führt und so deren Gebrauchsdauer verkürzt.

Zur Erzeugung eines Brechungsindexgitters können auch positive Ladungen über lochleitende Polymere im elektrostatischen Feld wandern, während die am Sensibilisator gleichzeitig erzeugten Elektronen am Entstehungsort oder einem benachbarten TiO₂-Partikel zurückbleiben (s. Abb. 5).



Abb. 5: Schema des Konzepts II mit sensibilisierten TiO₂-Nanopartikeln als Elektronenfänger, eingebettet in eine hybride lochleitende NLO-Matrix

Das Konzept II wird zunächst durch die Funktionalisierung von Carbazol zu Silan- und Methacrylat-Derivaten und der anschließenden Sol-Gel-technischen Verarbeitung mit sensibilisierten TiO₂-Nanopartikeln realisiert. Carbazol und seine Vinyl-, Acrylat-und Methacrylat-Derivate sind zwar bereits in der Literatur als sehr gute Lochleiter beschrieben und intensiv untersucht worden, jedoch sollen mit dem Konzept II erstmals entsprechende Derivate im Sol-Gel-Prozeß zu photoleitenden Materialien umgesetzt werden.

1.2.3 Vergleich der beiden Konzepte I und II

In photorefraktiven Materialien gemäß Konzept I liegt ein Ladungstransport über die perkolierende Struktur nanometergroßer anorganischer Halbleiterkristallite vor. In solchen teilkristallinen Systemen kann der Transport von Ladungen mit dem Bänder-Modell beschrieben werden, welches in der folgenden Abbildung 6 idealisiert dargestellt ist.



Abb. 6: Skizze zum Transport von Ladungen in den elektronischen Bandzuständen kristalliner Materialien (hier ein Aussschnitt aus der Kristallstruktur von Anatas) und der für diesen Transportmechanismus charakteristisch hohen Ladungsträgerbeweglichkeit μ

Beim Transport von Ladungen in kristallinen Materialien können - abhängig von der Kristallinität, der Kristallitgröße, etc. – können hohe Beweglichkeiten von $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ erreicht werden. Die in organischen Materialien bis jetzt erzielten Ladungsträgerbeweglichkeiten sind mit $\mu = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ um den Faktor eine Million niedriger. Diese Differenz in den Ladungsträgerbeweglichkeiten steht im

Einklang mit der Vorstellung über die unterschiedlichen Transportmechanismen in kristallinen und amorphen Materialien (s. Abb. 7).

Polymere zeichnen sich normalerweise durch eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aus - $\sigma \le 10^{-14}$ S·cm⁻¹. Leitfähige Polymere wie z. B. Polyacetylen, Polyanilin, Polythiophen, Poly-p-phenylen, Poly(p-phenlyen)vinylen, um nur einige zu nennen, haben gemeinsam, daß sie aus konjugierten Doppelbindungen bestehen. Der Ladungstransport findet hauptsächlich entlang der Polymerketten statt, nicht zwischen den Strängen. Der Ladungstransport in solchen kristallinen Polymeren ist stark anisotrop. Entlang der Polymerstränge von Polydiacetylen wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\mu = 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen. In senkrechter Richtung zu den Polydiacetylensträngen fällt jedoch die Beweglichkeit um zwei Größenordnungen ab. An gestreckten Polyacetylenfolien wurden Leitfähigkeiten von $\sigma \le 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht.

Polyvinylcarbazol ist kein konjugiertes Polymer. Der Ladungstransport erfolgt durch Hüpfen zwischen Zentren, die sich auf verschiedenen Molekülen befinden. Werden Ladungsträger durch Licht oder Teilchen freigesetzt, können sich die Ladungen in Anwesenheit eines elektrischen Feldes durch das Polymer bewegen. Dieser Transport ist nichtlinear und strak abhängig von Temperatur und elektrischem Feld. In undotiertem Polyinylcarbazol dominiert der Transport positiver Ladungen. Die Beweglichkeit positiver Ladungen liegt bei $\mu = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Abb. 7: Schematische Darstellung des Lochtransports in amorphen Polymeren und der für den Hüpfmechanismus elektronischer Löcher charakteristisch niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeit µ

Die im Konzept II verfolgte Strategie für ein photorefraktives Material basiert auf der Synthese Carbazol-haltiger hybrider Polymere. In solchen organischen Photoleitern kann der Transport von Löchern über den sog. Hopping-Prozeß beschrieben werden, welcher in obiger Abbildung 7 schematisch dargestellt ist [33].

Den großen Nachteil organischer Photoleiter, nämlich der im Vergleich zu anorganischen Kristalliten wesentlich niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeit µ, steht die einfachere prozeßtechnische Handhabung und eine weitaus größere Variationsbreite in der Synthese verschiedenster Verbindungen gegenüber.

2 Kenntnisstand

2.1 Optisch nichtlineare Effekte

Die konstruktive Wechselwirkung zwischen der in einem Molekül bzw. Material induzierten Polarisation und den elektrischen Feldkomponenten der einfallenden elektromagnetischen Wellen ist Ausgangspunkt der nichtlinearen Optik.

2.1.1 Theorie der nichtlinearen Optik

Bei großen elektrischen Feldstärken ist die Polarisation P eines Dielektrikums nicht mehr linear von der Feldstärke E abhängig und muß als Taylor-Reihe entwickelt werden [34].

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots$$

Mit P₀ als dem statischen Dipolmoment der Probe und $\chi^{(k)}$ als Suszeptibilität k-ter Ordnung entspricht dies einem Tensor k-ter Stufe. Bildlich kann die Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) als Kombination zweier Photonen der Frequenz ω unter Emission eines einzigen neuen Photons der Frequenz 2 ω beschrieben werden. Eine einlaufende Lichtwelle ω erzeugt aufgrund des quadratischen Terms eine Polarisation, woraus für einen festen x-Wert eine Polarisation mit der doppelten Frequenz entsteht [35].

Second Harmonic Generation (SHG)



Dieser makroskopischen Beschreibung analog ist die folgende auf einzelne Moleküle bezogene Potenzreihe:

$$p = \mu_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots$$

mit β als der Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung, γ als die der 3. Ordnung, etc.

Die erste Hyperpolarisierbarkeit β wird in der angelsächsischen Literatur häufig in der auf die Suzeptibilität von Quarz als Referenz bezogenen Einheit esu (electrostatic unit) angegeben [36] und entspricht in SI-Einheiten 1.2·10⁻⁹ [esu] = 0.5 [pm/V] bzw. 1 [esu] = 3.71·10⁻²¹ [Cm³V⁻²].

Da β um 10 und γ um 17 Zehnerpotenzen kleiner sind als die lineare Polarisierbarkeit α , treten nichtlineare Effekte - je nach Material und Wellenlänge - erst bei Lichtintensitäten im Bereich von 10^2 bis 10^6 Wcm⁻² auf, und konnten deshalb vor der Einführung von Lasern mit ihren starken elektrischen Feldern nicht beobachtet werden.

Der Zusammenhang zwischen mikroskopischer Hyperpolarisierbarkeit und der makroskopischen Suszeptibilität ist durch folgende Gleichungen gegeben:



Die Gleichung beinhaltet neben der Chromophordichte N·V⁻¹ noch die Faktoren f(ω) und f(2ω) für eine eventuelle Feldkorrektur bei den Frequenzen ω und 2ω [37]. θ ist eine Orientierungsgröße und

beschreibt den Winkel zwischen der molekularen Dipolmoment-Achse μ und der feldinduzierten z-Achse. Da die Ausrichtung durch ein äußeres Feld und die Wärmebewegung konkurrieren, müssen für diese Projektionen von $\vec{\mu}$ auf z die thermischen Mittelwerte nach Boltzmann berechnet werden.

Aus der Theorie für optisch-nichtlineare Festkörper ergibt sich, daß Suszeptibilitäten 2. Ordnung nur Substanzen besitzen, die nicht in zentrosymmetrischen Gittern kristalliseren.

2.1.2 Phänomenologie optisch nichtlinearer Effekte

Der älteste experimentell nachgewiesene nichtlineare optische Effekt ist die 1961 von Franken et. al. an einem Quarzkristall entdeckte Frequenzverdoppelung, die in der Literatur mit SHG (Second Harmonic Generation) abgekürzt wird [38]. Dabei wurde der Laserstrahl eines Rubinlasers ($\lambda = 694.3$ nm) in zwei Teilstrahlen aufgespalten ($\lambda_1 = 694.3$ nm und $\lambda_2 = 347.15$ nm, wobei $\lambda_2 = \frac{1}{2}\lambda_1$).

Neben der Frequenzverdopplung gibt es noch weitere nützliche Effekte, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen des elektrischen Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$ mit den Feldkomponenten des Lichts von Lasern. Sie sind mit der entsprechenden Terminologie und Anwendnung in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt [39].

Tab. 1:Effekte und Anwendungen der Wechselwirkungen zwischen elektrischem Suszeptibilitäts-
tensor 2. Ordnung und dem Licht von Lasern

Suszeptibilität	Effekt	Anwendung
χ ⁽²⁾ (0; ω; ω)	Optische Gleichrichtung	Optischer Diskriminator, Fabry-Perot Interferometer, Bistabile hybride Schalter
χ ⁽²⁾ (-ω; ω; 0)	Elektrooptischer Pockels-Effekt	Modulatoren, Phasenverschiebung, Phasenanpassung, Phasenkonjugation
$\chi^{(2)}$ (- $\omega_{x'}$; ω_{y} ; ω_{z})	Frequenzmischung	Parametrische Verstärker, Oszillatoren, IR-Konverter
χ ⁽²⁾ (-2ω; ω; ω)	Frequenzverdopplung	Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG), nichtlineare Reflexion

2.1.3 Organische und anorganische NLO-Materialien

Es gibt verschiedene Möglichkeiten optisch nichtlineare Materialien zu klassifizieren. Ein Kriterium kann die Ordnung der Nichtlinearität sein. Entsprechend der Nomenklatur unterscheidet man Materialien 1., 2., 3. und höherer Ordnung. Ein weiteres Einteilungskriterium bietet die Natur der optisch nichtlinearen Wechselwirkung, so daß zwischen aktiven und passiven bzw. resonanten und nicht-resonanten Materialien unterschieden werden kann. Grundsätzlich kann auch die Art des Materials selbst als Unterscheidungskriterium dienen. So werden optisch nichtlineare Materialien als organisch oder anorganisch, kristallin oder amorph, intrinsisch oder extrinsisch, usw. charakterisiert.

Der ersten Generation optisch nichtlinearer Materialien, den anorganischen Einkristallen, folgten bald organische Einkristalle, die ebenfalls in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisierten. Die Herstellung extrinsischer NLO-Materialien auf Basis chromophorhaltiger Polymere wurde erst möglich durch die Erzwingung nicht-zentrosymmetrischer Ordnung bei der elektrischen Orientierungspolung.

DANS

DR1

 $r_{33} = 2.5$

³⁰ esu]

 $\beta_{zzz} = 73$

 $\beta_{zzz} = 52$

Lit. [40] [41] [42] [43]

[44]

[45]

Substanz	Abk.	SHG [pm/V]	EFISH [· 10-
Kaliumdihydrogenphosphat	KDP	$r_{33} = 10.6$	
Lithiumniobat	$LiNbO_3$	r ₃₃ = 32	
2-Methyl-4-nitroanilin	MNA	$r_{33} = 14.3$	$\beta_{zzz} = 34.5$
4-Nitroanilin	PNA		$\beta_{zzz} = 42$

 Tab. 2:
 Physikalische Kennzahlen optisch nichtlinearer Materialien

4-Dimethylamino-4'-nitro(trans)stilben

N-Ethyl-, N-Hydroxyethyl-anilino-4-

azo(4'-nitrobenzen)

Dem Vorteil sehr hoher $\chi^{(2)}$ -Werte kristalliner Materialien stehen jedoch Nachteile gegenüber, die trotz intensiver industrieller Forschungsanstrengungen eine Kommerzialisierung bis heute verhindert haben. Die notwendigen Einkristalle sind meist nur sehr schwierig und aufwendig zu erhalten, die Verarbeitung der Einkristalle zu den erwünschten Formkörpern ist problematisch, die mechanische Belastbarkeit und thermische Stabilität ist für großtechnische Produktionsprozesse zu gering [46]. Dasselbe trifft auch auf organische Einkristalle, wie z.B. 2-Methyl-4-nitroanilin oder 4-Methoxy-3-methyl-4'-nitrostilben, zu [47]. Eines der größten Probleme bei der Herstellung photorefraktiver sowie optisch nichtlinearer Materialien ist die makroskopische Anordnung der Moleküle. Wie bereits in Kap. 2.1 auf Seite 12 beschrieben, muß die Forderung nach Nichtzentrosymmetrie optisch nichtlinearer Verbindungen unbedingt erfüllt sein. 75 % aller organischen Verbindungen kristallisieren jedoch in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe,

75 % aller organischen Verbindungen kristallisieren jedoch in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, da so die energetisch ungünstigen Dipol-Dipol Wechselwirkungen vermieden werden [48]. Die Anordnung von amphiphilen NLO-Chromophoren auf geeigneten Trägermaterialien, unter Ausbildung nichtzentrosymmetrischer Schichten, hat den Vorteil genau definierter Schichtdicken. Jedoch hat die Langmuir-Blodgett-Technik die Nachteile, daß die Schichten bis jetzt keine ausreichende Langzeitstabilität aufweisen und das Präparationsverfahren zu aufwendig und damit auch für kommerzielle Anwendungen zu teuer ist [49]. Die Kombination von Farbstoff und Polymer als Wirt/Gast-System, in welchem der NLO-Chromophor in der Polymermatrix gelöst ist, oder als Copolymer-System, in welchem der Chromophor direkt an die Polymerkette gebunden ist, erweist sich gegenwärtig als die vielversprechendste Methode zum Aufbau nichtzentrosymmetrischer Schichten [50, 51]. Deshalb werden im folgenden Kapitel die verschiedenen Chromophor/Polymer-Kombinationen sowie die Anforderungen und Voraussetzungen für eine Verwendung in optisch nichtlinearen Systemen besprochen.

2.1.4 Aufbau polymerer Systeme in der nichtlinearen Optik

Allen Polymer/Chromophor-Systemen ist gemeinsam, daß der NLO-Chromophor zunächst ungeordnet in der Polymermatrix vorliegt. Durch Erwärmen des Polymers über seine Glasübergangstemperatur T_g steigt die Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle sprunghaft an und die Dipolmomente der Chromophore können parallel zum angelegten elektrischen Feld orientiert werden. Die so induzierte nichtzentrosymmetrische Struktur wird durch Abkühlen des Polymers unterhalb T_g eingefroren (s. Abb. 8) [52].



Abb. 8: Polung eines mit NLO-Chromophoren dotierten Polymerfilms durch Anlegen eines äußeren E-Feldes

Der Polymermatrix kommt dabei die Aufgabe zu, dem Gesamtsystem Eigenschaften wie Stabilität, Filmbildung, thermisch-mechanische Verformbarkeit zu verleihen, um es als Werkstoff einsetzbar zu machen [53]. Prinzipiell bestehen drei Möglichkeiten Polymer und NLO-Chromophor zu kombinieren [54].

• Wirt/Gast-Systeme:

Hier ist der Chromophor in der Polymermatrix molekular gelöst.

Physikalische Farbstoff/Polymer-Kombinationen haben die Nachteile, daß die thermische Stabilität des induzierten elektrooptischen Effekts relativ gering ist und der Chromophor bis maximal ca. 15 Massen-% in der Polymermatrix löslich ist, da ansonsten Aggregation und Phasenseparation eintritt [55].

• Seitenkettenpolymere:

Der Chromophor ist kovalent mit dem Polymerrückgrat verbunden.

Gegenüber Wirt/Gast-Materialien lassen sich sowohl deutlich höhere Chromophor-Konzentrationen als auch größere Orientierungsstabilitäten der gepolten Strukturen erzielen. Des weiteren werden Chromophorverluste durch Auskristallisation oder Sublimation unterdrückt.

Hauptkettenpolymere:

Der Chromophor ist Bestandteil der Polymerhauptkette.

Diese optisch nichtlinearen Copolymere haben zwar die höchste Polungsstabilität, jedoch ist der Orientierungsprozeß selbst sehr schwierig, da ganze Polymersegmentketten simultan bewegt werden müssen [56].

2.1.5 Hybride Polymere für die nichtlineare Optik 2. Ordnung

Aufgrund der angeführten Überlegungen muß das ideale Polymer für technische Anwendungen folgende Merkmale besitzen [57]:

- große mechanische Stabilität bei gleichzeitig ausreichender Elastizität
- gute Verarbeitbarkeit in industriell gängigen Prozessen
- hervorragende Filmbildungseigenschaften
- hohe optische Transparenz
- minimale optische Dämpfung
- hohe Konzentration an Chromophoren mit hohen β -Werten
- leichte Orientierbakeit der Dipole in einem E -Feld oberhalb T_a
- hohe Langzeitstabilität der induzierten Dipolorientierung unterhalb T_a

In NLO-Systemen auf der Basis von Seitenkettenpolymeren kann durch Quervernetzung zwischen bifunktionellen Chromophoren oder Polymerketten die Stabilität gepolter Strukturen weiter erhöht werden. Allerdings steigt mit zunehmendem Vernetzungsgrad auch die Glasübergangstemperatur, wodurch hohe Polungstemperaturen erforderlich werden. Deshalb sollte die Vernetzung erst nach Orientierung der NLO-Chromophore erfolgen [58]. Dies ist durch die von organischen Polymeren unerreichte einzigartige Verarbeitungstechnik hybrider Matrices möglich. In einem ersten Syntheseschritt können durch Cohydrolyse- und Cokondensation Chromophorhaltige Seitenkettenpolymere mit beschichtungstechnisch ausreichender Stabilität erhalten werden, die dann während oder nach dem Polungsvorgang zum endgültigen Polymer vernetzt werden.

Optisch nichtlineare und photorefraktive Materialien auf der Basis hybrider Systeme haben auch den Vorteil, daß die NLO-Chromophore sowohl auf der organischen als auch der anorganischen Seite kovalent an die Matrix angebunden werden können. Ein weiterer Vorzug organisch-anorganischer Systeme ist, daß das organische Netzwerk weit unterhalb der Zersetzungstemperaturen üblicher organischer Farbstoffe aufgebaut werden kann.

Bei den bereits am ISC durchgeführten Arbeiten zur optischen Nichtlinearität wurde versucht, über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte, hybride Polymere als Trägermaterialien für das methacrylierte Derivat des NLO-aktiven Chromophors DispersionsRot 1 (DR1Ma) einzusetzen [59].



Abb. 9:	Daten der ATR-Spektroskopie des Polymer/Chromophor-Systems bestehend aus der Matrix
	Bisphenol-A-diacrylat/3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan (BPADA/MPMDM) und dem
	NLO-Chromophor (Methacryloxy-, ethyl-)N-phenylazo-(p-nitrobenzen) (DR1Ma)
	$(\hat{d} = Schichtdicke; \vec{E} = Polungsfeldstärke; \chi^{(2)}_{222} = elektrooptischer Koeffizient mit Erwartungswert 3.9 pmV^{-1})$

Damit besteht das Ziel dieser Arbeit in der Synthese und Charakterisierung sowohl von optisch nichtlinearen Chromophoren als auch der Optimierung der hybriden photoleitenden und Struktur-Polymeren selbst. Die Optimierung von Hybridpolymeren für elektrooptische Anwendungen muß an mehreren Stellen der Chemie ansetzen.

2.2 Der photorefraktive Effekt

Der photorefraktive Effekt wurde 1966 von A. Ashkin et al. in den Bell Laboratories als zunächst störender Effekt ("optical damage") in einem LiNbO₃-Kristall entdeckt [60]. Bald stellte sich jedoch heraus, daß die auftretenden Brechungsindexinhomogenitäten ein Phasenhologramm darstellen und sich für die dynamische Holographie ausnutzen lassen.

2.2.1 Theorie des photorefraktiven Effekts

Überlagert man zwei kohärente Lichtstrahlen in einem photorefraktiven Kristall, so entsteht ein Interferenzmuster, also eine räumliche Verteilung von Stellen hoher und niedriger Intensität im Kristall (Bild a). An den Stellen hoher Lichtintensität werden durch Photoionisation Ladungsträger (Elektronen



in Kristallen und Löcher in Polymeren) freigesetzt. Durch die erhöhte Konzentration an diesen Stellen diffundieren und rekombinieren die meisten Ladungsträger wieder, meist an Störstellen (z.B. Dotierungen). Jedoch migrieren einige Ladungsträger bei angelegtem äußeren E -Feld zu den dunklen Stellen, wo sie in Fallenzuständen festgehalten werden. Dadurch entsteht eine Ladungsträgerverteilung wie in Bild b gezeigt ist. Basierend auf der Poisson Gleichung hat diese lokale Ladungsumverteilung ein elektrisches Feld zur Folge (Bild c), das wegen der räumlichen Ableitung im Gaußschen Gesetz um eine viertel Periode zum Interferenzmuster phasenverschoben ist. Durch den linearen elektrooptischen Effekt, nach dem eine Brechungsindexänderung direkt proportional zum elektrischen Feld ist, entsteht die in Bild d skizzierte Brechungsindexmodulation. Diese stellt ein sogenanntes Volumenhologramm auf Basis des elektro-optischen Effekts dar.

2.2.2 Phänomenologie photorefraktiver Effekte

Als Strahlkopplung bezeichnet man den gerichteten Energietransfer zwischen wechselwirkenden Laserstrahlen in einem photorefraktiven Kristall oder Polymer. Dabei wird durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz Energie aus einem Strahl in den anderen transferiert (nicht unbedingt vom stärkeren in den schwächeren Strahl). Die wichtigsten Konfigurationen der Strahlkopplung sind das Zwei-Wellen-Mischen und das Vier-Wellen-Mischen. Anwendungen sind z.B. die kohärente Signal-/Bildverstärkung, Phasenkonjugation und Neuigkeitsfilterung.





Beim Zwei-Wellen-Mischen wechselwirken zwei Laserstrahlen im photorefraktiven Kristall (oft wird BaTiO₃ verwendet). Der eine Strahl gibt dabei Energie ab (hier Strahl 1), der andere wird verstärkt (Strahl 2). Wird die Bildinformation dem verstärkten Strahl 2 aufgeprägt, erhält man Bildverstärkung, wird sie dagegen dem abgeschwächten Strahl 2 aufgeprägt, kommt es zu Neuigkeitsfilterung.

Das Vier-Wellen-Mischen scheint diesen Namen zu unrecht zu tragen, denn es werden dabei nur drei Strahlen in den Kristall eingestrahlt. Allerdings wechselwirken in der Tat vier Strahlen miteinander, da der vierte Strahl bei diesem Prozeß erzeugt wird. Das läßt sich mit einer Analogie zur Holographie so erklären: Zunächst schreiben Pumpstrahl 1 (P1) und der Signalstrahl (S) ein Hologramm, das dann von Pumpstrahl 2 (P2) aus der anderen Richtung ausgelesen wird. Der so erzeugte konjugierte Strahl (C) pflanzt sich in die Richtung fort, aus der S gekommen ist. Ist P2 die exakte Umkehrung zu P1 (was der Fall ist, wenn beide Laserstrahlen unmoduliert und exakt gegenläufig sind), so ist auch C die exakte (Zeit-)Umkehrung von S. Strahl C ist dann zu S phasenkonjugiert. Hat P2 eine viel höhere Intensität als S, so kann C zu S nicht nur phasenkonjugiert, sondern auch verstärkt sein.

2.2.3 Darstellungsmöglichkeiten und Einteilung photorefraktiver Materialien

Aus der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Theorie zum photorefraktiven Effekt geht hervor, daß ein photorefraktives Polymer folgende Eigenschaften aufweisen muß:

- die lichtinduzierte Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren
- den Transport entweder von Elektronen oder von Löchern
- das Einfangen von Ladungen in Fallenzuständen
- den elektro-optischen Effekt

Die Herstellung photorefraktiver Polymere bzw. Polymermischungen ist prinzipiell auf sechs verschiedenen Wegen möglich. Diese sechs Möglichkeiten unterscheiden sich zuvorderst in ihrer Komplexität, ausgedrückt durch die notwendige Anzahl an Komponenten (s. Abb. 10). Die Zahlenangaben in Abbildung 10 beziehen sich auf die mindestens notwendigen Komponenten mit CT = Charge Transfer Komplex, CG = Charge Generator, NLO = optisch nichtlinearer Chromophor und als Zickzack-Kette dargestellt das Polymer selbst.



Abb. 10: Klassifizierung photorefraktiver Systeme und die Zuordnung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen

Wie aus der Übersicht hervorgeht, können photorefraktive Materialien hinsichtlich der Zahl der Komponenten sowie der polymer-chemischen Struktur klassifiziert werden.

1. Die einfachste Möglichkeit besteht im Dispergieren der ladungserzeugenden (CG), photoleitenden (CT) und elektrooptischen (NLO) Komponenten in einem inaktiven Polymeren. Aufgrund der

notwendigen hohen Konzentrationen dieser Verbindungen in der Polymermatrix bereitet dabei die Phasenseparation große Probleme. Führt sie doch aufgrund von Kristallisation und Inhomogenitäten in der Matrix zur Streuung des einfallenden Laserlichts und letztlich bei minimaler Beugungseffizenz praktisch zum Verlust der Photorefraktivität.

- 2. Die fast beliebige Kombinierbarkeit organischer Chromophore mit einer Vielzahl unterschiedlicher Polymere hat dazu geführt, daß in der Entwicklung dieses Konzept besonders intensiv verfolgt wird. Die Funktionalisierung photoleitender Moleküle oder von Strukturpolymeren mit Azochromophoren hätte im Idealfall die Synergie der Werkstoffeigenschaften des Polymers mit den speziellen physikalischen Eigenschaften der angehängten Seitengruppen zur Folge [61]. In der Praxis erweist sich eine solche Kombination jedoch häufig als problematisch. Entweder gehen bei der Funktionalisierung des Polymeren dessen Eigenschaften ganz oder teilweise verloren oder der photoleitende bzw. elektrooptische Effekt der Seitengruppen ist weder stark noch stabil genug.
- 3. Die Reduzierung der Gehalte an niedermolekularen Verbindungen im polymeren Wirt wird durch die Synthese und Einarbeitung von sog. bifunktionellen Molekülen versucht, welche beide Eigenschaften Ladungstransport (CT) und nichtlineare optische Aktivität (NLO) in sich vereinen. In diesem Fall muß nur eine einzige Verbindung in die inerte Polymermatrix eingearbeitet werden, so daß die Gefahr von Kristallisation und Phasenseparation deutlich vermindert ist. Solche bifunktionellen Verbindungen bestehen aus einem photoleitenden Molekülteil, z.B. DEH, TPD oder Carbazol, und einem elektrooptischen, über Konjugation gekoppelten, elektronenziehende und -schiebende Gruppen enthaltenden Molekülteil, z.B. Stilbene, Azofarbstoffe oder Imine.

Mit den heute erreichten Beugungseffizienzen von nahezu 100 % [62] und Schreib-/Lesezeiten von nur 60 ms [63], sind gepolte photorefraktive Polymere für die bisher dominierenden anorganischen Einkristalle eine ernst zunehmende Konkurrenz geworden. Denn zusätzlich bieten polymere gegenüber kristallinen Materialien folgende Vorteile:

- niedrigere Produktionskosten
- einfachere Herstellung
- leichtere Verarbeitung
- größere Variationsbreite

In der Regel werden polymere Materialen bestehend aus mehreren physikalisch oder chemisch eingearbeiteten Komponenten verwendet. Allerdings besteht ein großes Interesse an Systemen welche Photoleitfähigkeit und optische Nichtlinearität in einer einzigen molekularen bzw. strukturellen Einheit kombinieren, wie ein Blick in die Literatur zeigt [64-68].

Ein weiteres Ziel ist die Synthese eines Materials mit möglichst hoher Glasübergangstemperatur T_g bei maximaler Orientierungsmobilität des NLO-Chromophors während des Polungsvorgangs. Jedoch wird bei Materialien mit sehr hohem T_g die thermische Stabilität der bei Raumtemperatur eingefrorenen Orientierung mit einer ungenügenden Beweglichkeit während des Polungsprozesses im E-Feld erkauft [69]. Die Effizienz photorefraktiver Materialien wird wesentlich durch acht Eigenschaften bestimmt [70]. Wie man anhand der Tabelle 3 leicht erkennen kann, kombinieren hybride, photoreaktive Polymere gegebenenfalls die Vorteile anorganischer und organischer Materialien.

Tab. 3: Anforderungen und Bewertung potentieller Materialien mit photorefraktiven Eigenschaften

	Organische Materialien	Anorganische Materialien	Hybride Materialien
Orientierbarkeit der Dipole im Polungsfeld	hoch	niedrig	hoch
Orientierungsstabilität gepolter Chromophore	mittel	hoch	hoch
Elektro-optische Koeffizienten	mittel	hoch	hoch
Ladungsträgerbeweglichkeit	niedrig	hoch	mittel
Quantenausbeute	niedrig	hoch	mittel
Fallendichte	hoch	niedrig	mittel
Durchschlagsfestigkeit	mittel	niedrig	hoch
Optische Transparenz	niedrig	hoch	hoch

2.3 Der Sol-Gel Prozeß

Der Sol-Gel-Prozeß ist intensiv untersucht und umfassend beschrieben worden [71, 72]. Er basiert auf der Hydrolyse und Kondensation monomerer Elementalkoxide der allgemeinen Zusammensetzung $E(OR)_n$ unter Bildung oxidischer Netzwerke, bestehend aus E-O-E Verknüpfungen. Dem Sol-Gel-Prozeß liegen, stark vereinfachend dargestellt, die folgenden in Abbildung 11 gezeigten Reaktionen und Rückreaktionen zugrunde.



Abb. 11: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Elementalkoxide während des Sol-Gel-Prozesses - mit E = Si, Ti, Zr, Al, B, ... und OR = OMe, OEt, ...

In Reaktion (1) wird das Alkoxid hydrolysiert; im Fall von E = Si zur Orthokieselsäure. Diese kann dann unter intermolekularer Wasserabspaltung gemäß Reaktion (3) oder unter Freisetzung von Alkohol gemäß Reaktion (2) zur Polykieselsäure weiterreagieren. Formales Endprodukt des Sol-Gel-Prozesses ist ein hochkondensiertes Oxid.

Aufgrund der Vielzahl von Ausgangsverbindungen können im Sol-Gel-Prozeß Materialien mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert werden. Durch die Cokondensation verschiedener Elementalkoxide eröffnet der Sol-Gel-Prozeß die Möglichkeit, auf einfache Weise die Eigenschaften verschiedener Stoffe zu kombinieren. Die sehr milden Reaktionsbedingungen ermöglichen es, organische Funktionen in die anorganische Matrix einzubauen. Dies führt zu einer Klasse von molekularen Verbundwerkstoffen, die als anorganisch-organische Nanokomposite oder auch als Hybridmaterialien bezeichnet werden [73].

2.4 Hybride Polymere

Werden bei der Hydrolyse und Kondensation Elementalkoxide mit hydrolytisch stabilen organischen Resten eingesetzt, wird die Materialklasse der anorganisch-organischen Hybridpolymere erhalten [74, 75]. Abhängig von der Funktionalität werden die organischen Reste in Anlehnung an die Chemie des Glases als Netzwerkwandler und als zusätzliche Netzwerkbildner eingeteilt [76].



Abb. 12: Schematischer Aufbau eines Hybridpolymers sowie dessen Bezug zu anderen Materialklassen

Nach dem Aufbau des anorganischen Netzwerkes über den Sol-Gel-Prozeß können die an die anorganischen Baugruppen fixierten polymerisierbaren Gruppen thermisch oder UV-initiiert vernetzt werden. Durch die Verknüpfungsreaktionen dieser sogenannten Netzwerkbildner entsteht eine zusätzliche organische Quervernetzung [77]. Werden organisch modifizierte Elementalkoxide eingesetzt, die keine organischen Polymerisationsreaktionen eingehen, wird das anorganische Netzwerk lediglich durch den sterischen Anspruch der organischen Substituenten beeinflußt. Durch dieses zweistufige Verfahren, Hydrolyse- und Kondensation sowie anschließende Polymerisation, werden anorganisch-organische Copolymere erhalten [78-81]. Entsprechend dem in Abbildung 12 dargestellten schematischen Aufbau werden so Materialien mit neuen Eigenschaften im Grenzbereich zwischen organischen und Silicon-Polymeren sowie anorganischen Stoffe erhalten.

2.5 Carbazol und Carbazol-haltige Polymere

Substitutionsreaktionen wird damit verständlich.

Carbazol und Carbazol-Derivate können im Labor aus 2-Amino- oder 2-Nitrobiphenyl bzw. aus Diphenylamin sowie deren entsprechenden Derivaten synthetisiert werden. Technisch wird Carbazol aus Steinkohlenteer isoliert, im welchem es zu 1,5 Massen-% vorkommt. Der blaue Schwefel-Farbstoff HydronBlue[®] wird kommerziell hergestellt aus der Kondensation von Carbazol und p-Nitrosophenol mit anschließender Sulfurierung. Das 2-Hydroxy-3-carbonsäureamid-Derivat ist Grundlage für die Azofarbstoffe Naphtol AS-LB, AS-SG und AS-SR. Methin-Farbstoffe für elektrophotographische Anwendungen (z.B. Enaminneutrocyanin [82]) und Styryl-Farbstoffe (z.B. AstraRed3G [83, 84]) werden industriell auf Basis von N-Ethylcarbazol hergestellt. Und besonders licht- und migrationsstabile Dioxazin-Farbstoffe sowie Pigmente für das Einfärben von Kunststoffen werden ausgehend von N-Ethyl-3-aminocarbazol hergestellt (z.B. PigmentViolett23 für PVC und Polystyrol [85-87]). Das Carbazol-Derivat (RS)-1-(9H- carbazol-4-yloxy)-3-[[2-(2-methoxyphenoxy)ethyl] amino]-2-propanolhat hat als nicht-selektiver β–Blocker Carvedilol[®] sogar Eingang in die pharmazeutische Industrie gefunden [88]. Carbazole liegen in der Regel in der sog. 9H-Form vor und werden ohne diese Angabe bezeichnet. Carbazole werden in der konventionellen Form gezeichnet; d.h. die Ringpositionen werden übereinstimmend mit dem Ringsystem File (RSF) indiziert (s. Abb. 13, [89]. Carbazol-Moleküle sind gespannte Ringsysteme. Die negative Partialladung der C³- und C⁶- bzw. C¹- und C⁸-Atome kann über polare Resonanzstrukturen beschrieben werden Dies ist das auffälligste Strukturmerkmal und bietet eine qualitative Erklärung für die nukleophile Reaktivität dieser Positionen. Die Orientierung bei elektrophilen



Abb. 13: Bezifferung nach IUPAC sowie Resonanzstrukuren des Carbazol-Systems 9H-Carbazol (Dibenzopyrrol, 9-Azafluoren)

Die experimentellen Ergebnisse elektrophiler Substitutionen am Carbazol korrelieren mit den berechneten Elektronendichten an den Carbazol-Atomen [90, 91].

Seitdem H. Hoegl 1957 erstmals die Photoleitfähigkeit von Poly(N-vinylcarbazol) beschrieben hatte, wurde eine Vielzahl Carbazol-haltiger Polymere synthetisiert und untersucht [92, 93]. Heute werden photoleitende Polymere in Fotokopierern, Laserdruckern und elektro-fotographischen Druckplatten eingesetzt [94, 95]. Eine stattliche Zahl von Methacrylat- und Acrylatpolymeren mit N-(ω-Alkyl)-carbazolen als Seitengruppe wurden von D. Haarer und P. Strohriegl auf den in Abbildung 14 skizzierten Routen hergestellt [96, 97].

Tab. 4: Variationen in der Spacer-Länge zwischen Polymerrückgrat und potoleitender Komponente

	w -(N	ω -(N-carbazolyl) alkyl acrylate bzwmethacrylate				
ω=	2	3	5	6	11	
alkyl =	ethyl	propyl	pentyl	hexyl	undecyl	





Die bekannten und gewöhnlich für PVK benutzten Sensibilisatoren sind mit Carbazol Charge-Transfer Komplexe bildende Elektronenakzeptoren wie die Lewis-Säuren 2,4,7-Trinitrofluorenon, Chloranil und Tetracyanochinolindimethan. In jüngster Zeit sind auch Phtalocyanine, Azo- und Isochinolino-Farbstoffe sowie die Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure und ihre Derivate hinzugekommen [107, 108].

2.6 Perkolationsschwelle und Photoleitung in Carbazol-haltigen Polymeren

Perkolationstheorien beruhen üblicherweise auf einem Gittermodell, um damit die speziellen Strukturen von Netzwerken zu beschreiben [109]. Eins der einfachsten Beispiele ist das zweidimensionale Gitter, das aus lineare verknüpften Polymeren gebildet wird. In statistischen Perkolationstheorien ist jeder Knotenpunkt mit der Wahrscheinlichkeit p besetzt, unabhängig von den benachbarten Verknüpfungsstellen. In einem solchen statistischen zweidimensionalen Gitter gibt es einige, beinahe "unendliche" Moleküle, wobei in diesem Zusammenhang "unendlich" bedeutet, daß der Polymerfaden die gesamte Probe überspannt. Mathematische Methoden, um diese Schwelle analytisch exakt zu berechnen, sind bisher auf zwei Dimensionen beschränkt [110]. Aus diesem Grund werden in der Praxis nur Näherung, üblicherweise Monte-Carlo-Simulationen, benutzt. Auf Basis statistischer Gittermodelle ist leicht zu verstehen, warum die Bildung eines Gels ein kritisches Phänomen ist. Denn nur ein paar zusätzliche Bindungen sind im Umkreis des Gelpunktes notwendig, um ein Molekül zu bilden, welches die ganze Probe durchzieht. Die Perkolierungstheorie betont damit die Allgemeingültigkeit von kritischen Phänomenen und räumlicher Dimensionalität [111]. Allerdings sind die Perkolationsmodelle derzeit noch weit davon entfernt die eigentliche Bildung perkolierender Netzwerke quantitativ zu beschreiben. In den Simulationen sind die Bindungen zu starr, ist die thermische Bewegung von Molekülen unterdrückt und werden notwendige chemische Regeln der Bindungsbildung ignoriert. Die Perkolierungstheorie ist im wesentlichen dazu geeignet, die Verhaltensweise nahe dem kritischen Schwellenwert der Vernetzung p_c zu beschreiben, weil dort die spezifischen Merkmale des chemischen Systems vernachlässigt werden können.

Wie bereits in Kap. 1.2.2 gezeigt, ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ in amorphen Photohalbleitern wie PVK, PPV, etc. weitaus geringer als in anorganischen Materialien wie Se, a-Si oder TiO₂. In polymeren Materialien hängt die intermolekulare Delokalisation von Ladungen häufig von der Überlappung von π -Orbitalen der einzelnen Ladungstransporteinheiten ab. Da die Überlappungswahrscheinlichkeit von π -Orbitalen benachbarter aromatischer Systeme exponentiell mit dem intermolekularen Abstand abnimmt, hängt die Ladungsträgerbeweglichkeit einerseits von der Konzentration und andererseits von der räumlichen Anordnung der ladungstransportierenden molekularen Baugruppen ab. Der Abstand zwischen molekularen Baugruppen kann aus dem mittleren Gyrationsradius einer frei drehbaren Polymerkette abgeschätzt werden [112]:

$$\langle r_q^2 \rangle = 2n\ell^2$$

Unter Verwendung der Bindungslängen ℓ der unten abgebildeten Tabelle und der Annahme tetraedrischer Bindungswinkel ($\alpha = 109^{\circ}$) kann der durchschnittliche mittlere Abstand $\sqrt{\langle r_g^2 \rangle}$ zwischen den einzelnen funktionalen Baugruppen, in Abbildung 15 die rot dargestellten Ladungstransportkomponenten, berechnet werden.



Abb. 15: Grundlagen zur Berechnung der Perkolationsschwelle [113, 114]

Weil die Überlappungswahrscheinlichkeiten der aromatischen π -Orbitale von den Gyrationsradien abhängen, können für die in Abbildung 15 prinzipiell abgebildeten Matrices die Perkolationswahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Konzentrationen an Carbazol-Derivaten berechnet werden. Ohne Berücksichtigung realer Bindungs- , Knäuel- und Konformationsverhältnisse ergibt sich die in der folgenden Abbildung 16 eingezeichnete Perkolationsschwelle.



Abb. 16: Berechnung der Perkolationsschwelle für verschiedene Gehalte an silanisiertem Carbazol exemplarisch in einer hybriden Matrix bestehend aus Tetramethylsilan, 3-Glycidylpropyl-trimethoxysilan und Titantetraethylat (TGTi-Matrix)

Wie man anhand der Abbildung 16 erkennen kann, ist für den Transport von Ladungen in einer Matrix ein Gehalt an funktionalisiertem Carbazol von ca. 50 mol-% erforderlich. Des weiteren zeigen die Ableitungen der beiden blau gezeichneten Kurven, daß ein lokales Maximum der Perkolationswahrscheinlichkeit bei einer Konzentration von 65 mol-% an silanisiertem Carbazol erreicht wird.

Im Mittelpunkt der experimentellen Arbeiten stand die Entwicklung organisch-anorganischer Funktionspolymere. Es konnte durch gezielte synthetische Arbeit eine ganz Reihe neuartiger Edukte für den Sol-Gel Prozeß entwickelt werden. Bei diesen handelt es sich um Silane mit nichtlinearen optischen, photoleitenden und photosensibilisierenden Eigenschaften.

2.7 Synthesemethoden von Azofarbstoffen

- 1. Durch Reduktion von Nitrobenzen-Derivaten in alkoholischem Kaliumhydroxid [115], in alkalischen Medien mit Zinn oder Eisen, mit Glucose und Zinn(II)-Salzen sowie durch Elektrolyse.
- 2. Die Reduktion von Diazoniumsalzen durch ammoniakalisches Kupferoxid führt nicht wie erwartet zu Hydrazinen sondern zu Azobenzen-Deivaten [116, 117]. Die sog. Vorländer-Reaktion verläuft vermutlich über primär gebildete Arylradikale, die in Gegenwart eines Reduktionsmittels mit einem Diazonium-Ion reagieren [118].
- 3. Die Oxidation von Aminen führt unter bestimmten Bedingungen zu aromatischen Azoverbindungen [119].
- 4. Durch Diazogruppen-Übertragung entstehen symmetrische Azoverbindungen [120].
- 5. Die Umsetzung von Nitrosoverbindungen mit Aminen ist auf Benzen-Derivate beschränkt [121].
- 6. Die Thermolyse von Aminen mit Nitrobenzen-Derivaten und Natriumhydroxid ist im Reaktionsablauf noch ungeklärt [122].
- 7. Durch die oxidative Kupplung von Amidrazone mit einer Kupplungskomponente, unter formaler Abgabe zweier Wasserstoffatome, sind Azoderivate aromatischer Heterocyclen zugänglich [123, 124].

Die oxidative Azo-Kupplung ist präparativ interessant, weil sie über Azidiniumsalze auch zu Azamethinen und aliphatischen Azoverbindungen führt [125, 126, 127, 128].

- 8. Die Kupplung eines Diazosulfonats mit einem Diazonium-Ion erlaubt es Azoverbindungen aufzubauen, die keine Elektronendonator-Gruppen (OH, NH₂, etc.) tragen [129, 130].
- 9. Praktisch alle technischen Azofarbstoffe werden mit einer Azo-Kupplungsreaktion aus Diazoverbindungen und Kupplungskomponenten hergestellt [131].

Die **Diazotierung** aromatischer primärer Amine ist die erste der beiden Reaktionsstufen [132]. Sie wird normalerweise in mineralsaurer, wäßriger Lösung durch Einwirken von Natriumnitrit bei Temperaturen um 0 °C durchgeführt. Bei schwach basischen Aminen kann in Oleum diazotiert werden; als Diazotierungsreagenz dient die einfach herstellbare Nitrosylschwefelsäure (HSO₄NO). Da sulfogruppenhaltige Amine in sauren Medien relativ schwer löslich sind, können sie nach der indirekten Methode diazotiert werden, indem man das Amin unter Zusatz von Soda oder Lauge als Anion löst, die ungefähr neutrale Lösung mit Natriumnitrit versetzt und das Gemisch zur vorgelegten Mineralsäure gibt. Weitere Diazotierungsmethoden finden sich in der Literatur [133, 134].

Im Mechanismus der Diazotierung ist die Nitrosierung der Amino-Gruppe der wichtigste Schritt [135, 136]. Im Fall von sekundären Aminen bleibt die Reaktion wegen der Bildung von Nitrosaminen auf der Nitroso-Stufe stehen. Im Fall von primären Aminen entstehen ebenfalls zuerst Nitrosamine, die sich aber rasch über das Diazohydroxid in Diazonium-Ionen umwandeln (s Abb. 17).



Abb. 17: Mechanismus der Diazotierungsreaktion [137]

Bei der **Azo-Kupplung** gibt es für jede Kombination von Diazo- und Kupplungskomponente einen optimalen pH-Bereich. Er ist begrenzt durch diejenige Azidität, welche zahlenmäßig dem pK-Wert der Kupplungs- bzw. Diazo-Umlagerungskonstante entspricht [138]:

- Amine pH = 4 9
- Enole pH = 7 9
- Phenole pH = 9 12

Die pH-Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit erklärt auch, warum bei Kupplungskomponenten der Reaktionsort des Diazotats durch den pH-Wert des Reaktionsmediums bestimmt werden kann.

Eine Temperaturerhöhung hat meistens keinen günstigen Einfluß, weil die Zersetzungsreaktion des Diazotats eine größere Aktivierungsenergie und damit einen größeren Temperaturgradienten als die Azo-Kupplung hat.

Der Zusatz von Kochsalz vor der Azo-Kupplung bewirkt eine Ausbeuteerhöhung. Dies kann mit der unterschiedlichen Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der Kupplungs- und Zersetzungsreakion von der Ionenstärke erklärt werden; mit dem sog. Bröndstedschen Salzeffekt.

Die allgemeine Basenkatalyse, die dem Zusatz von Pyridin zugrunde liegt, spielt nicht nur für die generelle Beschleunigung von Azo-Kupplungen eine Rolle, sondern sie beeinflußt auch die Orientierung.

Diese und andere Besonderheiten der Azo-Kupplungsreaktionen sind zusammenfassend in der Literatur dargestellt [139].

Für die eingehend untersuchte Substitutionsreaktion bei der Azo-Kupplung wird der in Abbildung 18 dargestellte S_E -Mechanismus postuliert [140].



Abb. 18: Mechanismus der Kupplungsreaktion [141, 142]

In einer ersten Stufe wird das elektrophile Diazotat an die Kupplungskomponente Ar-H unter Bildung eines Zwischenprodukts angelagert. In einem Folgeschritt wird das Proton auf den Protonenakzeptor B übertragen. Für Überlegungen zur Produktverteilung, wie Mono-, Diazo-, u.a. Substitute, ist es wesentlich im Reaktionsmechanismus zwischen Übergangszustand und Zwischenprodukt klar zu unterscheiden. Denn die Ursache für die unterschiedlichen Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten ist in der sterischen Anordnung des <u>Zwischenprodukts</u> zu suchen - nicht wie häufig fälschlicherweise angenommen im Übergangszustand.

Reichert sich das Zwischenprodukt während der Reaktionsfolge nicht an, gilt die sog. Bodensteinsche Stationaritätsgleichung [143]:

$k_2 \cdot [B] < k_1$	U	$k_1 < k_{-1}$	
$k_2 \cdot [B] < k_{-1}$	\cap	k₂·[B] ~ k ₋₁	Reaktion stark basenkatalysiert \Rightarrow RG ~ k ₂ /k ₋₁
$k_2 \cdot [B] > k_{-1}$			Reaktion ist nicht basenkatalysiert

In den letzten Jahren sind experimentelle Beweise dafür gefunden worden, daß zwei Typen von Zwischenprodukten bei elektrophilen aromatischen Substitutionen existieren, σ - und π -Komplexe [144].

3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, grundlegende Untersuchungen an anorganisch-organischen Polymersystemen durchzuführen, die durch Dotierung mit organischen und anorganischen Komponenten photo- und elektro-aktive Eigenschaften erhalten sollen. Aus dieser Zielsetzung heraus ergaben sich zwei große Schwerpunkte mit jeweils mehreren Teilzielen:

- 1. Die Synthese und Charakterisierung der Systemkomponenten
 - Synthese und Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von TiO₂-Nanopartikeln, physikalischer bzw. chemischer Einbau von nanokristallinen Halbleiterpartikeln als anorganische Elektronenleiter in hybride Matrices.
 - ◆ Synthese geeigneter Sensibilisatoren für eine effektive Erzeugung und Injektion von Ladungsträgern in TiO₂-Nanopartikel.
 - Synthese und Modifikation von Carbazol-Derivaten für den Einsatz als organische löcherleitende Komponenten in Hybridpolymeren.
 - Synthese und Charakterisierung von bifunktionellen Silan- bzw. Methacrylatmonomeren, in welchen sowohl photoleitende als auch nichtlineare optische Eigenschaften vereint sind. Basis solcher vollfunktionalisierter photorefraktiver Komponenten sollten Carbazol-Derivate sein, welche über die Azo-Gruppe zum NLO-Chromophoren erweitert werden.
 - Funktionalisierung bekannter NLO-Chromophore für die kovalente Anbindung an das Rückgrat hybrider Polymere.
- 2. Die geschickte Kombination organischer Farbstoffe mit den elektronenleitenden anorganischen oder löcherleitenden organischen Komponenten in hybriden Polymeren zu Materialien mit den Eigenschaften optische Nichtlinearität, Photoleitung und photochemische Stabilität
 - Die Arbeiten zur optischen Nichtlinearität beinhalten sowohl die Copolymerisation von NLO-Chromophoren mit Organosilanen als auch die physikalische Charakterisierung dieser Farbstoffdotierten Hybridpolymeren.
 - Zur Untersuchung eventueller Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit der umgebenden Polymermatrix dient die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen photochemischer Stabilität und Struktur des Polymeren.
 - Die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen haben das Ziel, durch ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hybrider Polymere sowohl die photochemische Stabilität zu erhöhen als auch eine Steigerung der $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten zu erreichen.
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Photoleitende anorganische Titandioxid-Partikel

4.1.1 Übersicht

Kolloidale Titandioxid-Partikel der Größe $5 \le d \le 20$ nm sollten eigentlich die gleichen Materialeigenschaften wie gewöhnliche TiO₂-Kristalle aufweisen [145, 146]. Jedoch wurde auch von TiO₂-Pulvern mit Partikelgrößen von 3.8 nm berichtet, die bereits einen deutlichen Größenquantisierungseffekt zeigen [147]. Die verschiedenen Synthesemöglichkeiten von TiO₂-Nanopartikeln und deren gegenüber makroskopischen Festkörpern differierende Eigenschaften, wie z.B. die größenbedingten Quantisierungseffekte, Vergrößerung der Bandlücke, Blauverschiebung des UV/Vis-Spektrums, etc. sind ein Schwerpunkt dieser Arbeit [148-150].

Grundlage der auf den nachfolgenden Seiten dargestellten Ergebnisse und Interpretationen zu TiO₂-Nanopartikel enthaltenden Solen sind die in der Abbildung 19 zusammengefaßten Synthesevarianten.



Abb. 19: Überblick über die durchgeführten Variationen zur Darstellung kolloidaler TiO₂-Sole (Acetessigester = Acetessigsäureethylester; Essigester = Essigsäureethylester)

Es existiert umfangreiche Literatur über eine Vielzahl an Versuchen Partikelgröße, -wachstum, Nukleation und Agglomeration durch die Verwendung oberflächenaktiver [151-154] oder chelatisierender Substanzen [155-163] sowie koordinierender Lösungsmittel [164] zu kontrollieren. All diesen Maßnahmen und Varianten gemeinsam ist der Versuch, den Hydrolyse- und Kondensationsprozeß bei der Bildung von TiO₂-Partikeln aus Titanalkoxiden zu beeinflussen. Deshalb soll zuerst die Kinetik der Hydrolyse von Ti(OEt)₄ zu TiO₂ kurz dargestellt werden. Danach erfolgt eine eingehende Beurteilung der Steuerungsinstrumente des Sol-Gel Prozesses hinsichtlich Partikelgröße und Kristallisation.

4.1.2 Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse und Kondensation

4.1.2.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxids

Die Alkoholate der Übergangsmetalle der vierten Nebengruppe $M(OR)_4$ sind äußerst reaktiv. Die elektronegativen OR-Gruppen als harte Lewis-Säuren bzw. π -Donatoren stabilisieren das Metallkation in seiner höchsten Oxidationsstufe +IV, wodurch ein nukleophiler Angriff am Zentralatom M begünstigt wird. Damit erklärt sich die Abnahme der Hydrolyseempfindlichkeit in der Reihenfolge [165, 166] :

$$Ti(O^{i}Pr)_{4} >> Ti(OEt)_{4} > Ti(O^{n}Bu)_{4}$$

Auch die Abschirmung durch den sterischen Anspruch des Alkoholats beeinflußt die Hydrolysegeschwindigkeit:

$$O^{i}Pr > O^{t}Bu \approx O^{n}Bu$$

Sowohl die Hydrolyse als auch die anschließende Polykondensationsreaktion der Alkoxide verläuft unterschiedlich schnell. Ein mögliches Kriterium zur Beurteilung könnten die unterschiedlichen Gelierzeiten bilden, die in Abbildung 20 dargestellt sind. Der Gelpunkt selbst ist dagegen unabhängig von Reaktionszeit und -temperatur.



Abb. 20: Einfluß des Titanalkoxids und der Reaktionstemperatur auf den Gelpunkt

4.1.2.2 Einfluß des verwendeten Alkoholats

Titanalkoxide in alkoholischer Lösung neigen dazu, die ursprünglich an das Zentralatom koordinierten Alkoholmoleküle gegen die eventuell nukleophileren oder sterisch weniger anspruchsvollen Lösungsmittelmoleküle auszutauschen. Für die Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit des Partikelwachstums muß dieser Ligandenaustausch verhindert werden. Dazu wurden die Titanalkoholate im korrespondierenden Alkohol gelöst, mit der 1.5-fachen überstöchiometrischen Wassermenge hydrolysiert und insgesamt 5 Stunden lang bei 80 °C refluxiert. Aus den während des Kondensationsprozesses in Abständen von jeweils einer halben Stunde durchgeführten DLS-Messungen konnten zwei wichtige Erkenntnisse gewonnen werden:

- 1. Die Partikelgröße nimmt bei höheren Alkoholaten zu vermutlich proportional zur Zahl an C-Atomen und dem Verzweigungsgrad des Alkohols.
- 2. Höhere Alkoholate verursachen eine breitere Verteilung der Partikelgrößen.

4.1.2.3 Effekte der Komplexliganden

Die Empfindlichkeit verschiedener Metallalkoxide gegenüber Hydrolyse und Kondensation ist vor allem abhängig von der Partialladung am Metallatom und dessen Fähigkeit die Koordinationszahl zu erhöhen [167]. Nach dem Modell der Partialladungen kann ein Ligand umso leichter entfernt werden, je größer seine Partialladung ist (s. Tab. 5, [168].

	Ti(O ⁱ Pr) ₄	Ti(OEt) ₄	Ti(O ⁿ Bu) ₄
δ(Τί)	+ 0.61	+ 0.63	+ 0.66
δ(OR)	- 0.15	- 0.10	- 0.15
		δ(ε	$a_{cac} = -0.65 > \delta(0) = -0.89$

Tab. 5: Partialladungen verschiedener Titanalkoxide

Durch die Komplexierung mit chelatisierenden Liganden kann die Hydrolyse verlangsamt und damit besser kontrolliert werden.

Zu einer ethanolischen Lösung von Titantetraethylat wurde das jeweilige Komplexierungsreagenz zugegeben und ca. 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei der anschließenden langsamen Zugabe einer stöchiometrischen Wassermenge unter Rückfluß werden teils klare, teils milchig-trübe TiO_2 -Sole erhalten (s. Tab. 6).

Tab. 6: Einfluß von Komplexliganden auf die Kristallinität von T	ïΟ ₂
--	-----------------

	Ti(OEt) ₄ +	n R-COOH	Ti	$(OEt)_{4-n}(R-COO)_n +$	n EtOH
		n [mol]	Stabilität und Optik des Sols	Bindungsstruktur Metall-Ligand	Kristallinität
1	 Essigsäure ^{a)} 	≤ 2	stabil, trüb	bidental- chelatisierend	trotz Reflux (78°C) amorph
$R = CH_3$	> 2	stabil, klar	bidental- verbrückend	kristallin ab 450 - 500 °C	
2.	Propionsäure ^{b)} R = C ₂ H ₅	2 - 10	stabil, klar	bidental- chelatisierend	kristallin ab 350 - 400 °C
3.	Methacrylsäure ^{c)} R = C ₃ H ₅	$\geq \frac{2}{3}$	instabil, milchig	bidental- verbrückend	amorph

- a) Essigsäure verzögert durch die Bildung von Chelatkomplexen die Hydrolyse und Kondensation des Metallalkoxids [169]; die ethanolischen TiO₂-Sole sind deutlich lagerstabiler. Die Banden des organischen Liganden im FTIR verschwinden ab einer Sintertemperatur von 300 °C, Kristallisation setzt ab 450 °C ein.
- b) Die Hydrolyse liefert zwar gemäß DLS 5 nm kleine Partikel, diese werden jedoch erst ab Temperaturen von 350 bis 400 °C kristallin - abhängig von der Menge zugegebener Propionsäure.
- c) Durch die Komplexierung mit mehr als $\frac{2}{3}$ mol Methacrylsäure pro mol Ti(OEt)₄ tritt bei der Hydrolyse kein Verzögerungseffekt auf, die Gelierzeit verkürzt sich deutlich auf wenige Stunden. Wird Methacrylsäure in geringeren Mengen eingesetzt, bilden sich stabile, jedoch milchig-trübe Sole amorpher TiO₂-Partikel.

Die Reaktivität des im Sol-Gel Prozeß bevorzugt eingesetzten Titantetraethylats kann mit Hilfe sehr verschiedener Komplexliganden herabgesetzt werden. Jedoch nur um den Preis größerer Partikel mit breiterer Verteilung und geringerer Kristallinität.

4.1.2.4 Einfluß der Reaktionsdauer

Zu einer siedenden ethanolischen Lösung von Titantetraethylat wurde die stöchiometrische Menge an Wasser über einen Zeitraum von 3 h mit konstanter Geschwindigkeit zugetropft. Im Abstand von jeweils 30 Minuten wurden dem Ansatz jeweils ein bis zwei Milliliter entnommen und der Wassergehalt mittels Karl-Fischer Titration bestimmt.

Korreliert man den mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration zeitlich verfolgten Wasserverbrauch mit der während der gesamten Reaktion bis zum Zeitpunkt t = 3 h konstant zugegebenen Wassermenge, so kann man folgende drei Phasen der Hydrolyse und Kondensation des Titanalkoxids zum Titandioxid unterscheiden (s. Abb. 21).



Abb. 21: Zeitlicher Verlauf des prozentualen Wassergehalts bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsansatzes bei der Hydrolyse von Ti(OEt)₄ mit der stöchiometrischen Wassermenge

Phase

- -Ti-OR + H₂O -Ti-OH + ROH
- Zunächst vergrößert sich die Koordinationszahl des Titan-Zentralatoms durch die nukleophile Addition von Wasser und es entstehen über Hydroxy-Gruppen verbrückte Oligomere, –Ti–OH–Ti– OH–. Wenn die meisten Zentralatome ihre Koordinationszahl von vier auf sechs erhöht haben, ist dieser Reaktionsschritt beendet.

Phase II

- -Ti-OH + HO-Ti-Ti-O-Ti-H + H₂O Durch die Substitution fast aller Alkoholat- durch Hydroxy-Gruppen, zum Teil in verbrückenden Positionen, sind am Zentralatom Titan keine energetisch günstigen Stellen für weitere nukleo-
- phile Additionen mehr frei.
 Im nächsten Schritt führt die langsam einsetzende Kondensationsreaktion zur Bildung von oxidischen Polymeren und Wasser. Dies führt letztendlich durch Aggregation und Kristallisation zur Bildung von partikulären Kristalliten.

Phase III

Mit abnehmender Konzentration an Hydroxy-Gruppen gewinnt die Eliminierung von Alkohol an Bedeutung, da die Polykondensation unter Freisetzung von Alkohol in direkter Konkurrenz zur Polykondensation unter Eliminierung von Wasser steht (siehe Phase II).

Die aus den Messungen gewonnenen Kurvenverläufe bestätigen den diskutierten Reaktionsablauf der Hydrolyse und Kondensation des Titanalkoholats Ti(OEt)₄.

Bei der in alkoholischen Lösungen schnell und in wäßrigen sehr schnell ablaufenden Hydrolyse von Titanalkoxiden ($Ti^{+IV}(OR)_4$) entstehen zunächst gemischte Alkoxy/Hydroxy-Verbindungen $Ti(OR)_{4-x}(OH)_x$ und anschließend die im Verhältnis zu ihrer Größe hochgeladenen Spezies $TiO(OH)_2$ und $Ti(OH)_4$.

Abhängig von der Konzentration der als Katalysator zugesetzten Säure und dem Vorhandensein mehr terminal oder mehr verbrückend koordinierten Sauerstoffs, können viele oder nur wenige nukleophile Ti–OH-Einheiten protoniert werden, was eine selektive Inhibierung von Kondensationsreaktionen darstellt.

4.1.2.5 Einfluß der zugegebenen Wassermenge

Während das 10 Massen-% Ti(OEt)₄ enthaltende Sol refluxierte, wurde das ebenfalls mit Ethanol verdünnte Reaktionswasser konstant zugetropft. Der Hydrolyse- und Kondensationsprozeß wurde anhand regelmäßig entnommener kleiner Proben mit Hilfe der Karl-Fischer Titration sowie mit Berchzahl-Messungen verfolgt (s. Abb. 22).



Abb. 22: Der auf 1 mol Edukt normierte Zusammenhang zwischen Wassereinsatz, Wasserverbrauch bzw -überschuß und Brechzahl bei der Hydrolyse und Kondensation eines refluxierenden Ti(OEt)₄/ETOH-Sols (1/9 w/w)

Wie man in Abbildung 22 sieht, kommt es in der Karl-Fischer Titrationskurve bei einem Ti(OEt)₄:H₂O-Verhältnis von 1:3 zur Ausbildung eines Wendepunkts. Bis zu einem molaren Verhältnis von 1 : 2 wird das gesamte zugegebene Wasser zur Hydrolyse des Alkoholats verbraucht. Der steile Anstieg und die Bildung des Plateaus werden durch den unter Wasserabspaltung verlaufenden Kondensationsprozeß verursacht. Das über diesen Punkt von 1:2 hinaus zugetropfte Wasser wirkt lediglich im Sinne des Massenwirkungsgesetzes (Prinzip von LeChatelier), jedoch greift es nicht unmittelbar in den Reaktionsmechanismus ein. Die parallel gemessene Brechzahl sinkt über die gesamte Reaktion hinweg ab.

Die in den Abbildungen 21 und 22 gezeigten Kurvenverläufe unterstützt die Theorie von C.J. Brinker, wonach der Hydrolyse- und Kondensationsprozeß von Metallalkoxiden mit einem S_N 2-Mechanismus beschrieben werden kann [170].

$$H_{H} \xrightarrow{O^{-} + \delta^{+} \text{Ti}(O \text{ Et})_{4}} \xrightarrow{\delta^{+} \text{H}} \xrightarrow{O^{-} \text{Ti}(\delta^{-} O \text{ Et})_{4}} \xrightarrow{H} H^{-} \text{Ti}(O \text{ Et})_{3} + H^{-} \text{HOEt}$$

Hydrolyse und Kondensation laufen über eine nukleophile Substitution (S_N) ab. Der erste Schritt ist dabei die nukleophile Addition des H₂O-Moleküls, gefolgt von einem Protonentransfer vom angreifenden Nukleophil auf das Alkoholat-Ion und der anschließenden Eliminierung eines Alkoholmoleküls.

4.1.3 Steuerung der Kristallinität

Titandioxid-Gele können sowohl völlig amorph aber auch durchzogen von einem Netzwerk aus Anatas-Primärpartikeln hergestellt werden [171, 172]. Es konnte durch die Kombination der Röntgen- (SAXS) sowie Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), BET-Messungen und Elektronenmikroskopie gezeigt werden, daß Partikel von ungefähr 50 nm im Durchmesser durch die Agglomeration 5 nm großer, kristalliner Nanopartikel gebildet werden. Durch die Aggregation dieser Partikel wiederum erhält man schließlich ein dreidimensionales Netzwerk. Eine verzweigte, fraktale Struktur ähnlich den Polymeren wurde aus den Daten von Röntgenkleinwinkelstreuungen an amorphen und teilkristallinen Gelen, die Primärpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 5.2 nm (teilkristallin) bzw. 2.5 nm (amorph) enthielten, bestimmt [173, 174].

4.1.3.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxids

Die Prinzipien nach der die Netzwerkbildung abläuft, sind für anorganische Nicht-Silikate die gleichen wie für SiO₂-Gele. Metallalkoxide sind jedoch viel reaktiver gegenüber Wasser als homologe Alkoxysilane. Dies wird bedingt durch die niedrigere Elektronegativität, höhere Lewis-Acidität und die Möglichkeit, die Koordinationszahl zu vergrößern [175]. Deshalb vermindert sich auch die Reaktivität vierwertiger Metallalkoxide gegenüber Hydrolyse in der Reihenfolge:

$$Si(O^{i}Pr)_{4} < Sn(O^{i}Pr)_{4}, Ti(O^{i}Pr)_{4} < Zr(O^{i}Pr)_{4} < Ce(O^{i}Pr)_{4}.$$

Der Sauerstoff-Gehalt in Metalloxid-Partikeln kann der Quantifizierung von Versuchsparametern wie Alkoxid-Konzentration, Reaktionstemperatur, Art des Mineralisator, etc. dienen [176]. Um den theoretischen O-Gehalt zu erreichen, müßte ein unendlich großes Teilchen ohne terminale OH- und OR-Gruppen entstehen [177]. Die Konzentration der Hydroxy- und Alkoxy-Gruppen sowie deren Verhältnis zueinander, hängen entscheidend von den Hydrolysebedingungen ab.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die weißen Niederschläge 1 h lang bei 100 °C getrocknet und gewogen. Das Verhältnis von tatsächlich erhaltener zu erwarteter Masse an Niederschlag wird in Übereinstimmung mit der Literatur als Sauerstoff-Gehalt definiert:

$$O[\%] = \frac{m[TiO_x(OH)_y(OR)_z]}{m[TiO_2]} \cdot 100$$

Tab. 7:Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Gehalt und den beiden wichtigen pulverdiffrakto-
metrischen Daten Reflexintensität und Halbwertsbreite

	Sauerstoff- berechnet		Gehalt [%] bestimmt	(101)-Reflex Intensität	in den XRD-Spektren Halbwertsbreite [grd]
M[TiO ₂]/M[Ti(OEt) ₄]	=	35.0	79 ± 2	225 ± 5	1.5 ± 0.3
$M[TiO_2]/M[Ti(O^iPr)_4]$	=	28.1	75 ± 2	456 ± 5	0.8 ± 0.3
M[TiO ₂]/M[Ti(O ⁿ Bu) ₄]	=	23.5	64 ± 2	611 ± 5	0.5 ± 0.2
M[TiO ₂]/M[Ti(OH) ₄]	=	68.9			

Die Tabelle 7 zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des Sauerstoff-Gehalts und den diffraktometrischen Daten Reflexintensität und -halbwertsbreite besteht. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde der Frage nachgegangen, ob ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Gehalt und Kristallinität auch für die Art und Konzentration verschiedener Mineralisatoren postuliert werden kann.

4.1.3.2 Einfluß des Mineralisators

Im Gegensatz zu organischen Polykondensationen, die in Masse ablaufen, erfordern diese im Sol-Gel Prozeß die partielle Hydrolyse und hinreichende Diffussion der Metallalkoxide. Ein die Kinetik der Partikelbildung mitbestimmender Faktor ist deshalb sowohl die Konzentration des Metallalkoxid/Alkohol-Systems als auch die Konzentration des Wassers [178, 179].

Folglich sollte man zu analogen Ergebnissen wie im vorangeganenen Kap. 4.1.3.1 gelangen, wenn die Auswirkungen verschiedener Hydrolysebedingungen auf den Sauerstoff-Gehalt und die Kristallinität der Teilchen untersucht werden (s. Tab. 8).

Hydro	lysebedingu	ingen	Sauerstoff-	Gehalt [%]	(101)-Reflex-
Mineralisator ^[1]	$T_{Reaktion}$ ^[2]	c[Ti(OEt) ₄] ^[3]	2 h, 100 °C	5 h, 500 °C	intensität ^[4]
[5]	25 °C	10 Massen-%	87 ± 1	92 ± 1	960
[5]	78 °C	10 Massen-%	88 ± 1	94 ± 1	1280
[5]	78 °C	1 Massen-%	90 ± 1	96 ± 1	1960
HNO ₃ (70 %)	78 °C	10 Massen-%	72 ± 1	76 ± 1	1160
CF ₃ SO ₃ H	78 °C	10 Massen-%	75 ± 1	89 ± 1	980
H ₂ O ₂ (30 %)	78 °C	10 Massen-%	78 ± 1	84 ± 1	350

Tab. 8:Abhängigkeit des Sauerstoff-Gehalts und der XRD-Reflexintensität von der Art des
Mineralisator

^[1] stöchiometrische Hydrolyse mit 0.2 mol Mineralisator bezogen auf 1 mol Alkoxid

^[2] Temperatur während der gesamten Reaktionsdauer von 2 h

^[3] Konzentration an Titantetraethylat in Ethanol

^[4] basierend auf den auf Silicium normierten Pulverdiffraktogrammen der 5 h lang bei 500 °C getemperten Proben

^[5] Hydrolyse mit reinem, 2-fach destilliertem Wasser

Der Anstieg des Sauerstoff-Gehalts der bei 500 °C getemperten Proben gegenüber den bei 100 °C getrockneten Proben korreliert zu 92 %. D. h. die Zunahme des Sauerstoff-Gehalts ist mit 92 %-iger Wahrscheinlichkeit durch die Sintertemperatur bedingt. Wegen der oxidierenden Wirkung können die Daten der mit HNO₃ katalysierten Reaktion bei der Korrelationsanalyse nicht berücksichtigt werden. Erst dann sind die Intensitäten des (101)-Reflexes in den Pulverdiffraktogrammen zu 99 % mit den Sauerstoff-Gehalten korreliert und nicht nur zu statistisch nicht signifikanten 76 %.

Neben den absoluten Werten der Reflexintensität ist auch deren Verlauf über verschiedene Sintertemperaturen interessant. Dazu wurden ethanolische Ti(OⁱPr)₄-Sole mit Salpetersäure, Wasserstoffperoxid bzw. ohne Mineralisator hydrolysiert, bei der jeweiligen Temperatur getempert und diffraktometrisch charakterisiert (s. Abb. 23).



Abb. 23: Abhängigkeit der Intensität des (101)-Reflexes im Pulverdiffraktogramm von der Sintertemperatur mit den Mineralisatoren Salpetersäure und Wasserstoffperoxid (zum Vergleich ohne Mineralisator als Inset)

In Abbildung 23 veranschaulichen die Säulen den trivialen Zusammenhang zwischen absoluter Reflexintensität und Sintertemperatur. Beachtenswerter sind die Kurvenverläufe. Sie zeigen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Kristallisation von der Art des verwendeten Mineralisators. Die Kristallinität nimmt in der Reihenfolge $H_2O_2 < H_2O^{(purum)} < HNO_3 zu$.

4.1.3.3 Einfluß der Reaktionsdauer

Neben der Pulverdiffraktometrie stellt die FT-Raman-Spektroskopie eine weitere Möglichkeit dar, Kristallinität, Kristallmodifikation sowie die Phasenverhältnisse zu bestimmen.

Je nach Kristallinität der TiO₂-Pulver zeigt das FT-Raman Spektrum mehr oder weniger intensive Banden, welche den Fundamentalmoden der jeweiligen Modifikation entsprechen. Folglich können die im FT-Raman Spektrum beobachteten Banden den jeweiligen Moden zugeordnet und unter Berücksichtigung von Superimpositionen die entsprechende Kristallmodifikation identifizert sowie die Kristallinität bestimmt werden (s. Tab 9).

Tab. 9:Zuordnung der in FT-Raman Spektren beobachtbaren Banden zu den jeweiligen Titandioxid-
Modifikationen

	Raumgruppe		Schwingungsrasse						
				A_{1g}		Eg	B_{2g}	B_{1g}	
Anatas	I4 ₁ /amd			639	517	398	196	144	[180]
Rutil	P4 ₂ /mnm	D_{4h}^{14}		613	—	443	231		[181]
Brookit	Pbca			—	453	366	323	246	[182]

Für das oktaedrisch koordinierte TiO_{6/3} der Rutil-Struktur mit D_{4h}-Symmetrie werden insgesamt sechs Streckschwingungsmoden erwartet - zwei axiale (symmetrische und antisymmetrische) und vier äquatoriale. Drei Moden sind nur Raman-aktiv und in Tabelle 9 aufgeführt [183]; A_{2u} = 333 cm⁻¹ und 3E_u = 500 cm⁻¹ sind nur IR-aktiv und zwei Moden sind inaktiv, A_{2g} = 287 und 2B_{1u} = 428, 166 cm⁻¹ [184, 185].

Verglichen mit der Pulverdiffraktometrie liegt die Stärke der FT-Raman-Spektroskopie darin, die Kristallisation von Partikeln bereits zu einem frühen Zeitpunkt und ohne einen eventuell das Ergebnis verfälschenden Trocknungsprozeß beobachten zu können. Denn wie mehrfach gezeigt werden konnte, spielt das Lösungsmittel eine dominierende Rolle im Sol-Gel-Prozeß. Partikelwachstum und Netzwerkbildung werden nicht nur von der Art des Alkoholats in den verschiedenen Titanalkoxiden, sondern auch durch die Polarität und Viskosität des Lösungsmittels beeinflußt.

Werden unmittelbar nach Zugabe der stöchiometrischen Wassermenge zu einer refluxierenden, ethanolischen Ti(OEt)₄-Lösung in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und FT-Raman Spektren aufgenommen, so erhält man für die Intensität der Anatas-Bande B_{1g} bei $\nu = 144$ cm⁻¹ folgenden, in Abbildung 24 dargestellten zeitlichen Verlauf.



Abb. 24: Zunahme der Intensität der $\nu(B_{1g})$ -Bande im FT-Raman Spektrum während der ersten Stunde des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses von Ti(OEt)₄ zu TiO₂

4.1.3.4 Einfluß der Sintertemperatur

Die FT-Raman Spektroskopie stellt eine einfach zu handhabende Methode zur Bestimmung der Oxidationsstufe von bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten TiO_2 -Nanopartikeln dar (s. Abb. 25). Die Verbreiterung der Banden im FT-Raman Spektrum ist eine direkte Folge des Sauerstoff-Defizits [186]. Mit steigender Sintertemperatur nimmt die Halbwertsbreite der Banden von hydrolytisch hergestellten Titandioxid-Pulvern stetig ab, bis schließlich das idealisierte O/Ti-Verhältnis von 2.0 erreicht ist.



Abb. 25: FT-Raman Spektren des Edukts Ti(OEt)₄ und der bei verschiedenen Temperaturen (100, 200, 300, 400 und 500 °C) gesinterten Hydrolyseprodukte [187]

Im Falle über den Sol-Gel Prozeß hergestellter nanometergroßer TiO₂-Partikel wird häufig das latent vorhandene Sauerstoff-Defizit übersehen [188]. Eindrucksvoll ist dieses Sauerstoff-Defizit der Nanopartikel anhand der Halbwertsbreiten ausgewählter Banden im FT-Raman Spektrum zu beobachten (s. Abb. 26).



Abb. 26: Halbwertsbreite der B_{1g} -Bande bei $v = 144 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ im FT-Raman Spektrum als Funktion des molaren O/Ti-Verhältnisses [189] sowie der Sintertemperatur bei über den Sol-Gel Prozeß hergestellten Ti_xO_v-Proben

Die Wirksamkeit homogener Halbleiter-Sensoren auf der Basis von Metalloxiden hängt von der Änderung der Leitfähigkeit ab. Die Stöchiometrie und Konzentration von Gitterstellendefekte und damit die Leitfähigkeit solcher Materialien, ist eine Funktion des Partialdrucks eines gasförmigen Analysats. Änderungen in der Leitfähigkeit entstehen durch umkehrbare, kleine Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, die wiederum die Konzentrationen von Gitterstellendefekte und freier Elektronen beeinflussen [190]. Die Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung ist üblicherweise sehr klein; bei gesintertem TiO_{2-x} liegt das Defizit x in einer Größenordnung von 0.01. Da Leitfähigkeit und Abweichungen von der idealen Stöchiometrie proportional sind, kann die gemessene Leitfähigkeit dazu benutzt werden, um einen entsprechenden Sauerstoff-Partialdruck zu bestimmen. Titandioxid ist eines der am weitesten verbreiteten homogenen Materialien für Sensoren zur Bestimmung von Sauerstoff-Partialdrücken [191]. Bei Sintertemperaturen von 900 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 0.1 MPa hat TiO₂ exakt die stöchiometrische Zusammensetzung. Bei geringeren Sauerstoff-Partialdrücken hat TiO₂ ein Sauerstoffdefizit x, symbolisiert durch die Formel TiO₂. y. Dieses Sauerstoffdefizit korreliert mit der Anzahl unbesetzter Sauerstoff-Gitterplätze beziehungsweise dem entsprechenden Überschuß an trivalenten Titan-Atomen im Gitter. Beide Defekte wirken als Elektronendonatoren und tragen dadurch zur Konzentration freier Elektronen im Leitungsband des Halbleiters bei. Deshalb variiert das Sauerstoffdefizit, und damit auch die Leitfähigkeit, reziprok mit dem Partialdruck von Sauerstoff. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ_e eines n-leitenden Metalloxids wie TiO_{2-x}, CeO_{2-x} oder Nb₂O_{5-x} von der Temperatur und dem Sauerstoff-Partialdruck kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma_{e} = T_{const.} \cdot p(O_{2})^{1/m} \qquad m = 4 - 8$$

4.1.3.5 Einfluß der Wassermenge

Chemische Gleichgewichtsreaktionen erlauben es, durch Variation der Konzentration der Edukte sowie deren Verhältnisse zueinander, die Gesamtreaktion in die gewünschte Richtung zu verschieben. Mit Hilfe FT-Raman-spektroskopischer Untersuchungen konnte die Kristallinität der mit unterschiedlichen Wassermengen bzw. -überschüssen hydrolysierten Ti(OEt)₄-Sole bestimmt werden. Anschließend wurden die interessanten Banden mit einer Lorentz- bzw. Gauß-Funktion nichtlinear beschrieben und die darunter eingeschlossene Fläche berechnet. Wertet man die von den Banden des Ethylats einge-schlossenen Flächen aus und normiert diese auf das Edukt Ti(OEt)₄, erhält man die in Abbildung 27 dargestellte Abhängigkeit des Ethylat-Gehalts von der Wassermenge. Zusätzlich wurde für die getrockneten Sole (5 h, 75 °C, i. vac.) durch Wiegen der TiO₂-Gehalt bestimmt. Dieser gravimetrische TiO₂-Gehalt ist definiert als prozentuales Verhältnis zwischen erwarteter und tatsächlich erhaltener Menge an TiO_x(OEt)_v-Pulver.



Abb. 27: Auswertung der auf Ti(OEt)₄ normierten FT-Raman Spektren hinsichtlich des Ethylat-Gehalts sowie gravimetrische Bestimmung des TiO₂-Gehalts der aus den Solen durch Trocknen im Vakuum bei 75 °C 5 h lang erhaltenen weißen Pulver

Abbildung 27 zeigt, daß sich der Ethylat-Gehalt auch durch die überschüssige Zugabe von Wasser nicht beliebig verringern läßt. Das gegenteilige gilt für den TiO₂-Gehalt. Wie in Kap. 4.1.3.1 bereits beschrieben, haben die in den TiO₂-Clustern verbleibenden Alkoholat-Reste zwei Konsequenzen. Sie verhindern auf der einen Seite ein unbegrenztes Partikelwachstum, welches sonst zur Bildung von Niederschlägen oder Gelen führen würde. Auf der anderen Seite behindern die nicht auf der Partikeloberfläche, sondern im Innern der Partikel sitzenden Liganden die Kristallisation.

Zum Vergleich wurden den eigenen Untersuchungen (rot) Daten aus der Literatur (blau) gegenübergestellt. Die veröffentlichte ebullioskopisch bestimmten Ethylat-Gehalte stimmen mit den durch FT-Raman-Spektroskopie gefundenen Werten gut überein (s. Abb. 28).



Abb. 28: Vergleich von Raman-spektroskopisch und ebullioskopisch (Literaturwerte ([164-166]) bestimmten Ethylatgehalten getrockneter TiO_x(OH)_v(OEt)_z-Sole

Wie man an dem Kurvenzug im Inset der Abbildung 28 sieht, läßt sich ab einem 10-fach überstöchiometrischen Wasserüberschuß durch weitere Zugabe von Hydrolysewasser der an das Titan koordinierte Ethylat-Gehalt nur noch langsam verringern. Folglich führen größere überstöchiometrische Mengen an Hydrolysewasser nur zu einem geringen weiteren Anstieg des TiO₂-Gehalts. Deshalb bleiben die über den Sol-Gel-Prozeß hergestellten Nanopartikel auch hinsichtlich des gravimetrisch bestimmten TiO₂-Gehalts etwas hinter konventionell hergestellten TiO₂-Pulvern zurück (s. Abb. 29).



Abb. 29: Vergleich von gravimetrisch und ebullioskopisch (Literaturwerte [192-194]) bestimmten TiO_2 -Gehalten getrockneter $TiO_x(OH)_v(OEt)_z$ -Sole

Ein TiO₂-Gehalt von 60 Massen-% kann bereits mit einem zweifachen Wasserüberschuß erzielt werden. Für eine weitere Steigerung des TiO₂-Gehalts der Proben z. B. auf 70 Massen-% wird schon ein 10-facher Wasserüberschuß benötigt. Schließlich bringt ein 10- bis 100-facher Überschuß an Wasser nur noch eine Steigerung des TiO₂-Gehalts um 20 Massen-%. Größere stöchiometrische Mengen an Hydrolysewasser führen damit nur zu einem geringen weiteren Anstieg des TiO₂-Gehalts.

4.1.3.6 Quantifizierung von FT-Ramanspektren

Von Hydrolysaten der allgemeinen Zusammensetzung $[Ti_xO_y](OR)_{4x-2y}$ konnte über daraus gewonnene Einkristalle die Struktur röntgenographisch bestimmt werden [195-200]. Die Korrelation zwischen dem Kondensationsgrad, definiert als Verhältnis von y zu x, und der kinetischen Stabilität der $[Ti_xO_y]$ -Kerne waren ebenfalls bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen [201, 202]. Trägt man die aus den Einkristallen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gewonnenen Daten bezüglich des TiO₂-Gehalts zusammen mit den ramanspektroskopisch ermittelten Ethylat-Gehalten in einem Diagramm auf, so kann eine Beziehung zwischen dem Wasserüberschuß, definiert als molares Verhältnis von H₂O zu Ti(OEt)₄, und der Zusammensetzung des Hydrolysats hergestellt werden (s Abb. 30).



Abb. 30: Zusammenhang zwischen den Strukturformeln aus der Literatur und dem FT-Ramanspektroskopisch ermittelten Ethylat- bzw. gravimetrisch bestimmten TiO₂-Gehalt

Für verschiedene molare Verhältnisse von Wasser zu Ti(OEt)₄ wurden Raman-spektroskopisch die relativen Ethylat-Gehalte sowie gravimetrisch die entsprechenden TiO₂-Gehalte bestimmt. So konnte der mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bestimmte Gehalt an organischen Resten, definiert als relative Fläche der Banden von 3100 - 2600 cm⁻¹, mit dem gravimetrisch ermittelten TiO₂-Gehalt korreliert werden ($R^2 \ge 99$ %).

Damit hat man eine Masterkurve für verschiedene molare Verhältnisse von H_2O zu Ti(OEt)₄. Mit Hilfe dieser Abbildung kann man aus dem realtiv einfach mit Hilfe der FT-Raman Spektroskopie bestimmbaren Ethylat-Gehalt, den nur über die Gravimetrie trockener Proben und damit schwer zugänglichen TiO₂-Gehalt eines Sols ermitteln.

4.1.3.7 Einfluß der Parameter Wassermenge und Sintertemperatur

Das wichtigste Verfahren zur Bestimmung des Strukturtyps, der Phasenreinheit und der Korngröße ist die Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Röntgenpulverdiffraktometrie kann dazu benutzt werden, den kristallinen Anteil zwischen den amorphen Verunreinigungen – im Vergleich mit einem bekannten Standardmaterial – zu bestimmen. Diese sogenannte Kristallinität der Probe wird üblicherweise dadurch quantifiziert, daß man die Intensität ausgewählter Reflexe vergleicht. In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung des kristallinen Anteils sowie der Primärpartikelgröße die Intensitäten des (101)-Reflexes bei $2\theta = 24$ ° verwendet.

In diesem Zusammenhang war es dann interessant, die Parameter Wasserüberschuß und Sintertemperatur vergleichend zu untersuchen. Dazu wurde in mehreren aufeinanderfolgenden Ansätzen eine konstante Menge Titantetraethylat in siedendem Ethanol vorgelegt und mit unterschiedlich großen Mengen an Wasser hydrolysiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels und des im Überschuß eingesetzten Wassers (bezogen auf die vorgelegte Menge Alkoxid) verbleibende Titandioxid wurde bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert und diffraktometrisch analysiert. Die sich für entsprechende molare Verhältnisse von Titantetraethylat zu Wasser und jeweiliger Sintertemperatur ergebende Kristallinität des TiO₂-Pulvers ist in der folgenden Tabelle 10 dargestellt.

Hydrolysegrad h	Strukturformel (RSA)	Ethylat-Gehalt	TiO ₂ -Gehalt
0.5	Ti ₃ O ₂ (OEt) ₈	76.9	44.8
0 - 0.67	Ti ₆ O ₄ (OEt) ₁₆	62.5	51.9
1.0	TiO(OEt) ₂	62.5	51,9
> 1.33 -2.0	$[Ti_3O_4(OEt)_4]_{\infty}$	45.4	61.9
	$[Ti_2O_3(OEt)_2 \cdot (EtOH)_2]_{\infty}$		61.9
	$[Ti_3O_6 \cdot (EtOH)_6]_{\infty}$	40.0	46.5
	$[TiO_2(OEt)_2]_{\infty}$	40.0	47.1

Tab. 10:Korrelation zwischen den veröffentlichten Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen (RSA)
und den diffraktometrischen Untersuchungen in dieser Arbeit

Wie erwartet nimmt die Kristallinität sowohl mit größerem Überschuß an Reaktionswasser als auch mit steigender Sintertemperatur zu. Bei einer Sintertemperatur von 500°C wird nahezu unabhängig von der eingesetzten Wassermenge, ein in etwa gleiches Kristallinitäts-Niveau erreicht. Allerdings unterscheiden sich die Proben nach dem Entfernen des Lösungsmittels deutlich in ihrer Kristallinität. Das bedeutet einerseits, daß mit zunehmendem Wasserüberschuß die Kristallinität des nach Hydrolyse, Refluxieren und Entfernen des Lösungsmittels anfallenden TiO₂-Pulvers bis zu einer gewissen, experimentell hier wegen Niederschlagsbildung ab > 200 mol H₂O nicht ermittelbaren Grenze zunimmt. Dieser für die Hydrolyse von Titanalkoxiden im Sol-Gel-Prozeß maximal erreichbare Grad der Kristallinität wird sowohl von der Größe der über Hydroxy-Gruppen verbrückten (Ti–OH–Ti)-Oligomere als auch von der Häufigkeit terminaler deprotonierter Sauerstoffatome, Ti–OH–Ti–O⁻, bestimmt. Andererseits kann der Abbildung 31 entnommen werden, daß beim Sintern der TiO₂-Proben der jeweilige Kristallisationsgrad unterproportional gegenüber dem Ausgangsniveau, d. h. nicht in dem Maße wie der Wasserüberschuß, zunimmt. Dies hat zur Folge, daß die TiO₂-Proben bei einer Sintertemperatur von 500 °C einen etwa gleich großen Kristallisationsgrad erreichen, nahezu unabhängig von der ursprünglichen Reaktionstemperatur und bei einem vergleichbaren Überschuß an Hydrolysewasser.



Abb. 31: Zusammenhang zwischen Kristallinität und molarem Wasserüberschuß H₂O : Ti(OEt)₄ bei verschiedenen Sintertemperaturen

4.1.4 Steuerung der Kristallitgröße

Mit kleiner werdender Kristallitgröße, besonders im Nanometer-Bereich, werden zwei die Eigenschaften von Partikeln bestimmende Faktoren immer bedeutender:

1. Das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen wächst überproportional (s. Abb. 32). Die chemische Struktur der Partikeloberfläche wird gegenüber der Gesamtstruktur des Materials mit abnehmender Teilchengröße dominierender. Das bedeutet insbesondere, daß physikalische Eigenschaften wie Brechzahl oder Leitfähigleit bei nanoskaligen Materialien in sehr viel stärkerem Maße von der chemischen Struktur der Oberfläche bestimmt werden.



Abb. 32: Prozentualer Anteil von Ti-Atomen an der Korngrenze nanoskaliger Materialien in Abhängigkeit von der Kristallitgröße [203]

 In nanokristallinen Materialien ist der mittlere Partikelradius vergleichbar mit dem Radius gebundener Excitonen entsprechender kristalliner Halbleitermaterialien [204-206]. Damit sind die effektiven Massen von Löchern und Elektronen nanoskaliger Kristallite vom Partikelradius abhängig (s. Abb. 33 [207, 208]). Und die Lagen von Valenz- und Leitungsband sind im Vergleich zu kristallinen Materialien exponentiell zu größeren Bandlücken E_g hin verschoben [209, 210].



Abb. 33: Von der Partikelgröße abhängige energetische Lage von Valenz- (E_{VB}) und Leitungsband (E_{CB}) in nanokristallinem TiO₂ [211, 212]

Starke Anziehungskräfte zwischen Nanopartikeln verursachen Prozesse die häufig zu einem unerwünschten Partikelwachstum führen und sind unentbehrlich für die Stabilität und Dispergierbarkeit der Agglomerate. Es wird die An- oder Abwesenheit von materiellen Brücken als das Hauptkriterium für diesen Agglomerationsmechanismen betrachtet [213, 214]. Diese materiellen Brücken können in fest oder flüssig eingeteilt werden. Feste Brücken schließen jene ein, die beim Sintern, durch chemische Reaktionen an Berührungspunkten, durch Mineralisatoren und durch die Kristallisation von gelöstem Material gebildet werden. Flüssige Brücken entstehen in Lösungsmittel mit hoher Viskosität durch die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln. Ohne solche materiellen Brücken dominieren anziehende van-der-Waals-Kräfte, Oberflächenionen und elektrostatische Kräfte wirken dagegen abstoßend. Mechanische Verzahnungen sind dagegen selten ein Mechanismus für Agglomerationen.

Anziehungskräfte können für Modellsysteme berechnet werden, in denen Partikel glatte, feste, ideale Kugeln sind. Auch wenn die Simulationsergebnisse dieser Modelle nur näherungsweise auf reale Systeme übertragbar sind, zeigen sie die Wirkungen und Bedeutung einzelner Parameter der Prozesse auf, die zu Agglomerationen führen. Die Modelle sind wesentlich für das Verständnis des Partikelgrößenwachstums. Es ist gegenwärtig jedoch nicht möglich, die tatsächlichen Anziehungskräfte zwischen realen Partikeln zu berechnen, aufgrund ihrer unregelmäßigen Form und üblicherweise rauhen Oberfläche [215].

Auf die Größe und Verteilung der bei der Hydrolyse von Metallalkoxiden entstehenden Partikel haben die einzelnen Parameter Wasserüberschuß, Temperatur und Lösungsmittel einen unterschiedlich starken Einfluß, wie die nachfolgenden Kapitel zeigen werden.

4.1.4.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxids

Die nach Stockmayer und Bechtold berechnete Funktionalität f ist die Zahl der OR-Gruppen, die während der Hydrolyse entfernt werden können, ohne daß Kondensation einsetzt [216, 217].

	tg	Gelpunkt
$\frac{1}{2} = c_0 \cdot k \cdot (f^2 - 2f)$	k	Geschwindigkeitskonstante der Kondensation
t _g v v	C ₀	Anfangskonzentration des Monomeren
	f	Funktionalität in Abhängigkeit von der Hydrolysegeschwindigkeit

Die nach dieser Gleichung berechnete Funktionalität f ist nur konstant, solange die Hydrolysegeschwindigkeit höher oder gleich ist wie die Kondensationsgeschwindigkeit. Damit spiegelt f auch das Verhältnis der beiden kinetischen Parameter wieder und das bedeutet, je höher der Wert f ist, umso eher erhält man ein transparentes und lagerstabiles Sol kolloidaler TiO₂-Partikel.

In der nachfolgenden Tabelle 11 sind für drei gängige Alkoxid/Alkohol-Kombinationen die publizierten Funktionalitäten den mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung gemessenen Partikelgrößen sowie den diffraktometrisch bestimmten Kristallitgrößen gegenübergestellt.

Tab. 11: Abhängigkeit der Partikel- bzw. Kristallitgröße vom umgesetzten Metallalkoxid und korrespondierenden Lösungsmittel

Alkoxid /Lösungsmittel	Partikelgröße → DLS [nm]	Kristallitgröße \rightarrow XRD [nm]	Funktionalität →f [218]
Ti(OEt) ₄ /HOEt	4.5 ± 0.5	10 ± 1	~2.5
Ti(O ⁱ Pr) ₄ /HO ⁱ Pr	11.3 ± 1.2	18 ± 2	2.42
Ti(O ⁿ Bu) ₄ / HO ⁿ Bu	17.2 ± 1.9	27 ± 2	2.12

Gegenüber der Ethanol/Ethanolat-Kombination sind die TiO₂-Teilchen aller anderen Systeme doppelt bis dreifach so groß. Die Tabelle zeigt für die hier untersuchten Alkoxid/Alkohol-Systeme eine Abhängigkeit der Teilchengröße von der Funktionalität.

4.1.4.2 Einfluß der Konzentration der Edukte

Unter gewöhnlichen Bedingungen führt die hydrolytische Polykondensation von Titanalkoholaten zu Niederschlägen. Diese Agglomeration kann durch sterisch anspruchsvolle Liganden, durch eine niedrige Konzentration der Edukte und durch die Gegenwart einer kritischen Menge Säure verhindert werden [219].

Refluxierende Ti(OEt)₄/EtOH-Sole unterschiedlicher Konzentration wurden mit der 1.5-fach stöchiometrischen Menge an Wasser mit oder ohne Mineralisator hydrolysiert, mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) charakterisiert und nach dem Trocknen pulverdiffraktometrisch analysiert. In Tabelle 12 sind die Kristallitgrößen den Partikelgrößen in Abhängigkeit der Eduktkonzentration und eines Mineralisators gegenübergestellt.

Tab. 12: Abhängigkeit der Partikel- und Kristallitgröße von der Konzentration des Alkoholats bei Anbzw. Abwesenheit eines Mineralisators

	Konzentratic	on $C = \frac{Ti(OEt)_4}{EtOH}$	Partikelgröße	Kristallitgröße
Mineralisator	[mol-%]	[Massen-%]	\rightarrow DLS [nm]	\rightarrow XRD [nm]
	0.79	10	4.5 ± 0.5	5 ± 2
	0.08	1	2.3 ± 1.3	4 ± 1
H ₂ O ₂ (30 %)	0.79	10	2.5 ± 0.4	22 ± 6
H ₂ O ₂ (30 %)	0.08	1	2.5 ± 0.4	

Die niedrigere Konzentration an vorgelegtem Edukt Ti(OEt)₄ führt bei der nur mit Wasser durchgeführten Reaktion zu einer Reduzierung der Partikel- sowie Kristallitgrößen. Dieser Effekt entspricht in gewisser Weise dem aus der organischen Chemie bekannten Rügli-Verdünnungsprinzip und wird dort über die einfache statistische Abnahme der Reaktionswahrscheinlichkeit interpretiert. In Partikel-bildenden Systemen muß die Reaktionswahrscheinlichkeit hinsichtlich zweier Effekte diskutiert werden. Durch eine Verdünnung des Alkoholats bedingte Zunahme der Reaktionszentren und die gleichzeitige Abnahme der Agglomerationswahrscheinlichkeit. D.h., es werden in verdünnteren Systemen beim Hydrolyseprozeß mehr Ti(O)_x(OH)_y-Keime zu Beginn gebildet und gleichzeitig steigt die Wahrscheinlichkeit der Ankondensation von Ti(OH)₄-Spezies gegenüber der Agglomeration größerer Ti(O)_x(OH)_y-Gebilde. Über analoge Beobachtungen wurden an Salzsäure katalysierten Ti(OⁱPr)₄-Solen in der Literatur berichtet [220, 221]

Systeme mit Wasserstoffperoxid als Mineralisator scheinen von der Alkoholat-Konzentration nicht beeinflußt zu werden und bilden demnach eine Ausnahme, die zur Erklärung weiterer Untersuchungen bedarf.

4.1.4.3 Einfluß des Mineralisators

In der makromolekularen Chemie gut bekannt ist das Konzept der Konnektivität [222]. Die Interpretation der Anzahl an Verknüpfungsstellen organischer Polymere als Zahl der Sauerstoffbrücken in anorganischen Systemen, ermöglicht die Anwendung dieses makromolekularen Formalismus in der Sol-Gel Chemie. Für tetrafunktionelle Alkoholate ergibt sich die folgende chemische Betrachtung:

$$M_n O_{2n-\frac{3}{\sqrt{2}}\pi n^2} (OH)_{\sqrt[3]{\frac{9}{2}}\pi n^2} \quad |M = Si, Zr, Ti, etc.$$

Unter der Annahme einer dreidimensionalen Polymerisation kann über den Sauerstoff-Gehalt Q die Anzahl der Metallatome in einem kugelförmigen Teilchen sowie dessen Durchmesser berechnet werden (vgl. [223]).

Anzahl der Metallatome in einem sphärischen Partikel	$n = \frac{9^3 \cdot \pi}{6 \cdot 10^3 \cdot (Q^{-1} - 1)^3}$	$\lim_{n \to \infty} \begin{array}{c} \begin{pmatrix} OH \\ I \\ Ti - O \\ OH \\ OH \\ n \end{array}$
Durchmesser eines sphärischen Partikels	$d = \frac{9}{10 \cdot (Q^{-1} - 1)}$	$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot n}{4 \cdot \pi}}$
	$\overline{d} = 2 \cdot (Ti - O) \cdot d$	(Ti - O) = 1.94 nm

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die weißen Niederschläge zuerst 2 h lang bei 100 °C getrocknet und diffraktometrisch charakterisiert. Danach noch einmal für 2 h bei 500 °C getempert und mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. In der folgenden Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

	Trockungstemperatur 100 °C		Sintertempe	d [nm]	
Mineralisator	Sauerstoff- Gehalt [%]	Kristallit- größe [nm]	Sauerstoff- Gehalt [%]	Kristallit- größe [nm]	berechneter Durchmesser
H ₂ O ^[1]	87 ± 1		92 ± 1	18 ± 4	40
H ₂ O	88 ± 1	5 ± 2	94 ± 1	10 ± 2	55
H ₂ O ^[2]	90 ± 1	4 ± 1	96 ± 1	6 ± 1	84
HNO ₃ (70 %)	72 ± 1	8 ± 3	76 ± 1	16 ± 5	11
CF ₃ SO ₃ H	75 ± 1	19 ± 5	89 ± 1	46 ± 9	28
H ₂ O ₂ (30 %)	78 ± 1	22 ± 6	84 ± 1	32 ± 9	18

Tab. 13: Einfluß von Mineralisator und Sintertemperatur auf Sauerstoffgehalt und Kristallitgröße

^[1] Reaktionstemperatur T = 25 °C, sonst T = 78 °C (entsprechend dem Siedepunkt von Ethanol)

^[2] Konzentration an Ti(OEt)₄ in Ethanol nur 1 Massen-% statt den üblichen 10 Massen-%

Deutlich ist der Einfluß der sauren Mineralisatoren zu sehen. Für die sauer katalysierten Sol-Gel Prozesse stimmen die berechneten Werte in der Tendenz mit den gefundenen Korngrößen überein. Hingegen ist für die lediglich mit Wasser durchgeführten TiO₂-Synthesen keine Korrelation zwischen berechneten und diffraktometrisch bestimmten Teilchengrößen erkennbar.

4.1.4.4 Einfluß der Wassermenge

Die fortschreitende Kondensation der partiell hydrolysierten Titanalkoxid-Moleküle führt zur Bildung von Gelen oder Niederschlägen. Die Polykondensation zu niederschlagsbildenden Agglomeraten kann durch die Wassermenge und Verdünnung zurückgedrängt werden. Bei substöchiometrischer Hydrolyse verbleiben Alkoxy-Reste in den Oxo-Clustern, welche durch ihre abschirmende Wirkung auf die reaktiven OH-Gruppen der Partikeloberfläche ein weiteres Partikelwachstum verhindern.

Der Einfluß der Wassermenge auf die Partikelgröße wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wie folgt untersucht. Zu einer konstanten Menge $Ti(OEt)_4$ in Ethanol wurden unterschiedliche Wassermengen, definiert im Verhältnis zum vorgelegten Alkoxid als molarer Überschuß, zugegeben (s. Abb. 34).



Abb. 34: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge des eingesetzten Wassers sowie als Inset die für einen equimolaren Einsatz der Edukte logarithmierte Normalverteilung der Partikelgrößen

Die Partikelgröße läßt sich durch die Wassermenge beeinflussen. So nimmt mit steigendem Wassereinsatz die Partikelgröße zu und es verbessert sich gleichzeitig auch die Kristallinität der TiO₂-Teilchen, wie später noch gezeigt wird. Der mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gefundene Zusammenhang zwischen H₂O-Überschuß und Partikelgröße konnte anhand der Pulverdiffraktogramme der bei 100 °C getrockneten TiO₂-Solen bzw. bei 500 °C gesinterten TiO₂-Pulver bestätigt werden (s. Abb. 35).



Abb. 35: Einfluß des Überschusses an Hydrolysewasser gegenüber der molaren Menge an Alkoxid auf die mit Hilfe des Debye-Scherrer-Verfahrens aus den XRD-Spektren bestimmten Kristallitgrößen

Das Tempern der bei 78 °C hergestellten Nanopartikel führt bei allen Ansätzen zu einer Zunahme der Kristallitgröße. Abhängig von der eingesetzten Wassermenge für die Hydrolyse und Kondensation des Titanalkoxids sintern die entstandenen TiO_2 -Partikel mehr oder weniger stark zusammen.

4.1.4.5 Einfluß der Synthesetemperatur nach der Hydrolyse

Verschiedene Titanalkoxide wurden mit der 1.5-fachen, stöchiometrischen Menge Wasser hydrolysiert (in den ersten 15 min der Reaktion) und bei unterschiedlichen Temperaturen insgesamt 2 Stunden lang erhitzt. Anschließend wurde eine Probe gezogen, über eine Teflon-Membran mit Porendurchmesser 0.2 µm filtriert und die Partikelgröße mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung bestimmt (s. Abb. 36).





Man erkennt für verschiedene Titanalkoxide eindeutig die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Reaktionstemperatur. Allerdings werden die jeweiligen Alkoxid/Alkohol-Systeme von der Reaktionstemperatur unterschiedlich stark und in unterschiedlicher Weise beeinflußt. Im System Ti(OⁿBu)₄/ⁿBuOH nimmt die Partikelgröße mit steigender Reaktionstemperatur zu. Dagegen sinkt die Partikelgröße im System Ti(OEt)₄/EtOH. Und für den Reaktionsansatz Ti(OⁱPr)₄/ⁱPrOH bleibt die Partikelgröße bei niedrigeren Reaktionstemperaturen im wesentlichen konstant, erst ab 80 °C zeigt sich ein signifikanter Anstieg der Partikelgröße.

4.1.4.6 Einfluß der Synthesetemperatur während der Hydrolyse

Das Refluxieren der ethanolischen Lösung des Titanalkoxids Ti(OEt)₄ nach und vor allem während der 2stündigen Zugabe des Hydrolysewassers führt zu einer Reduktion der Partikelgrößen, was exemplarisch anhand der folgenden TEM-Aufnahmen für einen Ansatz gezeigt wird.



Abb. 37: TEM-Aufnahme der TiO₂-Nanopartikel eines Ti(OEt)₄/EtOH-Ansatzes (links der Ansatz ohne Refluxieren, rechts mit Refluxieren)

Das Refluxieren der Reaktionslösungen führt erstens zu einer extrem feinen Verteilung der Alkoxide und des Hydrolysewassers, welche durch bloßes Rühren nicht erreichbar wäre, und zweitens lassen die TEM-Aufnahmen vermuten, daß Alkohol-verbrückte TiO₂-Aggregate aufgebrochen werden [224].

4.1.4.7 Einfluß der Reaktionsdauer

Beim Refluxieren eines aus Ti(OEt)₄ hydrolytisch hergestellten ethanolischen TiO₂-Sols nimmt die Teilchengröße kontinuierlich bis zu einem bestimmten Grenzwert zu, dem sogenannten Gelpunkt. Dieses Wachstum der Nanokristallite mit fortschreitender Reaktionsdauer kann mit Rietveld verfeinerten Röntgenpulver-Diffraktogrammen getrockneter TiO₂-Sole verfolgt werden (s. Abb. 38). Bei reziproker Auftragung der Reaktionsdauer erkennt man deutlich, daß das Wachstum der Kristallitgröße einer Kinetik erster oder pseudo-erster Ordnung folgt (s. Inset der Abb. 38).

Die Rietveld-Methode der Profilanalyse eines Beugungsmusters ist kürzlich zu einem sehr mächtigen Werkzeug entwickelt worden [225]. Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgt dabei nach dem Debye-Scherrer Verfahren anhand der Halbwertsbreite des Reflexes bei $2\theta = 24^{\circ}$.

$$d = \frac{\lambda \cdot k}{B \cdot \cos \theta}$$

$$\theta \quad Bragg-Winkel$$

$$B \quad Halbwertsbreite$$

$$\lambda \quad Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung$$

$$k \quad Gerätekonstante (häufig 0.94)$$



Abb. 38: Zunahme der Kristallitgröße mit der Reaktionsdauer sowie als Inset die Kinetik des Kristallitwachstums als Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ist es möglich, bereits in einem sehr frühen Stadium des Hydrolyseund Kondensationsprozesses das Partikelwachstum zu beobachten (s. Abb. 39).

Die beobachteten Veränderungen in den UV/Vis-Spektren können sowohl durch das Partikelwachstum selbst als auch durch eine Zunahme an lichtstreuenden Teilchen in der Dispersion bedingt sein. Die Absorptionsspektren des Insets in Abbildung 39 zeigen kein Lambert-Beersches Verhalten, wie es bei einer konzentrationsbedingten Zunahme lichtstreuender Teilchen erwartet würde. Hier nimmt die Extinktion bei größeren Wellenlängen zu und gleichzeitig bei kürzeren, für TiO₂-Partikel unterhalb $\lambda = 250$ nm, ab. D. h. die in den UV/Vis-Spektren beobachtete bathochrome Verschiebung resultiert aus einem Wachstum und nicht aus einer Zunahme der Konzentration von Partikeln.



Abb. 39: Zeitliche Verfolgung der UV/Vis-Spektren eines ethanolischen TiO₂-Sols während der Hydrolyse- und Kondensation bei Raumtemperatur sowie als Inset die Veränderung des UV/Vis-Spektrums durch die Reaktionstemperatur nach jeweils 15 min

Während der Hydrolyse und Kondensation eines siedenden, ethanolischen Sols von Titantetraethylat verringert sich mit dem Wachstum der TiO₂-Partikel kontinuierlich der Abstand zwischen Leitungs- und

Valenzband. Jedoch können Nanopartikel aus quantenphysikalischen Gründen den Wert makroskopischer Kristalle niemals erreichen. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und einigen Gleichungen aus der Literatur kann die Verringerung der Bandlücke E_g quantifiziert sowie die Zunahme der Partikelgröße über die Reaktionsdauer verfolgt werden [-230].



Abb. 40: UV/Vis-spektroskopisch beobachtete Veränderung des Bandabstands $E_g = E_{CB} - E_{VB}$ sowie der Partikelgröße während der Hydrolyse und Kondensation einer ethanolischen, siedenden Lösung von Ti(OEt)₄ zu TiO₂-Nanopartikeln (1 eV = 1.60217733*10⁻¹⁹ J; h = 6.6260755*10⁻³⁴ Js; c = 2.99792458*10⁸ ms⁻¹)

Bei den über den Sol-Gel Prozeß hergestellten TiO₂-Partikeln wird bestenfalls eine Bandlücke von 3.3 eV erreicht. Die Differenz zu der erwarteten Bandlücke von 3.2 eV der Anatas-Modifikation kann dem Größenquantisierungseffekt der Nanoteilchen (quantum size effect) zugeschrieben werden.

4.1.4.8 Einfluß der Sintertemperatur

Der Begriff Sintern ist definiert als ein thermisch aktivierter, materieller Transportprozeß, der zu einem intensiveren Partikelkontakt und/oder einer Änderung von Porosität und Porengeometrie führt, bei gleichzeitiger Reduzierung der freien Enthalpie [231]. Mit dem Ausdruck "thermisch aktivierte Prozesse" sind Diffusionsprozesse bezeichnet. Triebkräfte sind in einphasigen Systemen Oberflächenspannungen und in Pulvermischungen Konzentrationsunterschiede. Im allgemeinen werden beim Sinterungsprozeß drei Phasen unterschieden:

- 1. Zunahme der Berührungspunkte zwischen den einzelnen Partikeln
- 2. Bildung eines zusammenhängenden Porengerüsts (Schrumpfung ist am größten)
- 3. Bildung von isolierten Poren, stärkere Konturierung der Pore, und Eliminierung von Poren

Eine rapide Zunahme der Kristallitgröße von TiO₂-Nanopartikeln durch das Sintern wird nur oberhalb einer definierten Temperatur beobachtet. Bei dieser ist der mittlere Diffusionsabstand (D_{Ti}t)^{1/2} der Ti-Zentralatome im Material vergleichbar mit der durchschnittlichen Kristallitgröße [232, 233]. Oberhalb dieser materialspezifischen Temperatur gibt es faktisch keine signifikanten lokalen Barrieren gegen ein Wachstum der Partikel mehr [234]. In der folgenden Abbildung 41 besitzt der rote bzw. linke Kurvenzug bei 400 °C einen Wendepunkt, wie die nicht abgebildete zweite Ableitung beweist. Der starke Anstieg der Kristallitgöße im Bereich 300 – 500 °C korreliert auch mit einer entsprechenden Zunahme der Kristallinität (s. Kap. 4.1.3).



Abb. 41: Zusammenhang zwischen Kristallitwachstum und Sintertemperatur unter Atmosphärendruck und unter einem Druck von 1 GPa [235]

Zum Vergleich ist eine ähnliche Untersuchung aus der Literatur gegenübergestellt (blaue bzw. rechte Kurve). Werden TiO_2 -Nanopulver unter einem hohen Druck gesintert, bleibt die Kristallitgröße bis ca. 800 °C praktisch konstant. Dann steigt sie jedoch exponentiell an. Die Kristallinität nimmt etwa im gleichen Umfang wie beim Sintern unter Atmosphärendruck zu.

4.1.4.9 Einfluß von Mineralisator und Sintertemperatur

Verwendet man bei sonst konstanten Versuchsbedingungen verschiedene Mineralisatoren zur Hydrolyse und Kondensation der Titanalkoholat/Alkohol-Sole und trägt die für verschiedene Trocknungs- bzw. Sintertemperaturen pulverdiffraktometrisch bestimmten Kristallitgrößen in einem einzigen Diagramm auf, so erhält man den in Abbildung 42 dargestellten Zusammenhang.



Abb. 42: Entwicklung der Kristallitgröße mit der Sintertemperatur von TiO₂-Pulvern, die unter Einsatz verschiedener Mineralisatoren über den Sol-Gel Prozeß aus ethanolischen Ti(OEt)₄-Lösungen gewonnen wurden

Obwohl bei Temperaturen von 300 °C und erst recht bei 600 °C kein Reaktionswasser und kein Mineralisator mehr vorhanden sein sollte, ist die Kristallitgröße des Titandioxids bei diesen hohen Temperaturen immer noch von den ursprünglichen naßchemischen Reaktionsbedingungen geprägt. Interessanterweise zeigt die in der Literatur bevorzugt zur Mineralisation eingesetzte Salzsäure mit einer exponentiellen Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Sintertemperatur den ausgeprägtesten "Memory"-Effekt. Die beiden in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften vergleichbaren organischen Mineralisatoren Essigsäure und Oxalsäure zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Eine Ausnahme machte das lediglich mit Wasser gefällte Titandioxid. Die Kristallitgröße wuchs langsam bzw. sehr wenig mit der Sintertemperatur, weshalb sich für die Darstellung von TiO₂-Nanopartikeln eigentlich der säurefreie Sol-Gel Prozeß empfiehlt. Leider gilt diese Empfehlung nicht uneingeschränkt, haben doch die nur mit Wasser hergestellten TiO₂-Partikel auch Nachteile - wie im folgenden Kapitel 4.1.5 gezeigt wird.

4.1.5 Steuerung der Kristallmodifikation

Titandioxid tritt in drei verschiedenen Kristallmodifikationen auf. Diese unterscheiden sich in der räumlichen Verknüpfung der darin enthaltenen TiO_6 -Oktaeder, wobei Rutil die thermodynamisch stabilste Modifikation ist. Wichtig sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit vor allem die Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften (s. Tab. 14).

	Anatas	Brookit		Rutil	
Kristallstruktur	tetragonal holoedrisch	ortho- rhombise	ch	ditetragonal -dipyramidal	
Dichte [g/cm ³]	3.90	4.17		4.26	
Lochbeweglichkeit μ_h [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	1.6 ·10 ⁻³			1.6 ·10 ⁻³	[236]
Elektronenaffinität E _a [eV]	4.25			4.33	[237]
Bandlücke ΔE_g [eV]	3.2			2.95	[238-241]

Tab. 14: Physikalisch-elektrische Eigenschaften verschiedener TiO₂-Modifikationen

Man vergleiche das häufig für Photooxidationen verwendete hochdispere TiO₂-Pulver P25 der Degussa AG mit Primärpartikel-Durchmessern um 25 nm; es besteht zu 80 % aus Anatas und zu 20 % aus der Rutil-Modifikation [242].

4.1.5.1 Einfluß des verwendeten Titanalkoxid/Alkohol-Systems

Die Struktur der Titanalkoholate in alkoholischer Lösung hat einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf ihre Reaktivität [243, 244]. Struktur und Reihenfolge der Hydrolyseempfindlichkeit sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengestellt.

Tab. 15: Abhängigkeit der Hydrolyseempfindlichkeit von Art und Struktur der Titanalkoxide

monomere > oligomere > polymere Alkoholate



Demnach sollten unterschiedliche Strukturen der Alkoholate in Lösung auch Struktur und Kristallinität der daraus hergestellten festen Produkte mitbestimmen. Lösungen von Titanalkoxiden im korrespondierenden Alkohol wurden mit der 1.5-fach überstöchiometrischen Menge 0.1 N Salzsäure hydrolysiert, durch Abziehen des Lösungsmittels als weißes Pulver gefällt und anschließend 2 h lang bei 115 °C getrocknet. Die XRD-Spektren scheinen die eingangs geäußerte Vermutung teilweise zu bestätigen (s. Abb. 43).



Abb. 43: Abhängigkeit des Phasenverhältnisses vom Titanalkoholat

Auf den ersten Blick scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen vorgelegtem Titanalkoholat und Anatas-Phasenanteil zu bestehen. Betrachtet man jedoch die eingezeichneten Fehlerbalken, so erkennt man, daß die kritischen Differenzen für eindeutige Aussagen statistisch nicht signifikant sind. Zumindest scheint ein Trend zu bestehen, daß ein längerkettiges Alkoholat die Bildung der Brookit-Modifikation begünstigt.

4.1.5.2 Einfluß des Mineralisators

Bereits nach nur einer Stunde Refluxieren wurde der Hydrolyse- und Kondensationsprozeß in Gegenwart verschiedener Mineralisatoren des in Ethanol vorgelegten $Ti(OEt)_4$ zu TiO_2 abgebrochen. Die Sole wurden bei 100 °C getrocknet sowie bei 500 °C getempert und jeweils hinsichtlich der Kristallmodifikation diffraktometrisch untersucht. Die mit Hilfe des Debye-Scherrer Verfahrens bestimmten Phasenverhältnisse sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengefaßt.

	Mineralisator: HCl		Mineralisator: ——		
	100 °C	500 °C	100 °C	500 °C	
Brookit	25 ± 10	75 ± 3	15 ± 15	15 ± 5	
Anatas	75 ± 10	25 ± 2	85 ± 15	85 ± 3	

Tab. 16: Abhängigkeit des Phasenanteils vom Mineralisator und der Sintertemperatur

Ob bei einem pH von 3 oder pH von 7 hergestellt, unmittelbar nach dem Fällen und Trocknen unterscheiden sich die beiden Produkte nur geringfügig. Jedoch beobachtet man beim Tempern des im Sauren gefällten Produkts eine deutliche Verschiebung der Phasenverhältnisse. Wobei die mit reinem Wasser durchgeführte Synthese von TiO₂ eigentlich keine Veränderung im Phasenbestand, sondern lediglich einen Anstieg der Kristallitgröße zeigt. In der Literatur werden analoge Effekte für Platin- [245] und Zinn- [246] dotierte TiO₂-Partikel beschrieben.

Es ist bekannt, daß über den Sol-Gel Prozeß hergestelltes Titandioxid OH⁻-Ionen im Kristallgitter enthält, die sowohl für seine gute elektrische Leitfähigkeit [247] als auch seine Protonenleitfähigkeit im

Hochtemperaturbereich [248] mitverantwortlich sind. Die Entfernung dieser OH⁻-Ionen in den Anatas-Kristalliten während des Temperns könnte der Grund für die beobachtete Phasenverschiebung vom Anatas zum Brookit beim salzsauer hergestellten TiO₂ sein.

Werden analoge Ansätze mit verschiedenen Mineralisatoren acht statt nur eine Stunde im Lösungsmittel refluxiert, bei etwas über 100 °C im Vakuumofen getrocknet und diffraktometrisch hinsichtlich des Phasenverhältnisses Anatas/Brookit charakterisiert, so erhält man nach Rietveld-Verfeinerung die folgende Abhängigkeit (s. Abb. 44).



Abb. 44: Abhängigkeit des Phasenverhältnisses vom Mineralisator

Der beim Sol-Gel Prozeß verwendete Hydrolysekatalysator bestimmt die Titandioxid-Phase ebenso wie die Kristallitgröße (Kap. 4.1.4). Mit Schwefelsäure und Trifluormethansulfonsäure konnte kristallines TiO_2 mit der höchsten Phasenreinheit dargestellt werden. Bei Verwendung anderer Mineralisatoren können deutliche Mengen von Brookit nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Sauerstoff-Defizit, welches man in der Struktur von TiO₂-Kristallen beobachtet, wurde in der Anatas- und Rutil-Phase von Nanopartikeln ein großes Ti-Defizit gefunden [249, 250]. Dieses für Nanopartikel, welche über den Sol-Gel Prozeß hergestellt werden, charakteristische Kationen-Defizit wird durch die H⁺-Ionen induzierte Bildung der OH⁻-Ionen verursacht [251, 252]. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß dies bereits bei einem ebenfalls naßchemisch hergestellten Magnesiumoxid nachgewiesen wurde [253].

4.1.5.3 Einfluß der Reaktionsdauer

Auch wenn die Bildung von Nanopartikeln abgeschlossen ist, die chemischen Reaktionen sind noch nicht beendet. Erstens, in den Poren der Partikel ist Lösungsmittel eingeschlossen, in welchem sich noch Edukte befinden und die langsam an das existierende Netzwerk ankondensieren können. Zweitens, benachbarte (M–OH)- oder (M–OR)-Gruppen können weiterhin kondensieren, weil das Netzwerk noch relativ flexibel ist. Überdies sind Hydrolyse und Kondensationsreaktionen im Prinzip umkehrbar. Deshalb löst sich Material an thermodynamisch ungünstigen Positionen auf und kondensiert in thermo-dynamisch günstigeren Bereichen, besonders in Poren, Risse bzw. Spalten, Berührungspunkte von Partikeln, etc. Dieser sogenannte Ostwald-Prozeß wird als Alterungsprozeß definiert und führt zu einer Herabsetzung des Sauerstoffdefizits, einem Verschwinden kleinster Partikel und dem Auffüllen kleiner Poren. Die Kontrolle der wichtigen Prozeßparameter Konzentration, Zeit und Temperatur ist deshalb entscheidend für die reproduzierbare Herstellung von Nanopartikeln im Sol-Gel-Prozeß.

Über die Reaktionstemperatur kann die Kinetik und über die Reaktionsdauer die Thermodynamik kontrolliert werden. Um den Einfluß der Reaktionsdauer auf das Phasenverhältnis zu bestimmen, wurde einem refluxierenden Ti(OEt)₄/EtOH-Sol nach der Hydrolyse mit 0.1 N HCl im Abstand von jeweils einer Stunde eine Probe entnommen. Das Verhältnis der Bandenflächen in den FT-Raman Spektren ist ein Maß für den Anteil der jeweiligen TiO₂-Phase zum Zeitpunkt der Probennahme (s. Abb. 45).



Abb. 45: Zunahme der auf die Anatas-Modifikation zurückzuführenden Banden in den FT-Raman Spektren mit der Zeit

Die mit Hilfe der FT-Raman-Spektroskopie gefundenen Ergebnisse konnten anhand der Pulverdiffraktogramme getrockneter TiO₂-Sole bestätigt werden. Die Ergebnisse der nach Rietveld verfeinerten Diffraktogramme sind in Abbildung 46 zusammengefaßt. Dabei werden nicht einzelne Reflexintensitäten verwendet, sondern die Zählraten der einzelnen Meßpunkte des gesamten Pulverdiffraktogramms. Mit Hilfe der Rietveld-Methode werden dann Verfeinerungen nach dem Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt, bis die beste Anpassung zwischen dem kompletten beobachteten Pulverdiffraktogramm und dem vollständig berechneten Diffraktogramm erreicht wird. Der Vorteil der Rietveld-Verfeinerung bei Pulverdaten liegt darin, daß den beobachteten Intensitäten nur einzelne Bragg-Reflexen zugeordnet werden.



Abb. 46: Abnahme des Brookit-Reflexes in den Röntgenpulver-Diffraktogrammen mit der Reaktionsdauer

Unabhängig von der Untersuchungsmethode, ob ramanspektroskopisch oder pulverdiffraktometrisch, ist sowohl die Zunahme der Anatas-Modifikation als auch die Abnahme der thermodynamisch instabilen Brookit-Phase zum Kehrwert der Reaktionsdauer direkt proportional.

4.1.5.4 Einfluß der Reaktionstemperatur

Um den Einfluß der Temperatur während des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses auf die Kristallmodifikation zu untersuchen, wurde ein Ansatz von Ti(OEt)₄ in Ethanol einmal bei Raumtemperatur und einmal unter Rückfluß mit verdünnter Salpetersäure überstöchiometrisch hydrolysiert. Nach 8 Stunden Rühren bzw. Refluxieren wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Niederschlag getrocknet und pulverdiffraktometrisch charakterisiert (s. Abb. 47).



Abb. 47: Abhängigkeit der diffraktometrisch bestimmten Phasenverhältnisse von der Reaktionstemperatur

Zumindest für die mit Salpetersäure katalysierte Hydrolyse und Kondensation konnte nachgewiesen werden, daß ein Zusammenhang zwischen der Temperatur während und nach der Zugabe des Mineralisators besteht. Ob dieser Zusammenhang für andere Mineralisatoren als Salpetersäure auch gilt, ob diese Abhängigkeit in einem größeren Temperaturbereich, z.B. unter 0 °C, gültig ist und ob eine chemisch-physikalisch begründbare Gesetzmäßigkeit vorliegt, konnte aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

4.1.6 Syntheseroute TiO₂-Nanopartikel enthaltender Sole und TiO₂-Nanopartikel dotierter hybrider Matrices

In photorefraktiven Materialien sind Photosensibilität, Photoleitfähigkeit und eine vom Ē Feld abhängige Brechungsindexmodulation kombiniert. Ausgangspunkt ist die Photogenerierung und der Transport von Ladungsträgern unter einer nicht-einheitliche Bestrahlung des optisch transparenten Materials. Der notwendige Ladungstransport zum Aufbau eines modulierten Raumladungsfelds wird limitiert durch die Anwesenheit von energetischen Fallen. In anorganischen Materialien stellen Verunreinigungen, Defekte in der Kristallstruktur und Dömanengrenzen derartige Ladungsfallen dar. Demnach müssen Sole von Halbleiterpartikeln für die Verwendung in photorefraktiven Materialien folgende Bedingungen erfüllen:

- Kristallinität
- Phasenreinheit
- Transparenz
- maximale TiO₂-Konzentration im Sol
- Sensibilisierbarkeit
- Beschichtungstechnische Verarbeitbarkeit

Von allen eingangs skizzierten Möglichkeiten zur Darstellung TiO₂-haltiger Sole werden von dem in Abbildung 48 dargestellten Verfahren die gestellten Anfoderungen an die photoleitende Komponente am besten erfüllt.



Abb. 48: Optimierte Syntheseroute für TiO₂-Nanopartikel haltige Sole

Durch die stöchiometrische Hydrolyse einer siedenden ethanolischen Titantetraethylat-Lösung konnten, über mehrere Tage stabile, TiO_2 -Sole erhalten werden. Der Austausch des Lösungsmittels Ethanol gegen n-Butanol ermöglicht es, die Konzentration an TiO_2 von nur 1 Massen-% auf über 10 Massen-% zu erhöhen.

Für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und das erhaltene Pulver im Mörser manuell homogenisiert. Die Auswertung von Röntgenpulver-Diffraktogrammen ergab für die zu 85 % aus Anatas und zu 15 % aus der Rutil-Modifikation bestehenden Kristallite Korngrößen im Bereich von 5 \pm 2 nm.



Abb. 49: Röntgenpulver-Diffraktogramm eines getrockneten TiO₂-Sols mit den für die Anatas-Modifikation charakteristischen Reflexen (101), (004), (200), (211), (204)

Mit dem Debye-Scherrer Verfahren können lediglich Aussagen zur Kristallitgröße pulverförmiger Proben getroffen werden. Für die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung von Suspensionen und Emulsionen muß auf die dynamische Lichtstreuung zurückgegriffen werden. Dabei wird ein He-Ne-

Laser der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm auf eine feststehende, temperierte Küvette gerichtet. Die disperse Phase streut aufgrund unterschiedlicher Brechzahlen das einfallende Licht, wobei die momentane Streulichtintensität um ihren Mittelwert schwankt. Diese Intensitätsschwankungen werden von interferierenden Kugelwellen verursacht, die von den diffundierenden Teilchen ausgesendet werden. Die Zeitkonstante dieser Fluktuationen ist damit ein direktes Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit und die Partikelgröße. Diese Meßmethode zur Teilchengrößenbestimmung besitzt gegenüber der Röntgenpulver-Diffraktometrie den konkurrenzlosen Vorteil, daß kein Eingriff in das jeweilige zu vermessende System erforderlich ist. Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung konnte gezeigt werden, daß sowohl das ethanolische als auch das n-butanolische Sol TiO₂-Partikel mit Durchmessern kleiner als 5 nm enthalten (s. Abb. 50).



Abb. 50: Ergebnisse der Dynamischen Lichtstreuung an TiO₂-Solen

Die durch Rücktransformation erhaltenen Mittelwerte und Varianzen sind nicht immer unverfälscht (unbiased) [254, 255]. Viele Verteilungen in der Natur sind positiv schief, d.h. eingipflig, linkssteil und rechts flach auslaufend. Partikelgrößen sind nicht symmetrisch-normal verteilt, weil ein bestimmter natürlicher Schrankenwert nicht unterschritten werden kann [256]. Verteilungen wie die der Partikelgröße, die nach links in ihrer Variationsmöglichkeit gehemmt sind, werden durch Logarithmieren annähernd normalverteilt. Für die logarithmische Normalverteilung, kurz Lognormalverteilung genannt, klassifizierter Partikelgrößen werden die in Tabelle 17 angegebenen Kennzahlen üblicherweise ermittelt [257].

Tab. 17: Sta	atistische Auswe	rtungen dei	r Dynamischen	Lichtstreuungen	an TiO ₂ -Solen
--------------	------------------	-------------	---------------	-----------------	----------------------------

		Ethanol	n-Butanol
Median	X _{LNDF}	0.9	2.3
Streufaktor	S _{LNDF}	2.8	2.4
Mittelwert	μ_{LNDF}	1.2	1.8
Dichtemittel	r _{lndf}	1.5	1.3

Die so hergestellten n-butanolischen TiO_2 -Sole wurden rein physikalisch in diverse hybride Matrices eingebracht, aufkonzentriert und auf Objektträger appliziert. Nach dem photochemischen Härten waren die 5 - 10 µm dünnen Schichten trüb und gelblich. Mit Bruchstücken dieser Schichten wurden TEM-Aufnahmen angefertigt (s. Abb. 51).

Die Untersuchung der hier abgebildeten TEM-Aufnahmen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS, EDX) ergab, daß die Probe zu 55 Massen-% aus hybrider Matrix und zu 45 Massen-% aus TiO₂-Partikeln zusammengesetzt ist. Der für einen effektiven Ladungstransport optimale Gehalt an TiO_2 in hybriden Systemen wurde mit Hilfe von time-of-flight-Messungen (sog. TOF-Experimente) an Schichten mit unterschiedlichen TiO_2 -Gehalten untersucht (s Kap. 4.1.7.2).



Abb. 51: TEM-Aufnahmen in Hellfeld- (links) und Dunkelfeld-Kontrastierung (rechts) einer mit 45 Massen-% TiO₂-Nanokristalliten dotierten BPADA/MPMDM-Hybridmatrix

Die TEM-Aufnahmen zeigten, daß die ursprünglich monodispersen Partikel, vermutlich aufgrund ihrer mit Hydroxygruppen besetzten Oberflächen, verschieden große Agglomerate bilden. Durch Klassifizierung und Zählung der in den TEM-Bildern sichtbaren TiO₂-Partikel konnte diese Agglomeration quantitativ erfaßt werden (s. Abb. 52).

Für die rechnerische Ermittlung der Kennzahlen zu den in konstanter Klassenbereite klassifizierten Partikelgrößen werden die Logarithem der Klassenmitten aufgesucht, die Produkte mit der Häufigkeit pro Klasse gebildet, aufsummiert und in die Formeln zur Berechnung des Medians, Streufaktors, Mittelwerts und des Dichtemittels eingesetzt.



Abb. 52: Aus den TEM-Aufnahmen ermittelte klassierte Partikelgrößenverteilung in Säulendarstellung sowie als Kurvenzug die aus den meßtechnisch zugänglichen geometrischen Standardabweichungen σ berechnete Lognormal-Verteilung der Partikelgrößen

Man beachte, daß für praktische optoelektronische Anwendungen größenquantisierte Halbleiterpartikel mit Standardabweichungen der Kristallitgrößen von weniger als 1 % erforderlich sind [258]. Die engsten, veröffentlichten Partikelgrößenverteilungen erreichen momentan Standardabweichungen von $\sigma = \pm 5 \%$ [259-261].

4.1.7 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften Nanopartikel-haltiger Schichten

4.1.7.1 Vorbemerkung und Energieniveaudiagramm





Wie in nebenstehender Abbildung 53 gezeigt, bezieht sich der Oberbegriff "nanostrukturierte Materialien" ,in denen mindestens eine der Phasen nanoskalig ist, auf Pulver (1), Überzüge/Filme (2), monolithische Bulkmaterialien (3) und Nanokomposite (4), die sowohl porös als auch massiv sein können. In einigen Fällen sind die individuellen Pulverteilchen Monokristalle, während andere Partikel aus mehreren Nanokristallen bestehen kann. Ein Merkmal von Nanometer großen Materialien ist der hohe Anteil von Atomen, die sich auf der Teilchenoberfläche oder an den Korngrenzen befinden. Bei einer Korngröße von weniger als 20 nm, befinden sich rund 30 % der Atome an der Korngrenze. Dementsprechend spielen die Schnittstellen zwischen den Nanopartikeln eine entscheidende Rolle bei den mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials.

Die sensibilisierten, in verschiedenen polymeren Matrices dispergierten Pigmente wurden ein-, zwei- bis dreifach durch Tauchbeschichtung auf ITO-Substrate aufgetragen und anschließend bei 105 – 115 °C 2 h lang getrocknet. Als reflektierende Gegenelektrode wurde Aluminium aufgedampft.

Abbildung 54 zeigt die Energien der Bandkanten, Ferminiveaus und Molekülorbitale aller verwendeten Materialien in der auf das Vakuumniveau bezogenen absoluten Energieskala.



Abb. 54: Absolute Energieskala (E_{vac.} = 0 eV) mit den Energieniveaus der untersuchten Sensibilisatoren sowie den Austrittsarbeiten der Elekroden W_{el} [262-264] Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ = Bis(bipyridyl-3,3'-dicarboxylato)bis(isothiocyanato)ruthenium-II-PDC = 3,9-Bis(5-carboxypentyl)perylen C343 = Coumarin 343

4.1.7.2 Probenpräparation

Um die an den über Sol-Gel-Verfahren hergestellten Nanopartikel-haltigen Schichten erzielten Resultate der Strom-Spannungs (I/U)- sowie Time-of-Flight (TOF)-Messungen bewerten zu können, wurde als "Modellpigment" das Titandioxid P25 der Degussa AG verwendet. Das flammenpyrolytisch aus TiCl₄ hergestellte P25 wurde aufgrund seiner hohen Kristallinität und Phasenreinheit ausgewählt [265-267].



Abb. 55: TiO₂ (P25) der Degussa AG dispergiert in Ethanol und in Acetylaceton

Sowohl das selbst hergestellte als auch das gekaufte TiO_2 -Pulver wurde zunächst in Acetylaceton gemörsert, mit unterschiedlichsten Chromophoren sensibilisiert und unter mehrtägigem Rühren in verschiedene polymere Matrices dispergiert. Wie DLS-Untersuchungen beweisen, bewirkt ein komplexierendes Lösungsmittel eine z.B im Vergleich zu Ethanol um 20 % niedrigere mittlere Partikelgröße und eine ebenfalls um rund 20 % verringerte Polydispersität (s. Abb. 55).

4.1.7.3 Time-of-Flight-Technik

Sehr entscheidend für die Qualität photorefraktiver Materialien ist die Zeit, welche für den Aufbau des Brechungsindexgitters benötigt wird. Damit stellt sich die Frage nach der Geschwindigkeit des Ladungstransports. In diesem Kapitel sollen deshalb die einzelnen TiO₂/Matrix-Systeme anhand der unterschiedlichen Zeitcharakteristiken des Ladungstransports beurteilt werden.

Für die Untersuchung der Ladungsträgermobilitäten bietet sich die Time-of-Flight Technik an. Mit Lichtpulsen im Nanosekunden-Bereich werden Ladungsträgerpakete im Sensibilisator-Farbstoff erzeugt und in die Titandioxid-Partikel injiziert. Da ein einzelner Lichtpuls keinen permanenten Photostrom aufbauen kann, ist für die Untersuchung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Ladungen ein externes \vec{E} -Feld notwendig.

Der Stromverlauf in den Partikel-haltigen Materialien ist aufgrund der Korngrenzen zwischen den Kristalliten, Oberflächendefekten und Verteilungsinhomogenitäten stets fallendominiert. Und damit ist die für einen ungestörten Ladungstransport gültige Gauß-Statistik nicht anwendbar. Ein solcher dispersiver Ladungstransport kann aber durch die folgende algebraische Zeitabhängigkeit approximiert werden.

Theorie von Scher und Montroll [268, 269]CTRW-Theorie [270, 271] $I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} | t < t_{\tau} \\ t^{-(1+\alpha)} | t > t_{\tau} \end{cases}$ $\psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)} | 0 < \alpha < 1$

Unter der Annahme eines Elektronen-Hüpfprozesses ergibt sich aus "Continuous-Time-Random-Walk" Berechnungen die oben genannte Zeitverteilung, wobei der Parameter α reziprok die Unordnung im System ausdrückt.

Exemplarisch sind in Abbildung 56 die bei verschiedenen angelegten Spannungen durchgeführten TOF-Messungen an einer mit P25/C343 dotierten PMMA-Matrix dargestellt.



Abb. 56: Time-of-Flight Stromtransienten einer mit Coumarin 343 (C343) sensibilisierten Matrix, die zu 77.5 Massen-% aus TiO₂ (P25, Degussa AG) und zu 22.5 Massen-% aus PMMA (Degalan 50, Röhm GmbH) besteht; Schichtdicke d = $5.4 \pm 0.4 \mu$ m, Messung bei RT

In einer doppellogarithmischen Darstellung der Stromtransienten bei verschiedenen Feldstärken, also log(I) gegen log(t), erhält man Geraden mit den Steigungen -(1- α) und -(1+ α), aus deren Schnittpunkten sich die spannungsabhängigen Transitzeiten t_r ergeben [272].



Abb. 57: Elektronenbeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Feldstärke und als Inset in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für eine 5.4 ±0.4 μm dicke, mit C343 sensibilisierte P25/PMMA-Matrix (bei Raumtemperatur)

In der Abbildung 57 ist das sog. Pool-Frenkel Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgetragen. Die empirisch hergeleitete Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie, dem sog. Pool-Frenkel Faktor und einer effektiven Probentemperatur beschreibt die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom angelegten elektrischen Feld. Anschaulich bedeutet der Pool-Frenkel Effekt, daß sich die Energiebarriere, die ein gefangener Ladungsträger überwinden muß, um das Leitungsband zu erreichen, in Richtung größerer Feldstärken verringert.

Die in Abbildung 57 gezeigte Pool-Frenkel Auftragung der Ladungsträgerbeweglichkeiten ermöglicht es, verschiedene Kombinationen von TiO_2 -Partikeln und Matrix miteinander zu vergleichen. Da ein stärkeres elektrisches Feld lediglich die Ausbeute der Ladungstrennung am Sensibilisator vergrößert, sich jedoch nur wenig auf die Transitzeiten auswirkt, wurden die in der folgenden Tabelle 18 dargestellten Ergebnisse bei einer konstanten Feldstärke von E = 40 kV/cm bestimmt.

TiO ₂	Sensibilisator	Matrix	Schichtdicke d	Mobilität µ [cm²/Vs}
P25 (Degussa)	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	PMMA	9.5 ± 1.1 μm	6.8 · 10 ⁻⁴
P25 (Degussa)	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	TMPTA-Si	4.3 ± 0.6 μm	1.4 · 10 ⁻⁶
neutrales Sol	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	PMMA	11.9 ± 0.8 µm	7.2 · 10 ⁻⁵
neutrales Sol	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	TMPTA-Si	4.6 ± 1.0 μm	3.5 · 10 ⁻⁸
P25 (Degussa)	C343	PMMA	5.4 ± 0.4 µm	2.2 · 10 ⁻³
P25 (Degussa)	C343	TMPTA-Si	2.0 ± 0.5 μm	6.0 · 10 ⁻⁷
salzsaures Sol	C343	PMMA	1.7 ± 0.4 μm	3.7 · 10 ⁻⁵
neutrales Sol	C343	PMMA	0.9 ± 0.3 μm	1.8 · 10 ⁻⁴

 Tab. 18:
 Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von unterschiedlichen TiO₂-Partikel/Matrix/ Sensibilisator-Kombinationen

P25 = pyrolytisch hergestelltes TiO₂ C343 = Coumarin 343 PMMA = Polymethylmethacrykat

TMPTA-Si = 1,1,1-Trimethylolpropylacryl-(triethoxysilyl)urethan

Trotz des strukturlosen Abfalls kann aus den Stromtransienten die Transitzeit t_r bestimmt und unter Einbeziehung der Schichtdicke die Ladungsträgermobilität berechnet werden. Verglichen mit Literaturwerten von $\mu = 4 \cdot 10^{-1}$ cm²/Vs liegen die Beweglichkeiten in obiger Tabelle mit 10⁻³ bis 10⁻⁸ cm²/Vs sehr niedrig [273]. Die beobachtete Geschwindigkeit dieses dispersiven Ladungstransports ist das Resultat zweier völlig unterschiedlicher Transportmechanismen:

- dem Transport innerhalb der Kristallite
- dem Transport zwischen den Partikeln.

Damit könnte die signifikant um zwei Größenordnungen geringere Elektronenbeweglichkeit der hybriden Matrix gegenüber dem organischen Polymer in obiger Tabelle erklärt werden. Aufgrund geringerer Mobilitätsunterschiede ist der Vergleich zwischen verschiedenen TiO₂-Systemen mit größerer Unsicherheit behaftet. Dennoch weisen auch bei verschiedenen Matrices P25-haltige Systeme, mit ihren kristallineren und größeren Partikeln, eine um 25 % höhere Mobilität auf als Systeme mit Nanopartikeln. Das bedeutet, die Geschwindigkeit dieses dispersiven Elektronentransports zur positiven ITO-Elektrode wird von zwei Faktoren bestimmt:

- der Kristallinität der Partikel und
- der Länge und Dichte des Perkolationspfades.

Die unbekannten und sehr hohen Dielektrizitätskonstanten der TiO₂-Partikel sowie die schwankenden Schichtdicken erschweren die für quantitative Aussagen notwendige exakte Bestimmung des elektrischen Feldes. Hinzu kommt im Falle der Nanopartikel die Bildung von Raumladungen, welche ein inhomogenes und zeitlich veränderliches \vec{E} -Feld in der Probe zur Folge haben. Deshalb ist die Aussagekraft der mit Hilfe von Time-of-Flight Experimenten bestimmten effektiven Ladungsträgerbeweglichkeiten begrenzt. Für einen exakten quantitativen Vergleich verschiedener Titandioxide, Matrices sowie deren Kombinationen sind weitere Untersuchungen, wie z.B. Junction-Recovery Experimente und Impedanzspektroskopie, notwendig.

4.1.7.4 Strom-Spannungs Kennlinien

Ein zweites wichtiges Kriterium für die Beurteilung photorefraktiver Materialien ist die Stärke des Brechungsindexgitters. Dieses ist direkt proportional zur Anzahl erzeugter und räumlich getrennter Ladungsträger. Die Frage nach der Effizienz der Ladungserzeugung- und trennung bei Verwendung verschiedener Sensibilisatoren kann anhand der Strom-Spannungs Kennlinien beantwortet werden (s. Abb. 58).



Abb. 58: Strom-Spannungs Kennlinien verschiedener Nanokomposite in positiver Richtung

Bei einer angelegten Spannung von U = +40 V wurden für die verschiedenen Kombinationen von TiO₂, Sensibilisator und Matrix die in Tabelle 19 aufgeführten Ströme I gemessen.

Die erzielten Ergebnisse bestätigen zum einen, daß Agglomerate von TiO₂-Kristalliten, wie sie im P25 vorliegen, den Strom besser leiten als teilkristalline Nanopartikel, welche nur einen Perkolationspfad bilden. Zum anderen konnte durch den Vergleich mit den auf PMMA basierenden Schichten die isolierende Wirkung hybrider Matrices als unabhängig von der Art des Sensibilisators und Titandioxids identifiziert werden. Für photorefraktive Materialien reicht jedoch auch in diesen Systemen der nach Anregung mit dem N₂-Laser beobachtete dispersive Ladungstransport zum Aufbau eines Raumladungsgitters aus.

Tab. 19: Abhängigkeit des Stroms, bei konstanter Spannung von U = +40 V, von verschiedenen Kombinationen von TiO₂, Sensibilisator und Matrix

TiO ₂ -Quelle	Sensibilisator	Matrix	Schichtdicke d	Strom $I_{U=+40V}$ [A]
P25 (Degussa)	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	PMMA	9.5 ± 1.1 μm	7.3 · 10 ⁻²
neutrales Sol	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂	PMMA	11.9 ± 0.8 μm	3.0 · 10 ⁻³
neutrales Sol	P16	TMPTA-Si	4.8 ± 0.8 μm	5.2 · 10 ⁻²
neutrales Sol	T2	TMPTA-Si	4.7 ± 0.6 μm	1.8 · 10 ⁻³
neutrales Sol	PDC	TMPTA-Si	3.7 ± 1.0 μm	7.5 · 10 ⁻⁷
neutrales Sol	PDC	PMMA	6.5 ± 1.3 μm	1.1 · 10 ⁻⁵
P25 (Degussa)	PDC	PMMA	10.8 ± 2.2 µm	2.6 · 10 ⁻⁵
neutrales Sol	C343	PMMA	0.9 ± 0.3 μm	3.4 · 10 ⁻³
P25 (Degussa)	C343	PMMA	5.4 ± 0.4 µm	8.5 · 10 ⁻²
P25 (Degussa)	C343	TMPTA-Si	2.0 ± 0.5 μm	5.8 · 10 ⁻⁸

P16 = Perylen-16

T2 = Titantriethylat-funktionalisiertes Perylen

PDC = Perylendicarbonsäure

C343 = Coumarin 343

Aus obiger Tabelle 19 geht weiter hervor, daß der aus den sog. Grätzel'schen Solarzellen bekannte Ruthenium(II)-Komplex teilweise sogar um Größenordnungen effizienter ist als so mancher konkurrierender organische Sensibilisator. Eine deutliche Steigerung könnte demnach nur mit einem Farbstoff erzielt werden, dessen LUMO näher am Leitungsband des Halbleiters TiO₂ liegt.

In der nachfolgenden Abbildung 59 ist die bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien häufig beobachtete Hysterese-Schleife - beim Anlegen zunächst positiver und dann negativer Spannungen - dargestellt.



Abb. 59: Strom-Spannungs-Kennlinie einer 7 µm dicken TiO₂/ Ru(dcbpy)₂(SCN)₂ /PMMA-Schicht mit 75 Massen-% TiO₂ (P25, Degussa AG) und 25 Massen-% PMMA (Degalan50, Röhm GmbH)

Die Frage, ob es sich bei der beobachteten Hysterese um ein langsames Auffüllen von Ladungsträger-Fallen oder um ein Raumladungsfeld handelt, welches sich am Kontakt von Elektrode und Material aufbaut, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt auch in der Literatur noch offen. Tatsache ist, daß Materialien mit geringer Ladungsträgerbeweglichkeit häufig Raumladungseffekte zeigen. Jedoch bestätigen auch diese Versuche wieder, daß der Ladungstransport in nanokristallinen Kompositen sowohl durch die bestehenden Grenzflächen Partikel/Matrix als auch durch die Korngrenzen zwischen den Partikeln limitiert wird.

4.1.7.5 Diodenkennlinien

Anorganische Halbleiter haben das Problem der zerstörerischen Wirkung der Photokorrosion reduziert, denn hier wirken an den Berührungspunkten der Partikel die mit Hilfe von Lichtquanten erzeugten Minoritätsladungsträger (Löcher) als Oxidationsmittel. Allerdings haben anorganische Halbleiter wie TiO₂ Bandlücken im Bereich von 3 eV, abhängig von der Kristallinität, Kristallitgröße, dem Phasenanteil, etc. Das bedeutet anorganische Halbleiterpartikel sind praktisch unempfindlich gegenüber der Einstrahlung von Licht im sichtbaren Bereich. Wie in der Einleitung bereits dargestellt, werden die Partikeloberflächen durch einen elektroaktiven Farbstoff deswegen partiell beschichtet, um den oxidischen Halbleiter zu sensibilisieren. Die in Frage kommenden Farbstoffe haben eine optischen Absorption, die bis in den sichtbaren Spektralbereich reicht. Bei der Absorption von Lichtquanten werden Ladungsträger, durch den Transfer von Elektronen vom photoangeregten Farbstoff auf den oxidischen Halbleiter, getrennt. Das Farbstoffmolekül bleibt zunächst oxidiert zurück, jedoch kann der Grundzustand des Farbstoffs durch einen Rücksprung des Elektrons wiederhergestellt werden. Durch den Förster-Transfer eines Elektrons aus der umgebende hybriden Matrix kann die Reduktion des Sensibilisators verzögert und der exzitonische Zustand stabilisiert werden. Denn eine stabile Ladungstrennung ist eine Grundvoraussetzung für die sichere und dauerhafte Speicherung von Daten in photorefraktiven Systemen.

Die verschiedenen Kombinationen von Halbleiterpartikel und Sensibilisator können auch hinsichtlich ihres Diodenverhaltens beurteilt werden. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Aluminium und ITO (s. Abb. 54) haben zur Folge, daß Elektronen leichter von der Al-Elektrode in das Leitungsband
injiziert werden können als Löcher in das Valenzband von TiO₂. ITO-Elektroden dagegen können wegen ihrerer größeren Austrittsarbeit leichter Löcher injizieren. Bei der gewählten Elektroden-Kombination Al/ITO baut sich an der positiven Elektrode eine sog. Schottky-Barriere auf, die zu dem beobachteten Diodenverhalten führt (s. Abb. 60).



Abb. 60: Diodenkennlinien Nanopartikel-haltiger (links) und mit P25 dotierter (rechts) hybrider Matrices (TMPTA-Si) mit unterschiedlichen Sensibilisatoren

Damit die Diodenkennlinien in Abbildung 60 die Strominjektion über die ITO- bzw. Al-Elektroden wiedergeben, wurden die Messungen im Dunkeln durchgeführt. Für die Proben mit dem Titandioxid P25 in der hybriden Matrix ergab sich keine Gleichrichtung. D. h. die Ströme sind sowohl für positive ITO- und negative Al-Elektrode als auch negative ITO- und positive Al-Elektrode gleich groß. Weil gleichzeitig auch kaum Strominjektion in die Proben erfolgt, können hohe elektrische Felder an die Schichten angelegt werden. Damit ist eine weitere Grundvoraussetzung für leistungsfähige photorefraktive Materialien erfüllt. Die Proben mit TiO₂-Nanopartikeln in der hybriden Matrix zeigen ein Gleichrichtungsverhältnis von 10⁴.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß die über den Sol-Gel Prozeß hergestellten TiO₂-Partikel zwar einen höheren Anatas-Anteil, jedoch eine niedrigere Kristallinität aufweisen, als das flammenpyrolytisch hergestellte P25 der Degussa AG.

4.1.7.6 Photoleitfähigkeiten

Beim photorefraktiven Effekt kommt der Matrix die Aufgabe zu, das am Sensibilisator entstandene Loch vor einem Rücksprung des Elektrons vom TiO₂-Partikel zum Sensibilisator aufzunehmen und abzuführen. Somit ergeben sich zwei Randbedingungen zur Lage des LUMO und der Absorptionskante der polymeren Matrix, die den direkten Übergang des Elektrons auf das Polymer bzw. eine Desaktivierung des Sensibilisators durch Förster-Transfer verhindern sollen [274]. Wie die folgende Abbildung 61 zeigt, erfüllt die Klasse der Poly(p-phenylenvinylen)e (PPV) und Poly(p-biphenylenvinylen)e

(P2V) diese Bedingungen, während für klassisches Poly(N-vinylcarbazol) (PVK) sowie Poly(p-phenylen) (PPP) eine verminderte Lochtransfer-Rate angenommen werden kann.



Abb. 61: HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie Bandabstand verschiedener polymerer Matrices bezogen auf das Vakuumniveau $E_{vac} = 0$ eV im Vergleich zu Titandioxid

Photoleitfähigkeits-Spektren wurden an relativ dicken (5 - 10 μ m) Schichten gemessen, die mit Hilfe der Schleuder- bzw. Drop-Cast-Technik auf Substrate mit einer Goldkammstruktur appliziert wurden. Die in der folgenden Tabelle 20 dargestellten Ergebnisse beweisen, daß ein ausgeprägter Photostrom im Absorptionsbereich des Sensibilisators auftritt.

TiO ₂	Matrix*	Photostrom I _{max} [A]	Quantenausbeute $\phi \ [e^{-/\gamma}]$
salzsaures Sol	PPV	1.8 · 10 ⁻⁸	3.0 · 10 ⁻¹ %
salzsaures Sol	P2V	3.1 · 10 ⁻¹⁰	1.2 · 10 ⁻² %
neutrales Sol	PCSi	1.4 · 10 ⁻¹²	~ 10 ⁻⁴ %
neutrales Sol	PVK	2.6 · 10 ⁻¹¹	~ 10 ⁻⁴ %
P25 (Degussa)	PVK	1.3 · 10 ⁻⁹	2.5 · 10 ⁻³ %
P25 (Degussa)	PMMA	2.4 · 10 ⁻¹²	~ 10 ⁻⁴ %

Tab. 20:	Abhängigkeit der Quantenausbeute und des Photostroms von verschiedenen mit
	Ru(dcbpy) ₂ (SCN) ₂ -sensibilisierten Titandioxiden und Matrices

PCSi = **Poly(N-ethylcarbazolyl-, methyl)siloxan** PPV = Poly(p-phenylenvinylen) P2V = Poly(p-biphenylenvinylen) PVK = Poly(N-vinylcarbazol)

PMMA = Poly(methylmethacrylat)

Ein Vergleich der verschiedenen polymeren Matrices bestätigt die oben geäußerte Vermutung. Die Photoströme in einer hybriden Matrix, die neben sensibilisierten TiO₂-Partikeln silylierte Carbazol-Einheiten (PCSi) enthielt, waren etwas geringer, was möglicherweise mit einer relativ niedrigen Rate des Ladungstransfers auf die Carbazol-Gruppen begründet ist. Vergleichsmessungen an einem Film aus PVK mit beigemischten TiO₂-Nanopartikeln bzw. P25 zeigten im Vergleich zu PPV- und P2V-Systemen ebenfalls kleinere Photoströme. Einen entscheidenden Vorteil haben jedoch die hybriden gegenüber den organischen Polymeren. Bei der für Photorefraktivität ausreichend großen Photoleitfähigkeit haben anorganisch-organische Polymere eine wesentlich höhere Durchschlagsfestigkeit. An hybride Materialien konnten ohne erkennbare thermische oder elektrische Degradationen Spannungen von bis zu 800 V angelegt werden, während an konventionelle Polymere nur Spannungen von einigen 100 V anlegbar sind.

Weil das mechanische Einarbeiten der Partikel in die diversen Matrices stets zu Agglomerationen und damit zu starken Lichtstreueffekten führte, waren alle in der Tabelle 20 aufgeführten Systeme trotz ausreichender Photoleitfähigkeiten für photorefraktive Untersuchungen ungeeignet. Deshalb wurde versucht, die Vorteile hybrider Materialien mit den Eigenschaften polymerer Photoleiter zu verknüpfen. Die verfolgten Synthesestrategien sind Gegenstand der folgenden Kapitel.

4.1.8 Schlußbemerkung

In den FT-Raman Spektren tritt beim Tempern von TiO₂-Niederschlägen zwischen 400 °C und 500 °C ein anhand der B_{1g}-Bande bei $v = 144 \text{ cm}^{-1}$ deutlich sichtbarer Sprung in der Kristallinität und im Phasenanteils der Anatas-Modifikation auf. Diese Beobachtung deckt sich mit veröffentlichten röntgenographischen Untersuchungen, bei denen aus amorphen TiO₂-Pulvern ab einer Sintertemperatur von 400 °C Anatas entsteht [275, 276], und welches sich bei Temperaturen oberhalb von 750 °C in die Rutil-Modifikation umwandelt [277, 278]. Für die Charakterisierung von TiO₂-Proben konnte die FT-Raman-Spektroskopie als eine wertvolle, zur Röntgenpulver-Diffraktometrie alternative Methode evaluiert werden (s. Abb. 62).



Abb. 62: Informationsgehalt der FT-Raman Spektroskopie für die Untersuchung von TiO₂-Nanopartikel und deren Sole

Die ramanspektroskopische Untersuchung der mit unterschiedlichen Wasserüberschüssen hydrolysierten und anschließend getrockneten TiO₂-Proben stellt eine die Röntgenpulver-Diffraktometrie ergänzende Möglichkeit dar, Kristallinität und Phasenverhältnisse apperativ weniger aufwendig und damit wesentlich schneller zu bestimmen.

4.1.9 Der Sensibilisator Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

4.1.9.1 Synthese des Sensibilisators Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

Aus den Arbeiten von M. Grätzel et al. ist der Komplex cis-Di(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'dicarboxylato)ruthenium(II), mit der Summenformel Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂, als sehr effizienter Sensibilisator für TiO₂-Nanopartikel bekannt. Dieser Metallkomplex-Farbstoff hat gegenüber anderen Sensibilisatoren den Vorteil, einen breiten Wellenlängenbereich des eingestrahlten Lichts im Sichtbaren und Ultravioletten zu absorbieren. Kombiniert mit einer relativ langen Lebensdauer des angeregten Zustands von $\tau = 50$ ns stellt dieser Komplex einen der besten Sensibilisatoren für heterogene und auch homogene Redoxreaktionen dar. Die vier Carboxylat-Gruppen der beiden Bipyridyl-Liganden stellen einen unmittelbaren Kontakt des Sensibilisators zur Oberfläche der TiO₂-Partikel sicher, wodurch eine starke elektronische Kopplung zwischen den π^* -Ligandenorbitalen des angeregten Komplexes und dem Leitungsband des Halbleiterpartikels bewirkt wird. Mit dieser Modellvorstellung kann der mit einer Quantenausbeute von nahezu 100 % beobachtete äußerst schnelle Übergang von Elektronen aus dem mit Licht von 400 - 800 nm Wellenlänge angeregten Charge-Transfer Komplex auf die TiO₂-Halbleiterpartikel erklärt werden. Aus dem nach [279] hergestellten Dichloro-Komplex $[Ru^{II}(dcbpy)_2CI_2] \cdot 2H_2O$ wurde, nach Abtrennung des Nebenproduktes $Ru(dcbpy)_3$, über einen Austausch der Chloro-Liganden gegen Rhodanid der Isothiocyanat-Komplex $Ru^{II}(dcbpy)_2(NCS)_2 \cdot 2H_2O$ gewonnen [280] und mit Hilfe der UV/Vis- und FT-Raman-Spektroskopie charakterisiert.



cis-Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂· 2H₂O

Abb. 63: Synthese des Charge-Transfer Sensibilisators cis-Diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'- dicarboxylato)ruthenium(II)

4.1.9.2 Charakterisierung des Sensibilisators Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

Von den ethanolischen Lösungen des reinen Liganden 2,2´-Bipyridyl-4,4´-dicarbonsäure sowie des Produkts, dem Komplex Ru(dcbpy)₂(NCS)₂, wurden die FT-Raman Spektren aufgenommen. Weil diese bisher in der Literatur nicht beschreiben wurde, wurde eine ausführlichere Interpretation vorgenommen (s. Abb. 64).





2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure (dcbpy)

 $v(C=O) = 1717 \text{ cm}^{-1}$; $v_{o.o.ph.}(C=C) = 1617 \text{ cm}^{-1} + 1568 \text{ cm}^{-1}$ der beiden aromatischen Pyridinringe (sog. 1. Doppelbande); $v_{i.ph.}(C=C) = 1483 \text{ cm}^{-1} + 1420 \text{ cm}^{-1}$ die regelmäßige Sechsecksymmetrie von Aromaten vermindernde sog. 2. Doppelbande; $v(C-C) = 1327 \text{ cm}^{-1}$

der C–C-Brücke; $\delta_{i.p.}(C-H) = 1239 \text{ cm}^{-1}$; (C–N=C) = 1015 cm⁻¹ trigonale Ringatmungsschwingung; $\delta_{o.o.p.}(C-H) = 903 \text{ cm}^{-1}$ der isolierten H-Atome in den py-Ringen; $\delta_{o.o.p.}(C-H) =$ 771 cm⁻¹ + 753 cm⁻¹ nur bei substitutionsbedingter Erniedrigung der D_{6h}-Symmetrie intensiv; $\delta_{i.p.}(ph) = 666 \text{ cm}^{-1}$ Ringdeformationsschwingung

Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

 $v(C=O) = 1721 \text{ cm}^{-1}; v_{o.o.ph.}(C=C) = 1607 \text{ cm}^{-1} + 1568 \text{ cm}^{-1} + 1541 \text{ cm}^{-1}; v(C=C) = 1469 \text{ cm}^{-1} + 1437 \text{ cm}^{-1}$ in Form einer instrumentell nicht aufgelösten Doppelbande; $v(C-C) = 1300 \text{ cm}^{-1} \text{ der } C-C$ -Brücke; $\delta_{i.p.}(C-H) = 1262 \text{ cm}^{-1}; (C-N=C) = 1037 \text{ cm}^{-1} + 1019 \text{ cm}^{-1}$ trigonale Ringatmungsschwingung, aufgrund der Koordination an das Ru-Zentrum verschoben und aufgespalten; $\delta_{o.o.p.}(C-H) = 895 \text{ cm}^{-1}$ der beiden isolierten H-Atome; $\delta_{o.o.p.}(C-H) = 771 \text{ cm}^{-1} + 753 \text{ cm}^{-1}; \delta_{i.p.}(ph) = 664 \text{ cm}^{-1}$ Ringdeformationsschwingung

Die Koordination des Liganden an das Ru(II)-Zentralatom über die N-Atome der Pyridinringe kann anhand der Aufspaltung und Verschiebung charakteristischer Banden des ungebundenen bzw. koordinierten Bipyridyl-Derivats beobachtet werden. Deutlich in Abbildung 64 sichtbar, verändert sich durch die Bildung des Ru(II)-Komplexes das Muster der aromatischen (C=C)-Streckschwingungen, wird die Streckschwingung der C–C-Brücke bei kleineren Wellenzahlen (1327 \rightarrow 1300 cm⁻¹) beobachtet und die trigonale (C–N=C)-Ringatmungsschwingung in die entgegengesetzte Richtung verschoben (1015 \rightarrow 1037 cm⁻¹).

Eine über die reine Konfiguration hinausgehende Aussage zur Konformation des Ru(II)-Komplexes ergibt sich aus der Interpretation der ¹H-NMR Spektren (s. Tab. 21). Aus den Überlegungen zu sinnvoll möglichen Koordinationen von Komplexen und der Interpretation der FTIR, FT-Raman, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren konnte die folgende Strukturformel für den cis-[Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂]-Komplex abgeleitet werden [281].

Tab. 21: Chemische Verschiebungen im ¹H-NMR Spektrum [ppm] des freien Liganden dcbpy und des Ru(dcbpy)₂(NCS)₂-Komplexes (400 MHz, CD₂Cl₂)

c.	Proton	Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂	dcbpy
COOH	H^1	9.55	8.79
^{SC} N ₁₀ N	H1	7.83	
	H ²	8.24	7.88
7ноос	H 2	7.50	
	H³	8.95	8.42
COOH ⁷	Н ³	8.78	
-	H ⁷	n.b.	n.b.

Im Gegensatz zum freien Liganden mit nur drei Resonanzsignalen weist das ¹H-NMR Spektrum des Komplexes im aromatischen Bereich sechs Signale auf. Entsprechend dieser zweifachen Entartung der bpy-Ringprotonen müssen im Ru^{II}-Komplex zwei konformativ unterschiedliche Pyrdinringe vorhanden sein, d.h. zwei py-Ringe stehen in trans- und zwei in cis-Stellung zu den NCS-Liganden und folglich handelt es sich bei dem oktaedrischen Komplex um **cis**-[Ru(dcpy)₂(NCS)₂].

Mit Hilfe der ¹³C-NMR Spektroskopie kann entschieden werden, ob in diesem Komplex der Thiocyanato-Ligand über den Stickstoff oder den Schwefel an das Ru^{II}-Zentralatom koordiniert ist. Es ist bekannt, daß NCS-Liganden im ¹³C-NMR je nach Koordination unterschiedliche Verschiebungen aufweisen: S-gebunden von 112 bis 128 ppm und N-koordiniert von 130 bis 140 ppm [282]. Das ¹³C-NMR Spektrum des Komplexes zeigt sechs Paare von Resonanzsignalen, die den beiden unterschiedlich koordinierten py-Ringen entsprechen, und einen einzelnen Peak bei δ =135 ppm. Dieser wird aufgrund von Literaturdaten dem C-Atom eines N-koordinierten NCS-Liganden zugeordnet.

Durch die Absorption von Licht gehen die Elektronen eines Chromophors vom Elektronengrundzustand in den ersten angeregten Zustand über. In polaren Lösungsmitteln wird der Elektronengrundzustand des Metallkomplex-Farbstoffes Ru(dcpy)₂(NCS)₂ durch intermolekulare Wechselwirkungen stärker stabilisiert als der erste angeregte Zustand. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist daher in polaren Lösungsmitteln größer als in unpolaren. Folglich verlagert sich das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen hin. Man bezeichnet ein solches Verhalten einer hypsochromen Bandenverschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität als negative Solvatochromie. Farbstoffe mit positiver Solvatochromie zeigen eine analoge Bandenverschiebung, jedoch zu höheren Wellenlängen. Bei der sogenannten bathochromen Verschiebung nimmt die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ab [283].

Von 5 · 10⁻⁵ molaren Lösungen des Komplexfarbstoffes wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen (s. Abb. 65) und die vom Lösungsmittel abhängige Lage der Absorptionsbanden auch im Hinblick auf die in der Grätzel'schen Solarzelle ablaufenden Redox- bzw. Elektronentransfer-Prozesse interpretiert.



Abb. 65: UV/Vis-Spektrum des in einer 10mm-QS-Küvette in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Ethanol gelösten Komplexes Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

Die beiden Übergänge im UV-Bereich können ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen innerhalb der Molekülorbitale des Liganden dcbpy zugeordnet werden [284-286]. Die im nahen UV und im Vis-Bereich des Spektrums beobachtbaren Banden können als ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)-Charge-Transfer Übergänge vom Metallzentrum Ru^{II} zum Liganden dcbpy interpretiert werden[287].

Die Deprotonierung der COOH-Gruppen im Komplex führt zu einer Blauverschiebung der CT- (312.5 \rightarrow 307 nm) und der MLCT-Bande (545 \rightarrow 508 nm). Verursacht wird diese Blauverschiebung durch die Erhöhung der LUMO-Energieniveaus des Liganden, so daß der ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und ($d\pi \rightarrow \pi^*$)- Übergang erst bei höheren Energien - kürzeren Wellenlängen - erfolgt [288]. Umfangreiche quantitative Analysen der Absorptions- und Emissionsspektren in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. des Grund- und angeregten Zustandes in Abhängigkeit vom pK_a-Wert der Carboxy-Gruppen finden sich in der Literatur [289-291]. CT-Übergänge sind in der Regel sehr sensitiv gegenüber der Polarität des Lösungsmittels. Deutlich zu sehen ist diese Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom Lösungsmittel in der folgenden Tabelle 22.

Tab. 22:	Abhängigkeit der	CT- und MLC	T-Überaänae des	Ru ^{II} (dcbpv) ₂ (NCS	, vom Lösunasmitte
	55		5 5		·/

Lösungsmittel	$\pi {\rightarrow} \pi^{\star}$	MLCT	MLCT
H ₂ O	308.1 ± 0.4	371.8 ± 0.9	502.8 ± 0.8
C ₂ H ₅ OH	313.2 ± 0.2	396.3 ± 0.2	536.0 ± 0.5
MeOH	312.2 ± 0.2	397.5 ± 1.1	538.3 ± 0.6
ⁱ PrOH	313.9 ± 0.2	400.0 ± 0.6	541.3 ± 0.3
DMF	317.0 ± 0.5	403.8 ± 0.9	545.8 ± 0.5
DMSO	319	404	549

Der energieärmste und damit besonders lösungsmittelsensitive MLCT-Übergang zeigt beim Wechsel vom aprotischen DMSO zum protischen H₂O im UV/Vis-Spektrum eine Blauverschiebung von ca. 40 nm (s. Abb. 66). Zwei Faktoren können dafür verantwortlich sein. Erstens, Wasserstoff-Brücken zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome im dcbpy-Liganden und den Schwefelatomen des NCS. Und zweitens, die Deprotonierung der beiden Carbonsäure-Gruppen des Liganden. Berücksichtigt man die Blauverschiebungen in schwach protischen Alkoholen, so erscheint die Deprotonierung als Ursache der spektralen Veränderung der energiearmen MLCT-Bande am wahrscheinlichsten.



Abb. 66: Verschiebung des langwelligen MLCT-Übergangs im Komplex Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂ durch das umgebende Lösungsmittel DMF und Wasser

Mit den aus der UV/Vis-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnissen und den Angaben der Literatur [281] kann das in Abbildung 67 gezeigte Energieniveauschema aufgestellt werden. Der für die Transformation von Licht in elektrische Energie verantwortliche heterogene Elektronentransfer-Zyklus, vom Ru^{+II/+III} über seinen Liganden dcbpy zum Ti^{4+/3+} $\mathbf{k}_{\mathbf{f}}$ (forward reaction) und vom TiO₂-Partikel zurück zum Rutheniumatom $\mathbf{k}_{\mathbf{b}}$ (**b**ackward transfer), ist in diesem Niveau-Diagramm der Orbitalenergien eingezeichnet.



Abb. 67: Relative Lage der d-Orbitalenergien von TiO₂-Halbleiterpartikeln und dem Charge-Transfer Komplex Ru(dcbpy)₂(NCS)₂

Die Koordination des Sensibilisators über die Carboxylat-Gruppen an die Oberfläche des TiO₂-Partikels bewirkt den unmittelbaren elektronischen Kontakt zwischen den Molekülorbitalen des Farbstoffs und den 3d-Orbitalen eines Titan-Kations. Der vom sichtbaren Bereich des Spektrums angeregte CT-Übergang $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ vom Metall zum Liganden ist für die höchst effiziente Elektroneninjektion verantwortlich.

4.1.9.3 Untersuchungen zur photochemischen Stabilität von Ru(dcbpy)₂(NCS)₂

Bekanntlich werden unter dem Einfluß des Lichts organische Farbstoffe über Nebenreaktionen der Triplett- und Radikalkationen-Zustände abgebaut. Da ein potentieller Sensibilisator für den kommerziellen Einsatz in Solarzellen über 20 Jahre stabil sein muß, veröffentlichten M. Grätzel et al. ihre Untersuchungen zur photochemischen Stabilität des Komplexfarbstoffes cis-Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ [292]. Eine Solarzelle, bestehend aus einer 10 µm dicken Anatas-Schicht, Sensibilisator und einem Jodid-haltigen Elektrolyten, zeigte auch nach 7000 h Bestrahlung mit Licht oberhalb der Wellenlänge 295 nm und einer Intensität von 1000 W/m² keine Leistungseinbußen.

Jedoch hatte die Bestrahlung einer alkoholischen Lösung des Sensibilisators eine deutliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums zur Folge. ¹H-NMR spektroskopisch konnte der hinter der Verschiebung des Absorptionsmaximums von 534 nm nach 493 nm stehende photochemische Prozeß aufgeklärt werden.

cis-Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂
$$\xrightarrow{hv}$$
 cis-Ru^{III}(dcbpy)₂(NCS)(CN) + S⁰ $\xrightarrow{hv/24h}$ cis-Ru^{III}(dcbpy)₂(CN)₂ + 2S⁰

Dem Verlust des Schwefels im Thiocyanato-Liganden geht die Oxidation des Ru^{II} zu Ru^{III} voraus. Die Ausscheidung von Schwefel über einen internen Ladungstransport vom Isothiocyanat benötigt 0.1-1 s, wohingegen die Reduktion des Ru^{III}-Zentrums durch das im Elektrolyten der Solarzelle vorhandene Jodid nur einige Nanosekunden beansprucht.

cis-Ru^{III}(dcbpy)₂(NCS)₂
$$\xrightarrow{0.1-1 \text{ s}}$$
 cis-Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)(CN) + S⁰
+ J $\xrightarrow{}$ cis-Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂ + 1/2 J₂

Die 10⁸-10⁹ fache Bevorzugung der Regeneration des Ru^{III} mit Hilfe des Jodids gegenüber der Schwefelausscheidung erklärt die hohe photochemische Stabilität des Sensibilisators in der Grätzelschen Solarzelle.

4.1.10 Der Sensibilisator C343

4.1.10.1 Spektroskopische Charakterisierung des Sensibilisators C343

Die Herstellung von porösen, polykristallinen Halbleiterschichten ist der große technologische Vorteil dieses Systems. Billige Verfahren wie Siebdruck und Sintern können für das Beschichten benutzt werden. Andererseits ist die Instabilität des Farbstoffs der größte Nachteil. Die Entwicklung von Sensibilisatoren ist deswegen eine der Hauptaufgaben in Zusammenhang mit diesen Systemen. Der erste photochemische Farbstoff, mit dem TiO₂ sensibilisiert werden konnte, war natürliches Chlorophyll. Die Entwicklung von Komplexfarbstoffe auf der Basis von Porphyrine und Bipyridine mit Ruthenium-(II) als Zentralatom führte zu Sensibilisatoren mit sehr guten Leistungen.

Eine sehr effiziente und extrem photostabile Klasse von Laser-Farbstoffen stellen die Coumarine dar. In einer weiteren Veröffentlichung von M. Grätzel et al. wurde deshalb gesintertes Titandioxid mit dem rein organischen Farbstoff Coumarin 343 (abgekürzt C343) sensibilisiert (s. Abb. 68) und die äußerst schnelle Dynamik der Fluoreszenz in Laser-Puls-Experimenten gemessen [293].



Abb. 68: Koordinative Anbindung des Sensibilisators Coumarin 343 (C343) über die 3-Ketocarbonsäure-Funktion an die Oberfläche von kristallinen TiO₂-Partikeln

Durch die Anregung des Farbstoffs mit Licht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums $\lambda_{max} = 436$ nm in den Singulett-Zustand wird ein Elektronentransfer vom Stickstoffatom zur 3-Ketocarbonsäure-Gruppe induziert. Über die koordinative Anbindung des Farbstoffs mittels seiner 3-Ketocarbonsäure-Funktion an die Oberfläche der TiO₂-Partikel kann anschließend eine sehr schnelle und effiziente Elektroneninjektion in die leeren d-Orbitale der starken Lewis-Säure Ti^{+IV} erfolgen. Dieser Zusammenhang zwischen dem enger energetischen Lage der Energieniveaus von photonisch angeregtem Farbstoff C343 und Titandioxid einerseits und der mit hoher Geschwindigkeit und einer Quantenausbeute von $\Phi_{\rm f} \approx 0.9$ ablaufenden Injektion von Elektronen andererseits ist in der folgenden Abbildung 69 dargestellt.



- Abb. 69: Energieniveauschema von kristallinem Titandioxid und dem Sensibilisator Coumarin 343 gegenüber dem Vakuumniveau (E = 0 eV)
 - k_{ini} Geschwindigkeitskonstante der Elektroneninjektion
 - K_f Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des angeregten Zustands über die Rekombination zweier Farbstoffmoleküle nach Lit. [294]

Durch die Bindung des Chelat-Farbstoffs an die TiO₂-Oberfläche findet eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Energieniveaus von Farbstoff und dem Titandioxid-Kontinuum statt. Hieraus resultieren die beobachteten extrem schnellen Elektronenübertragungs-Prozesse.



Abb. 70 UV/Vis-Spektrum des in einer 10mm-QS-Küvette in einer Konzentration von 5 · 10⁻⁵ mol/l in Ethanol gelösten Laserfarbstoffs Coumarin 343 (C343)

4.2 Gelpermeationschromatographische Untersuchung anorganisch-organischer Polymere

4.2.1 Anforderungen der nichtlinearen Optik an polymere Matrixmaterialien

Erst durch die Entwicklung spezieller Funktionspolymere konnten bekannte Hochtechnologieprodukte wie Compact Disc, CD-ROM, LED, LC-Display u. a. hergestellt werden. Dazu wurden bisher vor allem funktionalisierte Polymere auf Basis von Polymethylmethacrylat, Polyacetylen, Polyetherketonen, Polyphenylenvinylen, Polycarbonate, Polytetrafluorethylen u. a. Thermoplasten verwendet [295]. Die Eigenschaften, die ein Polymer mitbringen muß, um den Anforderungen an optisch nichtlineare sowie photorefraktive Materialien gerecht zu werden, sind folgende [296]:

- hohe optische Transparenz
- minimale optische Dämpfung
- thermische Stabilität
- ausreichende mechanische Härte
- geringe Materialspannungen
- geringe Wasseraufnahme
- minimale Doppelbrechung
- einfache und kostengünstige Herstellungsverfahren
- maximale Chromophorkonzentration
- exzellente Orientierbarkeit der Dipole
- Langzeitstabilität der induzierten Dipolorientierung.

In der Praxis war es bisher nicht möglich, alle diese Eigenschaften gleichzeitig in einem System zu vereinen. So ist zum Beispiel in allen bekannten Thermoplasten eine hohe Chromophorkonzentration unvereinbar mit der Forderung nach einer ausreichenden Langzeitstabilität der induzierten Chromophororientierung [297]. Zu den Duroplasten gehört eine Klasse von Polysiloxanen, denen trotz einer ganzen Reihe hervorragender mechanischer, chemischer und elektrischer Eigenschaften in der Informationstechnik bisher wenig Beachtung geschenkt wurde, die sog. organisch-anorganischen Hybridpolymere. Von hybriden, optisch nichtlinearen Materialien erwartet man deshalb ein von amorphen thermoplastischen Polymeren abweichendes Relaxationsverhalten sowie eine erhöhte Stabilität der Chromophororientierung.

Eine Optimierung des Polungsverhaltens ist jedoch nur möglich, wenn Informationen über die lokale Umgebung der Chromophore gewonnen werden. Molekulardynamische Computersimulationen haben gezeigt, daß es in hybriden Sol-Gel Materialien mit eindimensionaler Verknüpfung der anorganischen Einheiten zu einer Phasenseparation in Bereiche aus Si-O-Si-Ketten und Domänen der organischen Bestandteile kommt [298]. Die den optisch nichtlinearen Effekt überlagernde thermisch bzw. photoinduzierte cis-trans Isomerisierung NLO-aktiver Azofarbstoffe in hybriden Matrices wurde bereits ramanspektroskopisch untersucht [299, 300]. Da eine Steigerung der $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten nur möglich ist, wenn eine umfassende Charakterisierung der die Chromophore umgebenden Matrix erfolgt, wurden die in diesem Kapitel beschriebenen gelpermeationschromatographischen Untersuchungen durchgeführt.

4.2.2 Die Hybridpolymere BPADA/MPMDM und BPADA/MPTM

4.2.2.1 Synthese des BPADA/MPMDM- und BPADA/MPTM-Harzes

Das quer-konjugierte System α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen schafft vielseitige Reaktionsmöglichkeiten. Chemische Reaktionen, welche die Bildung und nachfolgende Reaktionen von Anionen aktivierter CH-Verbindungen als Grundlage haben, sind die Dieckmann-Reaktion, die Stobbe-Kondensation, die Michael-Addition, die Claisen-Kondensation und die Thorpe-Reaktion.

Aus der mit KOH katalysierten Michael-Addition von 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxy-silan (MPMDM) bzw. des -trimethoxysilans (MPTM) an die aktivierte Doppelbindung des ethoxylierten Bisphenol-A-diacrylats (BPADA) resultiert das in Abbildung 71 dargestellte Gemisch hybrider Mono-mere.



Abb. 71: Synthese der Hybridpolymere BPADA/MPMDM ($R = CH_3$) bzw. BPADA/MPTM ($R = OCH_3$)

In mehreren, unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen, konnte mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bewiesen werden, daß sich bei der Michael-Addition nach dem Standardverfahren stets ein Produktgemisch derselben Zusammensetzung bildet. Deshalb wurde versucht, das Verhältnis von Mono- zu Diaddukt in der Polymervorstufe sowohl über die Reaktionsführung (**A**, **B**, **D**) als auch über die Edukte (Ansatz **C**) zu beeinflussen. Die Ansätze sind in der folgenden Abbildung 72 illustriert.



Abb. 72: Variationen bei der Synthese der BPADA/MPMDM-Addukte

Aus der Systematik der Abbildung 72 fällt die Variante C heraus bei der zuerst das Thiosilan mit 0.1 N Salzsäure hydrolysiert und kondensiert und anschließend zur alkalischen Lösung des Diacrylats in Essigester zugetropft wurde. Ob bei Raumtemperatur, unter Eiskühlung oder hoher Verdünnung, stets gelierte der Ansatz nach Zugabe etwa der Hälfte der eingesetzten Menge des Poly[3-mercaptopropyl-methyl]-siloxans und konnte damit auch nicht gelpermeationschromatographisch untersucht werden. Bei allen durchgeführten Reaktionsvarianten blieb mehr als ein Viertel des Diacrylats, offensichtlich ohne an der Umsetzung teilgenommen zu haben, im Ansatz zurück. Das Thiosilan MPMDM dagegen reagiert vollständig ab und kann in den Chromatogrammen nicht mehr nachgewiesen werden. Unabhängig von der Reihenfolge der Chemikalienzugabe stellte sich stets ein konstantes Verhältnis von Mono- zu Diaddukt von 2 : 1 ein, wie man anhand der Elugramme in Abbildung 73 erkennen kann.



Abb. 73: GPC-Elugramme der BPADA/MPMDM-Addukte

Die quantitative Auswertung der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen ist in der Tabelle 23 zusammengefaßt. Die Unterschiede in den Verhältnissen von Mono- zu Diaddukt in nachfolgender Tabelle sind nicht signifikant, d.h. liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Die Signale der beiden Dimere 1 und 2 konnten mit dem eingesetzten Säulenmaterial nicht separiert werden, weshalb ihr Anteil zusammengefaßt werden mußte.

Tab. 23:	Zuordnung der	GPC-Signale de	er BPADA/MPMDM-Addukte
----------	---------------	----------------	------------------------

	BPADA	Monoaddukt	Diaddukt	Dimer 1	Dimer 2
Molmassen [g/mol]	424	604	784	1208	1568
A W _{norm.} [mol-%]	25.1	32.7	16.3	25	5.9
B W _{norm.} [mol-%]	29.7	33.6	19.9	16	5.8
D W _{norm.} [mol-%]	26.8	39.6	20.5	13	8.1
		~2/3 :	~1/3		

Weil sich bei der Michael-Addition zu rund 20 mol-% das Diaddukt bildet, bleibt das Edukt BPADA ebenfalls zu rund einem Viertel zurück, während das Edukt MPMDM vollständig umgesetzt wird. Tatsache ist also, daß sich durch die Reaktionsführung die Zusammensetzung der Polymervorstufe nicht ändern läßt. Jedoch kann das konstante Verhältnis der beiden Adukte zueinander wahrscheinlichkeitstheoretisch begründet werden.

4.2.2.2 ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Je nach den Reaktionsbedingungen werden bei der Addition von Thiolen an Doppelbindungen zwei Produkte von unterschiedlicher Struktur erhalten. Die Thiol-En Addition sollte demnach bei radikalischen Reaktionsbedingungen anti-Markownikow Produkte [301] und bei der elektrophilen Addition das entsprechende Markownikow Produkt liefern [302]. Dies konnte auch an den Produkten der Modellreaktion von 1-Octylthiol mit 2,4,4-Trimethyl-1-penten, einmal photochemisch und einmal mit BF₃·OEt₂ katalysiert, mit Hilfe der DEPT-¹³C-NMR-Spektroskopie bewiesen werden [303]. Abbildung 74 zeigt die entsprechenden Derivate im Fall der BADA/MPTM-Addukte.



Abb. 74: Reaktionsmöglichkeiten der Thiol-En Addition an Acrylate ($R^2 = H$) und Methacrylate ($R^2 = CH_3$)

Die Zuordnung der Signale ist aufgrund ihrer großen Zahl schwieriger als bei den Modellsystemen in der Literatur. Wie jedoch Modellrechnungen mit der Inkrement-Methode zeigen, sollten sich die beiden möglichen Additionsprodukte NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen [304]. Dazu wurde die Michael-Addition des Mercaptosilans an die Acrylat-Doppelbindung des Bisphenol-A-Derivats einmal mit Hilfe der UV-Hochdrucklampe radikalisch und einmal mit ethanolischer KOH ionisch katalysiert. Das jeweilige Produkt nach 2 h Reaktionszeit wurde ¹H- und ¹³C-NMR spektrosokpisch untersucht.

Tab. 24: Interpretation der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale in den BPADA/MPTM-Addukten

	anti-Markownikow	Markownikow
	$R \xrightarrow{\begin{subarray}{c} 3H \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$R \xrightarrow{O}_{I_2} \overset{3H}{\underset{C}{\overset{1}{}}} \overset{1H}{\underset{C}{\overset{1}{}}} \overset{OCH_3}{\underset{C}{\overset{1}{}}} \overset{OCH_3}{\underset{C}{\overset{1}{}}} \overset{OCH_3}{\overset{I}{\overset{I}{}}} \overset{OCH_3}{\overset{I}{}} \overset{OCH_3}{\overset{I}{}} \overset{OCH_3}{\overset{I}} \overset{OCH_3}{\overset{I}{}} \overset{OCH_3}{\overset{I}} \overset{OCH_3}{\overset{I}}$
	radikalisch (h∙v)	lonisch (KOH)
¹ H-NNMR (400 MHz, d ₆ -THF)	$\begin{split} \delta = & 1.5 \; (t, \; 2H^3), \\ & 2.4 \; (t, \; 2H^2), \\ & 2.6 \; (t, \; 2H^1), \; \text{ppm} \end{split}$	$\begin{array}{lll} \delta = & 1.2 \; (s, \; 3 \text{H}^2), \\ & 1.7 \; (s, \; 1 \text{H}^3), \\ & 2.5 \; (t, \; 2 \text{H}^1) \; \text{ppm} \end{array}$
¹³ C-NMR (100 MHz, d ₆ -THF)	δ = 32.7 (sek., 1C ¹), 41.8 (sek., 1C ²), 36.2 (sek., 1C ³) ppm	$\begin{split} \delta &= & 29.9 \; (\text{sek., } 1\text{C}^1), \\ & & 44.2 \; (\text{tert., } 1\text{C}^2), \\ & & 26.4 \; (\text{prim., } 1\text{C}^3) \; \text{ppm} \end{split}$

Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren ist aufgrund der Vielzahl an Resonanzen schwierig, auch weil die Signalabstände gering sind. Verläßlicher sind die ¹³C-NMR-Spektren. Bei der ionisch induzierten Bildung des Markownikow-Produkts findet man im ¹³C-NMR-Spektrum das zum Schwefel benachbarte tertiäre C²-Atom bei 44.2 ppm. Im Fall des anti-Markownikow Produkts ist dieses charakteristische Signal zu höherem Feld nach 41.8 ppm verschoben. Des weiteren taucht im Spektrum des ionisch katalysierten Produkts bei 26.4 ppm das Signal einer primären Methylen-Gruppe auf, charakteristisch für ein Markownikow-Additionsprodukt. Damit ist nachgewiesen, daß bei der nukleophilen Michael-Addition eines Mercaptosilans an die Doppelbindung eines aliphatischen Acrylats Markownikow-Additionsprodukte erhalten werden.

4.2.2.3 Untersuchungen zur Hydrolyse und Kondensation

Die Synthese des BPADA-MPMDM-Harzes über die Michael-Addition des 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilans an die Doppelbindung des ethoxylierten Bisphenol-A-diacrylats führt zu dem in Abbildung 71 gezeigten Gemisch aus Mono- und Diaddukt. Durch die anschließende Hydrolyse und Kondensation der Dialkoxysilyl-Gruppen bilden sich linear verknüpfte Polysiloxane. Die Abbildung 75 zeigt beispielhaft einige zu verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommene GPC-Elugramme.



Abb. 75: Exemplarische GPC-Elugramme des BPADA/MPMDM-Harzes

Sämtliche Elugramme wurden auf die Intensität des Signals des unumgesetzten BPADAs bei t = 29.9 min normiert. Die anschließende Auswertung der anderen Signale zeigte dann, nur noch mit einem geringen experimentellen Fehler behaftet, die während des Sol-Gel Prozesses simultan zur Abnahme der Mono- und Diaddukte verlaufende Zunahme an Kondensaten der Kettenlängen $P_n = 2$, 4,...8. Diese über eine Reaktionsdauer von 300 h gelpermeationschromatographisch verfolgten Signalintensitäten sowie deren quantitative Auswertung sind Gegenstand der folgenden Kapitel.

4.2.2.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Gleichgewichtsreaktionen sind thermodynamisch kontrolliert. Viele, jedoch nicht alle Polykondensationen sind Gleichgewichtsreaktionen. Bei der Bildung einer Si-O-Si-Verknüpfung aus den Alkoxysilanen oder Silanolen entsteht ein Abgangsmolekül Wasser bzw. Alkohol.

Hydrolysegleichgweicht	⇒si-oh + ho-si	~ ``	<u></u> Si−0−Si + H ₂ O
Alkoholysegleichgewicht	⇒si−or + ho−si		⇒si−o−si + ROH

Niedermolekulare Reaktionsteilnehmer sind jeweils exakt definierte Spezies. Polymermoleküle sind jedoch Mischungen von Spezies, die miteinander in konsekutiven Gleichgewichten stehen. Diese müssen sorgfältig definiert werden, um korrekte Ausdrücke für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_n von der Monomerkonzentration [M] und dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \overline{X}_n zu erhalten, wie die Ableitungen für die Reaktionsgleichgewichte zeigen werden.

Bei den folgenden Betrachtungen wurde angenommen, daß die im Massenwirkungsgesetz auftretenden Aktivitäten durch Stoffmengenkonzentrationen ersetzbar sind. Diese Annahme ist bei gut löslichen Monomeren und Polymeren hinreichend erfüllt, was bei den Silanen und Polysiloxanen in EE und THF bekanntlich der Fall ist. Die Gleichgewichtskonstante K ist dann durch die Molenbrüche x gegeben und bei großen Polymerisationsgraden unabhängig von der Molmasse.

ī

Hydrolysegleichgweicht
$$K_{2} = \frac{[Si - O - Si] \cdot [H_{2}O]}{[Si - OH]^{2}} = \frac{xSi - O - Si \cdot xH_{2}O}{xSi - OH} = \frac{xSi - O - Si \cdot xH_{2}O}{(1 - xSi - O - Si)^{2}}$$
Alkoholysegleichgewicht
$$K_{1} = \frac{[Si - O - Si] \cdot [ROH]}{[Si - OR] \cdot [HO - Si]} = \frac{xSi - O - Si \cdot xROH}{xSi - OR \cdot xSi - OH} = \frac{xSi - O - Si \cdot xROH}{(1 - xSi - O - Si)^{2}}$$

Molekularuneinheitliche Polymere weisen nicht **den** Polymerisationsgrad auf, sondern verschiedene Mittelwerte davon. Analog zur Definition der Mittelwerte bei den Molmassen, unterscheidet man den Zahlen- und Gewichtsmittelwert des Polymerisationsgrades.

Zahlenmittel
$$\overline{X}_n = \frac{\sum_i n_i \cdot X_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \cdot X_i$$
Molenbruch $x_i = n_i / \sum_i n_i$ Gewichtsmittel $\overline{X}_w = \frac{\sum_i m_i \cdot X_i}{\sum_i m_i} = \sum_i w_i \cdot X_i$ Gewichtsbruch
 $w_i = m_i / \sum_i m_i$

Bei konsekutiven Gleichgewichten besteht eine Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades von der Gleichgewichtskonstanten und der Monomerkonzentration. Und da sich bei der Polykondensation von Silanolen direkt Dimere, Trimere, usw. bilden, erhält man für die Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades von der Gleichgewichtskonstanten folgende Beziehung vom sog. Typ III [305].

$$\overline{X}_{n} = 1 + \frac{1}{1 - K_{n} \cdot [M]}$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde das BPADA/MPMDM-Monomerengemisch mit THF auf die Startkonzentration von 1 mol/l verdünnt, mit der stöchiometrischen Menge 0.1 N Salzsäure hydrolysiert und der Kondensationsprozeß FT-Raman-spektroskopisch verfolgt. Die kinetische Verfolgung der Hydrolyse und Kondensation erfolgte dabei durch die quantitative Auswertung jeweils einer charakteristischen Ramanbande. Das Integral der ausgewählten Banden wurde über eine mit Hilfe einer Lorenz-Lorenz Funktion approximierten Kurve berechnet (s. Abb. 76).



Abb. 76: Edukt- und Produktkonzentrationen als Funktion des Zahlenmittels \overline{X}_n (für $n \ge 2$) bei der Polykondensation des BPADA/MPMDM-Sols mit einer Anfangskonzentration von $[M]_0 = 1 \text{ mol/l}$

FT-Raman-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie können über den Parameter Polymerisationsgrad \overline{X}_n kombiniert werden. Denn bei Polykondensationen liegen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion Mischungen von Makromolekülen verschiedener Polymerisationsgrade vor, deren Verteilung mit einfachen statistischen Methoden anhand der GPC-Elugramme berechnet werden kann, wie weiter unten in den Kap. 4.5.2.9 und Kap. 4.5.2.10 gezeigt wird.

Der Sol-Gel Prozeß erreicht nach einer gewissen Reaktionsdauer einen stationären Zustand, der in Abbildung 77 über den Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades ausgedrückt ist. Zu einem bestimmten Zeitpunkt steigt dann die Viskosität steil an, es bildet sich ein Gel. Der Übergang ist so scharf, daß man von einem Gelpunkt sprechen kann. Die FT-Raman-spektroskopische Beobachtung der Abnahme an Monomerem sowie die Korrelation mit den chromatographisch ermittelten Polymerisationsgraden liefert die in Abbildung 77 gezeigte Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bzw. deren Produkts mit der Monomerkonzentration von der Polykondensationsreaktion.



Abb. 77: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Zahlenmittel \overline{X}_n bei der Polykondensation des Monomerengemisches BPADA/MPMDM mit [M]₀ = 1 mol/l

Die Abnahme der Monomerkonzentration, erfolgt sehr schnell zu Beginn der Polykondensationsreaktion, verlangsamt sich mit steigendem Polymerisationsgrad aber mehr und mehr. Das Produkt $K_n \cdot [M]$ nähert sich dabei von Null bei $\overline{X}_n = 2$ asymptotisch dem Grenzwert von 1 bei unendlich hohen Polymerisationsgraden an, gut in Abbildung 77 anhand der blauen Kurve zu sehen. Diese einfachen, aber wichtigen Zusammenhänge und Einschränkungen bei Polykondensationen soll folgende kleine Aufzählung noch einmal deutlich machen:

- $K_n \cdot [M] < 1$ Das Produkt $K_n \cdot [M]$ muß stets kleiner als 1 sein, wie man dem Ausdruck auf S. 140 im Nenner leicht entnehmen kann.
- $X_n | f \ddot{u} r n \ge 2$ Diese Einschränkung ist klar, da Kondensationsreaktionen von mindestens zwei Monomeren ausgehen müssen.

Bei niedrigen Umsätzen ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß die zweite funktionelle Gruppe des Dimethoxysilans in eine Polymerkette eingebaut wird. Es entstehen zunächst wenig verzweigte Di-, Tri-, Tetra- und Oligomere. Die in diesen primären Polymermolekülen nunmehr als reaktive Seitengruppen vorliegenden unpolymerisierten Methoxy- bzw. Silanol-Gruppen werden aber bei fortschreitender Polykondensation zunächst mit anderen Oligomeren und später mit anderen Polymerketten reagieren. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist dabei umso höher, je größer der Massenmittelwert des Oligomers bzw. Polymers ist. D. h. der Molmassenmittelwert nimmt logarithmisch mit dem Monomerumsatz zu. Wie man auch an den stark differierenden Werten der Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 25 sieht, beschreiben K₁, K₂ und K_n die Polykondensation aus Sicht der verschiedenen Konkurrenz- und Gleichgewichtsreaktionen.

Hydrolyse	Alkoholyse	Polykondensation	
$K_2 = \frac{x_{Si-O-Si} \cdot x_{H_2O}}{(1 - x_{Si-O-Si})^2}$	$K_1 = \frac{x_{Si-O-Si} \cdot x_{ROH}}{(1 - x_{Si-O-Si})^2}$	$K_{n} = \frac{2 - \overline{X}_{n}}{(1 - \overline{X}_{n}) \cdot [M]}$	
K ₂ = 0.10	$K_1 = 4.6$	$K_{n} = 14.3$	

Tab. 25: Abhängigkeit der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten von den konkurrierenden Gleichgewichtsreaktionen

Die Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten können demnach über den stufenweisen Ablauf der Polykondensation begründet werden, was später bei der Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Polymerisationsgrade in Kap. 4.2.2.5 bestätigt wird.

In der Chemie niedermolekularer Verbindungen kann man die Konzentration an Verknüpfungen erhöhen, in dem man die Konzentration des einen oder anderen Reaktionspartners erhöht. In der makromolekularen Chemie geht das nicht. Bei einem Überschuß des Monomers M finden einige reaktive Gruppen keinen Partner und es bleiben Monomermoleküle unreagiert zurück. Im Polykondensations-Gleichgewicht gilt dieses von Le Chatelier begründete Prinzip jedoch nicht. Für die verschiedenen Typen von Polykondensationen erhält man Gleichgewichtskonstanten, die sich stark unterscheiden. In der folgenden Tabelle 26 sind einige aus der Literatur entnommene Werte dem Ergebnis der eigenen Untersuchungen (grau hinterlegt) gegenübergestellt.

Tab. 26: Gleichgewichtskonstanten einiger Polykondensationsreaktionen

Polyester-Bildung über eine Umesterung CH ₃ OOC──(p-C ₆ H ₅)──COOCH ₃ + HO──C ₂ H ₄ −OH →	K = 0.42
Polyester-Bildung über eine direkte Veresterung HOOC—(p-C ₆ H ₅)—COOH + HO–C ₂ H ₄ –OH \longrightarrow	K = 7.0
Polysiloxan-Bildung	K = 14.3
Polyamid-Bildung 2 HOOC— $(CH_2)_{10}$ — NH_2 \longrightarrow	K = 300
Polyester-Bildung aus Säurechlorid und Diol ClOC—(p-C ₆ H ₅)—COCl + HO−(p-C ₆ H ₅)—OH →	K = 4300
Polyamid-Bildung aus Säureanhydrid und Diamin (1,3,5-C ₆ H ₅)—(C(O)O(O)C) ₃ + H ₂ N—(p-C ₆ H ₅)—O—(p-C ₆ H ₅)—NH ₂ \longrightarrow	K = 100000

Viele Polykondensationen sind nicht thermodynamisch, sodern kinetisch kontrolliert. Solche irreversiblen Reaktionen werden entweder durch zugesetzte Katalysatoren, wie H⁺, F⁻ etc., oder durch die eigenen funktionellen Gruppen der Momomere katalysiert, z.B. wirken die (Si-OH)-Gruppen autokatalytisch. In allen Fällen ist der Beitrag der Entropie relativ gering, weil aus zwei Molekülen jeweils zwei neue entstehen. Das Gleichgewicht der Polykondensation wird deshalb auch durch die Reaktionsenthalpie bestimmt.

4.2.2.5 Zeitliche Verfolgung der Abnahme der Edukte

Unter alkalischen Bedingungen wurde über eine Michael-Addition aus ethoxyliertem Bisphenol-Adiacrylat und einem Mercaptosilan ein Produkt hergestellt, welches zu ca. 33 % aus nicht umgesetztem BPADA, zu ca. 43 % aus dem Mono- und zu ca. 23 % aus dem Diaddukt besteht. Dieses in THF gelöste Produktgemisch wird mit der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure so hydrolysiert, daß der pH-Wert des Reaktionsansatzes bei 5.5 liegt und daß unter der Annahme vollständiger Hydrolyse und Kondensation 60 mol-% Wasser im Überschuß vorliegen. Die Michael-analogen Additionsreaktionen wurden sowohl mit der Methyldimethoxy- als auch der Trimethoxy-Verbindung des 3-Mercaptopropylsilans durchgeführt. Die jeweils zu erwartenden Additions- sowie Polykondensationsprodukte sind in der folgenden Abbildung 78 aufgelistet.



Abb. 78: Hydrolyse und Kondensation des Dimethoxy- und Trimethoxysilanaddukts BPADA/MPMDM bzw. BPADA/MPTM

Nach Zugabe der Salzsäure wird dem Reaktionsansatz im Abstand von 2-3 Minuten jeweils eine geringe Menge entnommen, mit THF auf das zehnfache Volumen verdünnt und bei -196°C eingefroren. So präpariert können die Proben tagelang stabil gelagert und im Abstand von 20 Minuten in die GPC-Anlage injiziert werden. Die Integrale der Peaks in den Elugrammen, die über die Polystyrol-Eichgeraden den Molmassen der Edukte zugeordnet werden, sind in den folgenden Abbildungen 79 und 80 gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Abnahme der Konzentration der beiden mit M und D bezeichneten Edukte läßt sich zwar eine Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrolyse und Kondensation der Methoxysilane abschätzen, jedoch genügen für Vergleiche die einfacher zugänglichen Halbwertszeiten t_{1/2}.



Abb. 79: Signalintensitäten des UV-Detektors nach 28.8 und 28.1 min Elution für das Dimethoxysilan, normiert auf das Signal des Edukts BPADA bei t = 29.9 min



Abb. 80: Signalintensitäten des UV-Detektors nach 28.8 und 28.2 min Elution für das Trimethoxysilan, normiert auf das Signal des Edukts BPADA bei 29.9 min

Die zeitliche Entwicklung der Eduktkonzentrationen liefert mehrere wichtige Aussagen. Die Hälfte des Monoaddukts M ist beim Dimethoxysilan erst nach 8 min hydrolysiert und kondensiert, dagegen beträgt die Halbwertszeit für das Verschwinden des Trimethoxysilans nur 2.2 min. Auch das Diaddukt D des Trimethoxysilans, mit $t_{1/2} = 1.8$ min, reagiert fast dreimal so schnell als das entsprechende Dimethoxysilan mit $t_{1/2} = 5$ min. Beiden Silanen ist jedoch gemeinsam, daß die Edukte schon nach einer Reaktionszeit von 20-30 min zu Oligomeren oder eventuell Polymeren abreagiert haben. Dies würde bedeuten, daß die Herstellung eines BPADA/MPMDM- bzw. BPADA/MPTM-Harzes bereits nach einer halben Stunde intensiven Rührens beendet ist. Betrachtet man jedoch nicht nur die Edukt-, sondern zum Beispiel über den Polymolekularitätsindex auch die Produktseite, kommt man zu einem anderen Ergebnis, wie in Kap. 4.2.2.8 gezeigt wird.

4.2.2.6 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Obwohl Stufenwachstums-Polymerisationen eine sehr lange Geschichte haben, existiert keine systematische kinetische Behandlung, vergleichbar den radikalischen Polymersynthesen, aufgrund systemspezifischer Seitenreaktionen und der Knappheit an zuverlässigen kinetischen Daten. Allerdings gewinnt diese Syntheseroute zunehmend an Bedeutung aufgrund der jüngsten Entwicklung neuer Materialien wie Aramide, Poly(phenylensulfide) (PPS), Polyetherketone (PEK) und Polyethersulfone (PES). Die Technologie zur Herstellung von solchen hochleistungsfähigen Schrittwachstums-Polymeren scheint als ein attraktives Forschungsgebiet wieder aufzukommen und erfahren derzeit eine Renaissance.

Im einfachsten Fall einer Polykondensation zwischen Silanen des gleichen Typs, kann eine Reaktion dritter Ordnung angenommen und mathematisch mit dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz erfaßt werden:

$$\cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \cdot [H^+]$$

Trennung der Variablen, Integration und Substitution durch die Gleichung von Carother liefert, je nachdem ob die Polykondensation extern oder intern katalysiert wird, die beiden folgenden Ausdrücke.

Intern katalysierte	Extern katalysierte	Carother-Gleichungen		
Polykondensation	Polykondensation	Umsetzungsgrad	P = <u>1</u>	
$\frac{1}{2} = 1 + k \left[\Delta \right] \cdot t$	$\frac{1}{1} = 1 + 2k [\Delta]^2 \cdot t$		n 1-p	
1-p 2 ¹ / ₁ / ₂	$(1-p)^2$	Polymerisationsgrad	$p = \frac{\left[A_{0}\right]_{0}}{\left[A\right]_{0}}$	



Abb. 81: Approximation der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hydrolyse und Kondensation der Mono- und der Diaddukte des Dimethoxysilans

Die Auftragung der gelpermeationschromatographisch verfolgten Hydrolyse und Kondensation der beiden Dimethoxysilane Mono- und Diaddukt (M und D) bestätigt das oben postulierte Geschwindigkeitsgesetz mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 92.6$ % und $R^2 = 99.8$ % (s. Abb. 81). Aufgrund der hohen Auflösung der Elugramme konnten die beiden Edukte M und D im Reaktionsgemisch isoliert betrachtet werden. Damit war es auch möglich den Reaktivitätsunterschied von Faktor 11 zwischen diesen beiden Edukten herauszuarbeiten.

4.2.2.7 Zeitliche Verfolgung einzelner Oligomere

Die über eine Reaktionsdauer von 300 h gelpermeationschromatographisch verfolgte Signalintensität des Peaks bei einem Elutionsvolumen von 27.2 ml ist in dem folgenden Diagramm einmal linear (in Stunden, obere rote Achse) und einmal logarithmisch (in Minuten, untere blaue Achse) eingezeichnet (s. Abb. 82). Man erkennt bei logarithmischer Auftragung der Reaktionsdauer wie die Bildung von Dimeren ein Maximum nach rund 30 min durchläuft und nach einigen Tagen fast vollständig von der Bildung höherer Kondensate abgelöst wird.



Abb. 82: Zeitlicher Verlauf des GPC-Signals bei t = 27.2 min (M = 1240 g/mol, Kettenlänge $P_n = 2$)

Der Anteil an Oligomeren im Sol des Dimethoxysilan-Addukts durchläuft bereits nach 80 h Rühren (bei Raumtemperatur) ein Maximum, während die Konzentration an Tetrameren im Reaktionsansatz erst nach 90 h ein Maximum erreicht (s. Abb. 83). Hier ist wiederum die Intensität des auf das Edukt BPADA normierten UV-Signals nach einem Elutionsvolumen von 26.4 ml zweifach aufgetragen - linear (in Stunden, obere rote Achse) und logarithmisch (in Minuten, untere blaue Achse).



Abb. 83: Zeitlicher Verlauf des GPC-Signals bei t = 26.4 min (M = 2517 g/mol, Kettenlänge $P_n = 4$)

Wie anhand der Veränderung der einzelnen Signalintensitäten in den Elugrammen gezeigt werden konnte, reagieren die beiden Monomere Mono- und Diaddukt schnell unter Bildung von verschiedenen Oligomeren. Diese kondensieren langsam zu Polymeren höherer Molmassen weiter. Deshalb sind in einem BPADA/MPMDM-Sol je nach Reaktionszeitpunkt Di-, Tetra- oder Oktamere in maximaler Konzentration vorhanden. Diese kontinuierlichen Veränderungen in der Zusammensetzung des Sols sollte man auch in der Entwicklung des Polymolekularitätsindex über die Reaktionsdauer beobachten können.

4.2.2.8 Zeitliche Verfolgung des Polymolekularitätsindex

Wenn Polymerketten, die normalerweise als inert betrachtet werden, weitere Reaktion erfahren, dann sind dies in der Regel Langketten-Verzweigungsreaktionen und die Molekulargewichtsverteilung ist keine konstante Größe mehr. In diesen Fällen wird eine Momentum-Methode benutzt, um die verschiedenen molekularen Gewichtsmittelwerte zu berechnen. Für Details hinsichtlich der Verwendung der Methode von Gewichtsmomenten für die Berechnung von molekularen Gewichtsmittelwerten polymerer Sole vor und nach dem Gelpunkt, sowie einige andere Methoden für die Berechnung des Sol-Gel Verhältnisses und der Vernetzungsdichte wird hier auf die Literatur verwiesen [306-307308].

Ist man weniger am Verlauf der Verteilungskurve als an der Breite der Verteilung interessiert, so ist der Polymolekularitätsindex zu betrachten. Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis von Massenmittelwert M_w zu Zahlenmittelwert M_n und ist damit ein Maß für die Uneinheitlichkeit eines Polymeren. Je weiter die beiden Molmassenmittelwerte auseinander liegen, um so breiter ist die Verteilung. Ein Index von PI = $M_w/M_n = 1$ bedeutet, daß das Präparat aus einheitlich großen Molekülen besteht; bei Polykondensationen ist bezogen auf monomer- und oligomerfreie Polymergemische maximal ein PI von 2 und bei radikalischen Polymerisationen ein PI von 1.5 erreichbar.

Die Auftragung des Polymolekularitätsindexes in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, daß die Polykondenation innerhalb des Beobachtungszeitsraums von 300 h, wenn auch minimal, so doch ständig fortchreitet. Dabei verändert sich die Molmassenverteilung beim Trimethoxysilan wesentlich stärker als dies beim Dimethoxysilan der Fall ist. Dies belegt ein Vergleich der beiden folgenden Abbildungen 84 und 85, in denen die Veränderung des Polymolekularitätsindexes über die Zeit aufgetragen ist.



Abb. 84: Zeitliche Entwicklung des PI für das Dimethoxysilan-Addukt mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen



Abb. 85: Zeitliche Entwicklung des PI für das Trimethoxysilan-Addukt mit unterschiedlichen Integrationsgrenzen

Die Beobachtung der Uneinheitlichkeit zeigt, daß die Polykondensation des Dimethoxysilan-Addukts sowie des Trimethoxysilan-Addukts über Hydrolyse und Kondensation nach rund 70-80 h im wesentlichen abgeschlossen ist. Weiteres Rühren bei Raumtemperatur über dieses Maximum der Kurven hinaus, führt beim linear verknüpften Dimethoxysilan-Addukt nur zu einer unwesentlichen Verringerung der Uneinheitlichkeit des Sols. Im Gegensatz zum verzweigten Trimethoxysilan-Addukt, bei dem ein Rühren des Sols über das Maximum des Polymolekularitätsindexes hinaus zu einer drastischen Reduzierung der Uneinheitlichkeit um den Faktor 2 führt. Die Berücksichtigung des nicht an der Polykondensation teilnehmenden, weil nicht silanisierten BPADA bei der Berechnung der Uneinheitlichkeit liefert gegenüber einem nur aus Polymeren und geringen Anteilen Oligomeren bestehenden Sol eine um den Faktor 3 bis 4 größere Uneinheitlichkeit.

Insgesamt kann also gesagt werden, daß die Hydrolyse und Kondensation des BPADA/MPMDM- sowie des BPADA/MPTM-Ansatzes in den ersten Stunden zu einer Vielzahl kleinerer Oligomere führt. Diese Di-, Tri- bis Oktamere verschwinden bei weiterem Rühren langsam wieder unter Bildung höhermolekularer Spezies. Diese Kondensation von Oligomeren zu Polymeren und von Polymeren untereinander führt letztendlich zu der hier beobachteten Vereinheitlichung der Kettenlängen. Im Falle des Trimethoxysilan-Addukts mit seiner größeren Zahl kondensierbarer Gruppen ist diese Verringerung des Polymolekularitätsindex stärker ausgeprägt als beim Dimethoxysilan-Addukt mit seiner geringeren Anzahl an Methoxy-Gruppen und folglich auch geringeren Reaktionswahrscheinlichkeit.

4.2.2.9 Berechnung der Sequenzlängenverteilung

Die Entstehung eines Polymeren mit gleich langen M-Sequenzen ist viel unwahrscheinlicher als die Entstehung von M-Sequenzen wechselnder Länge. Dasselbe gilt natürlich für die D-Sequenzen. Copolymere werden daher stets aus Sequenzen bestehen, deren Länge mehr oder weniger breit um den Wert der mittleren Sequenzlänge streut und die Kettenstruktur kann nur durch eine Verteilungskurve beschrieben werden.

Nimmt man an, daß die verschiedenen Kondensationsschritte zufällig erfolgen, kann man mit Hilfe statistischer Überlegungen die Häufigkeit berechnen, mit der M- bzw. D-Sequenzen in Abhängigkeit von der Kettenlänge in Polymermolekülen auftreten. Da sich Mono- und Diaddukt weniger chemisch, sondern viel mehr in der Anzahl der reaktiven Methoxy-Gruppen unterscheiden, liegt es nahe, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{nm} der jeweils möglichen Kondensationsreaktionen auf die Wahrscheinlichkeit zu reduzieren. Wie Abbildung 86 zeigt, kann diese leicht aus der Anzahl der noch kondensierbaren Gruppen abgeleitet werden.



Abb. 86: Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten terminalen Kettenwachstums (M = Monoaddukt, D = Diaddukt)

Aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k der möglichen Kondensationsreaktionen kann man den für die Copolymerisation bedeutsamen r-Parameter berechnen:

$$r_1 = \frac{k_{MM}}{k_{MD}} = 0.5$$
 $r_2 = \frac{k_{DM}}{k_{DD}} = 0.5$

Vergleicht man nun die aus rein statistischen Überlegungen abgeleiteten r-Parameter (r_1 =0.5, r_2 =0.5) mit den z. B. über die Halbwertszeit berechneten (r_1 = r_2 = 0.625), so läßt sich der Fehler abschätzen, den man unweigerlich begeht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unter Vernachlässigung von sterischen, induktiven, u.a. Faktoren rein durch die auf einer Normalverteilung beruhenden Kondensationswahrscheinlichkeiten berechnet.

Aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und dem Verhältnis der anfänglichen Monomerkonzentrationen kann mit Hilfe der folgenden Gleichungen die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen einer M- bzw. D- Sequenz mit n aufeinanderfolgenden Struktureinheiten M bzw. D bestimmt werden. So erhält man den Zahlenanteil der Sequenzen mit n M- bzw. D-Struktureinheiten:

$$W_{D(n)} = \left(\frac{r_{2}[D]}{r_{2}[D] + [M]}\right)^{n-1} \cdot \left(\frac{[M]}{r_{2}[D] + [M]}\right)$$
$$W_{M(n)} = \left(\frac{r_{1}[M]}{r_{1}[M] + [D]}\right)^{n-1} \cdot \left(\frac{[D]}{r_{1}[M] + [D]}\right)$$

Den Zahlenanteil der Struktureinheiten erhält man, wenn man den Anteil an M- bzw. D-Monomeren (Struktureinheiten), die jeweils an der Bildung von Einer-, Zweier-, Dreier- usw. Sequenzen beteiligt sind, nach folgender Gleichung berechnet:



Abb. 87: Sequenzlängenverteilung der Produkte, die ausgehende von Mono- (M) und Diaddukt (D) hergestellt werden

Durch die ungleiche Monomerkonzentration ist die Verteilung für das in höherer Konzentration vorliegende Monomere M breiter und das in geringerer Konzentration vorliegende Monomere D enger.

4.2.2.10 Zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Polymerisation und der Polykondensation besteht darin, daß bei der Kettenwachstumsreaktion das reaktive Zentrum am Kettenende verbleibt, also immer ein aktiver Zustand vorhanden ist, während bei der Stufenwachstumsreaktion nach jedem Reaktionsschritt der Grundzustand wieder durchlaufen wird. Folglich stellt bei der Polykondensation jeder Kondensationsschritt eine in sich abgeschlossene Reaktion dar, die jedesmal neu und unabhängig aktiviert werden muß. Allen Reaktionsmechanismen, inklusive Polyaddition, ist gemeinsam, daß die Reaktivität des Kettenendes unabhängig von der Kettenlänge des Makromoleküls ist. Diese von Flory bewiesene Annahme vereinfacht die Kinetik der Polyreaktionen außerordentlich (vgl. hierzu auch vorhergehendes Kap. 4.2.2.9, sowie [309, 310]).



Abb. 88: Schematische Abhängigkeit der Molmassen, des Polymerisationsgrades sowie der Viskosität vom Umsatz bzw. Umsetzungsgrad bei der Polymerisation und Polykondensation

Da auch nach hohen Umsetzungsgraden (U > 90 %) die Molmassen von linear verknüpften Polymeren noch verhältnismäßig klein sind, sind die Vorkondensate gut verarbeitbar. Die Fortsetzung der Polykondensation bei der Verarbeitung und Applikation ist dann nur noch von einer geringen molaren Umsetzung der Komponenten begleitet, bewirkt aber trotzdem eine schnelle Erhöhung der Viskosität und der Molmasse (s. Abb. 88, [311]).

Die Zunahme der Massenmittelwerte des hybriden BPADA/MPMDM-Polymers mit steigendem Umsatz wurde gelpermeationschromatographisch verfolgt und daraus der jeweilige Polymerisationsgrad abgeleitet. Für die Berechnung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades wurde die nachfolgende Repetiereinheit zu Grunde gelegt.



Diaddukt $M[RSi_2(CH)_3(OH)_2] = 711 \text{ g/mol}$ Monoaddukt $M[RSiCH_3O] = 558 \text{ g/mol}$

$$M_{\text{Polymer}} = \frac{1}{3} \cdot D + \frac{2}{3} \cdot M = \frac{1}{3} \cdot 711 + \frac{2}{3} \cdot 558 = 609 \text{ g/mol}$$

Im Polymerrückgrat wird eine zum Sol äquivalente Konzentration an Mono- und Diaddukt angenommen, weiterhin eine vollständige Hydrolyse der Methoxy-Gruppen und die partielle Kondensation der Silanole vorausgesetzt. Die folgende Abbildung 89 beruht also auf einer Molmasse von M = 609 g/mol pro Repetiereinheit.





Der exponentielle Anstieg des Molmassenmittelwerts bei Umsätzen größer 90 % basiert auf der Bildung guervernetzter Polymere. Liegen bereits Polymere mit hohen Molmassen im Sol vor, genügt eine einzige intermolekulare Kondensation zweier funktioneller Gruppen in der Seitenkette um die Molmasse schlagartig zu verdoppeln. Die Wahrscheinlichkeit dieser Kondensationsreaktionen der Seitengruppen ist diffusionskontrolliert, kann also durch ruhige Lagerung bei tiefen Temperaturen fast auf Null gesenkt werden. Diese Polymer-Polymer Kondensationen führen sowohl zu der bereits in Kap. 4.2.2.8 diskutierten Verringerung der Uneinheitlichkeit als auch zum Aufbau der sich gegenseitig durchdringenden, aber sonst unabhängigen Netzwerke, den "interpenetrating networks (IPNs)". Während der schrittweisen Bildung dieses Netzwerks kann ein Polymermolekül von unendlichem Molekulargewicht gebildet werden. An diesem Punkt, dem sogenannten Gelpunkt, wird die sichtbare Bildung eines Gels oder eines unlöslichen Polymerbruchteils beobachtet. Verschiedene physikalische Eigenschaften des Systems ändern sich abrupt am Gelpunkt. Die Bildung eines Gels sollte deshalb als

ein kritisches Phänomen verstanden werden, das Ähnlichkeiten mit anderen kritischen Phänomenen wie dem Phasenübergang Dampf-Flüssigkeit, der nuklearen Kettenreaktionen und dem Ferromagnetismus hat.

Es war W.H. Carothers, der als erster eine Gleichung für den Umsatz der Polymerisationsreaktion am Gelpunkt ableitete [312]. Er definierte ein Gelmolekül als ein Molekül mit unendlichem Molekulargewicht. Jedoch ist sein Kriterium, wonach sich ein Gel bildet, wenn der Zahlenmittelwert der Kettenlänge \overline{X}_N unendlich wird, nicht annehmbar. Zum einen weil stets Polymermoleküle vorhanden sind, die größer als \overline{X}_N sind, und zum anderen weil "Gelmoleküle" schon früher gebildet werden, als dieser hypothetische Gelpunkt. Allerdings etablierte sich das Konzept des "unendlich großen Moleküls" als P.J. Flory von einem statistischen Ansatz ausging [37][38][39] und als Kriterium für den Zeitpunkt der Gelbildung definierte, wenn der Gewichtsmittelwert der Kettenlängen \overline{X}_W gegen unendlich geht [313-315]. Da ein "Gelmolekül" das größte Molekül im Reaktionssystem ist, könnte die Molekulargewichtsverteilung dazu benutzt werden, um den Gelpunkt zu bestimmen [316, 317]. Die makromolekulare Theorie der Gelbildung basiert auf einem Baum-artigen Verzweigungsmodell, welches auch Bethe-Gitter oder Cayley-Baum genannt wird, und den folgenden vereinfachenden Annahmen:

- Alle funktionellen Gruppen des gleichen Typs sind gleich reaktiv.
- Alle funktionellen Gruppen reagieren unabhängig voneinander.
- Es treten keine intramolekularen Reaktionen zwischen endlichen Molekülen auf.

P.J. Florys bedeutenster Beitrag zur Theorie der Gelbildung war jedoch der, daß bei schrittweisen Polymerisationsreaktionen der Gelpunkt erreicht wird, wenn die Wahrscheinlichkeit unendlich klein ist, die nächste Generation in einem bestimmten Molekül zu finden. Daraus folgt für di -und trifunktionelle Monomere, daß der Gelpunkt bei einem kritischen Umsatz von

$$p_{c} = \frac{1}{f-1} = \begin{array}{c} 1.0 \\ 0.5 \end{array} \qquad \begin{cases} f = 2 \\ f = 3 \end{cases}$$

Ein paar Jahre später entwickelte Stockmayer diese Modell weiter [318-321]. Es wird heute üblicherweise Flory-Stockmayer-Theorie genannt und basiert auf der wahrscheinlichsten Größenverteilung von Polymeren.erreicht wird. Das Modell war eine brillante Entwicklung und es stellte den Ausgangspunkt für die meisten Theorien über die Bildung polymerer Netzwerke dar.

Damit hängt das kritische Reaktionsmaß der Vernetzung bis zum Erreichen des Gelpunkts lediglich von drei Größen ab:

- der Funktionalität f der Verzweigungsmoleküle, z.B. Dialkoxysilane mit f = 2 und Trialkoxysilane mit f = 3
- dem anfänglichen Molverhältnis r₀, z. B. Mono- zu Diaddukt mit r₀ = 0.66
- dem Anteil an tri- und tetrafunktionellen Silanen relativ zu allen funktionellen Gruppen

Die sich gegenseitig durchdringenden, polymeren Gel-Netzwerke zeichnen sich durch ihre Stabilität gegenüber höheren Temperaturen aus und werden zunehmend als Materialien für physikalisch stark beanspruchte Konstruktionen benutzt. Da die dreidimensionalen Polymere weder löslich noch schmelzbar sind, wird üblicherweise die Polymeristaion bereits in der gewünschten Form durchgeführt.

4.2.2.11 Vergleich aromatischer und aliphatischer Silane

Das chemische Verhalten α , β -ungesättigter Dicarbonsäuren wird hauptsächlich von den Carboxyl-Gruppen bestimmt. Die benachbarten Methylengruppen werden im allgemeinen nur zu einem kleineren Grad aktiviert, ausgenommen die Malonsäure-Derivate (Ester und Nitrile). Bei der thermischen Zersetzung von α , β -ungesättigten Dicarbonsäuren entstehen sehr unterschiedliche Produkte, je nach chemischer Natur und Länge der Kette zwischen den Carboxyl-Gruppen. Zum Beispiel benötigen Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen höher Decarboxylierungstemperaturen als die nächsten höheren ungeradzahligen Homologen.

In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, wie sich die Produktverhältnisse bei der Michael-Addition eines Mercaptosilans an die Doppelbindung eines Acrylats ändern, wenn statt des aromatischen BPADAs das aliphatische DDDM verwendet wird. Um diese Frage zu beantworten, wurde das 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan in einer analog zur Herstellung des BPADA/MPMDM-Sols durchgeführten Reaktion mit Dodecandioldimethacrylat zu vermutlich folgendem Produktgemisch umgesetzt (s. Abb. 90).



Abb. 90: Synthese des Harzes DIR2 aus ω-Dodecandioldimethacrylat (DDDM) und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTM)

Die quantitative Auswertung der mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie erhaltenen Elugramme bestätigt die in Abbildung 90 postulierte Zusammensetzung des Produktgemisches. Die Michael-Addition mit dem Mercaptosilan liefert ein Monomerengemisch, welches wiederum zu 2/3 aus Monound zu 1/3 aus Diaddukt besteht.

Das insgesamt ternäre Gemisch aus nicht umgesetztem Edukt, Mono- und Diaddukt wurde genau wie die beiden zuvor besprochenen Systeme in Essigester mit verdünnter Salzsäure 2 h lang unter Rühren und bei Raumtemperatur hydrolysiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des freigesetzten Methanols erhält man ein Harz mit einem Feststoffgehalt von über 90 %, dessen Gelpermeationschromatogramm in Abbildung 91 gezeigt ist.



Abb. 91: GP-Chromatogramm des Hybridpolymers DDDM/MPTM in integraler und differentieller Darstellung der Massen- und Häufigkeitsverteilung

26.3 mol-% des Ausgangsgemisches nehmen an den Reaktionen Hydrolyse und Kondensation nicht teil. Weil ein gutes Viertel des eingesetzten Diacrylats bei der Michael-Addition des Mercaptosilans nicht silyliert wurde, bleibt dieses nach der Hydrolyse und Kondensation unverändert zurück. Mit dieser Aussage und der Kenntnis aus den FTIR-Spektren, daß sämtliches eingesetztes Mercaptosilan abreagiert hat, kann die Verteilung zwischen Mono- und Diaddukt mit 2/3 zu 1/3 berechnet werden.

	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Massenverteilung		Häufigkeits- verteilung
$P_{n} = 25 \pm 5$	12168	19697	58.0)	
$P_{n} = 8 \pm 2$	4246	4289	7.2	73.7 %	10.9 %
$P_n = 4 \pm 1$	2555	2614	8.7	J	J
	380.2	381.5	17.9))
Monomere	293.5	293.8	0.8	26.3 %	89.1 %
	243.9	244.5	7.5	J	J

Tab. 27: Interpretation der Elugramme des DDDM/MPTM-Hybridpolymers

Bei der Michael-Addition des Mercaptosilans MPMTM an das aliphatische Diacrylat DDDM wird mit 2/3 zu 1/3 die gleiche Verteilung zwischen Mono- und Diaddukt wie beim aromatischen Diacrylat BPADA realisiert. Die Zusammensetzung des Produkts der Michael-Addition ist demnach unabhängig von der Art des organischen Restes an der Doppelbindung. Damit konnte die aus statistischen Überlegungen abgeleitete Vorhersage der Produktverteilung experimentell bewiesen werden. Das bedeutet, die der Michael-Addition von Mecaptosilanen an Acrylate zugrunde liegende Statistik ist unabhängig vom verwendeten Acrylat (oder sogar vom verwendeten chemischen System).

In der folgenden Übersicht sind die Resultate der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen der beiden Hybridpolymere, aromatisches BPADA/MPTM und aliphatisches DDDM/MPTM, gegenübergestellt (s. Abb. 92).



Abb. 92: Auf GPC-Daten basierender Vergleich des aromatischen Hybridpolymers **BPADA/MPTM** mit dem aliphatischen Harz **DDDM/MPTM**

Unabhängig davon, ob aromatisches oder aliphatisches Acrylat bzw. Methacrylat bei der Michael-Addition verwendet wird, findet man gelpermeationschromatographisch stets das gleiche Verhältnis von Mono- zu Diaddukt im Monomerengemisch. Auch die anschließende mit 0.1 N Salzsäure katalysierte Hydrolyse und Kondensation liefert in der Zusammensetzung und Verteilung von Monomeren, Oligomeren und Polymeren bis auf experimentell bedingte Unterschiede die gleichen hybriden Sole.

4.2.3 GPC-Untersuchungen zum GMP₂T-Sol

Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Polymeren werden maßgeblich vom Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, der Taktizität und Prozeßparametern, die eine molekulare Anisotropie, Verspannung, etc. einführen, bestimmt. Die einzelnen Parameter müssen derart aufeinander abgestimmt werden, um in der Anwendung maßgeschneiderte Polymere mit exzellenten und langzeitstabilen Eigenschaften zu erreichen. Ein ebenfalls optisch transparentes Hybridpolymer, welches sich durch gute Haftung auf Glas und isolierende elektrische Eigenschaften auszeichnet, ist das mit GMP₂T abgekürzte organisch-anorganische System der folgenden Zusammensetzung:



Abb. 93: Zusammensetzung des mit GMP₂T abgekürzten hybriden Polymers

Die Komponenten wurden gemäß den Angaben in Abbildung 93 im molaren Verhältnis lösungsmittelfrei vermischt. Nach zweistündigem Rühren klart die anfangs trübe Emulsion auf. Sukzessive wird die stöchiometrische Wassermenge zugetropft und so ein klares, mehrere Tage stabiles Sol erhalten. In der Abbildung 94 sind die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen dargestellt und in Tabelle 28 ist die Auswertung der Elugramme zusammengefaßt.



Abb. 94: GP-Chromatogramm des Hybridpolymers GMP₂T mit differentieller und integraler Massenverteilung sowie einigen polymercharakteristischen Daten

Auf die Geschwindigkeit der Polykondensationsreaktion wirkt sich merklich die Diffusion der Kondensationsprodukte sowie die Morphologie eventueller Präzipitate aus. Die in Polymersynthesen mit verschiedenen Monomeren erhaltenen Mengen von sich verzweigenden und vernetzenden Polymerhauptketten (mit Gelbildung) hängen folglich stark von der Verweildauer und der lokalen Konzentration im Reaktor ab. Bei der Verwendung di- tri und tetrafunktioneller Silane sind prinzipiell sowohl lineare als auch verzweigte Co- und Homopolymere möglich.

Das durch die Kondensationsreaktionen gebildete Netzwerk hängt nicht nur von den absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen ab sondern auch von den relativen Geschwindigkeiten der jeweiligen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen [31], [32]. Unter sauren Bedingungen (pH = 2-5) ist die Hydrolyse bevorzugt und die Kondensationsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Deshalb wird bei der z. B. mit Salzsäure katalysierten Polykondensation eine große Anzahl von Monomeren oder kleinen Oligomeren mit reaktiven SiOH-Gruppen gleichzeitig gebildet. Unter diesen Bedingungen sind dann Reaktionen an terminalen Siliziumatomen begünstigt und Ketten mit wenigen Verzweigungen werden gebildet. Dies führt zu polymerähnlichen Netzwerken mit kleinen Poren. Und der Prozeß wird als Reaktions-limitierte Clusterbildung bezeichnet (RLCA, Reaction Limited Cluster Aggregation).

Tab.	28:	Interpretation	der Elugramme	des GMP ₂ T-H	vbridpolymers
					j

	Massenverteilung	Massenbereich	
Monomere	16 ± 1 Gew%	$M_p \le 600$	
Oligomere und Polymere	84 ± 1 Gew%	$600 < M_p$	

Auffallend bei diesem hybriden System ist die bimodale Verteilung im Oligomer- bzw. Polymerbereich. Die daraus resultierende breite Molmassenverteilung von PI = 5, welches ein Maß für die Uneinheitlichkeit des Polymers ist, bedeutet, daß sich eine große Zahl an Polymerketten mit stark unterschiedlichen Kettenlängen im Sol befinden. Daneben liegen allerdings geringe Mengen Monomere vor. Eine Erklärung für die beobachtete bimodale Massenverteilung könnte ein quantitativer Vergleich der jeweiligen Detektor-Signale liefern. Denn in den gelpermeationschromatographischen Elugrammen des Harzes GMP₂T unterscheiden sich die registrierten Signale des Absorptions- (UV) und Viskositäts- (DP) Detektors deutlich voneinander (s. Abb. 95).



Abb. 95: GPC-Elugramme des Hybridpolymers GMP₂T

Die Eigenschaften von Polymeren hängen in erheblichem Umfang von der molekularen Struktur ab, welche durch die Molmassenverteilung und durch die chemische Zusammensetzung beschrieben wird. Bei dem hier vorliegenden Polymer handelt es sich offensichtlich um ein Gemisch von Homo- und Cokondensaten. Beim Homokondensat resultiert die molekulare Heterogenität lediglich aus unterschiedlichen Längen der Polymerketten und damit der Breite der Molmassenverteilung. Diese wird vom

Viskositätsdetektor (DP-Detektor) im Elugramm der Abbildung 95 registriert. Bei einem Cokondensat steigen die Variationsmöglichkeiten exponentiell an, da sich die Zusammensetzung mit dem bevorzugten Einbau eines Monomeren in Abhängigkeit vom Umsatz ändern kann. Zusätzlich zur Variation der Bruttozusammensetzung ergeben sich noch Unterschiede in der sequentiellen Anordnung der Monomerbausteine längs einer Polymerkette.

Oligomere &	Monomere	
Homokondensate	Cokondensate	(Edukte)
120000 ± 25000	2400 ± 80	125 ± 1
	7300 ± 1600	240 ± 3
		380 ± 13
		525 ± 4

Tab. 29: Zuordnung der GPC-Signale des -Hybridolymers GMP₂T

Bei dem hergestellten anorganisch-organischen Polymer handelt es sich offensichtlich weniger um ein statistisches Cokondensat als viel mehr um eine homogene Mischung zweier Kondensate. Für das aus einem Mischpolymer und einem nicht UV-aktiven Homopolymer bestehende Hybridpolymer konnte aus der Differenzanalyse der Detektorsignale die in nachfolgender Tabelle 30 angegebenen Phasenverteilung ermittelt werden.

Tab. 30: Interpretation der Elugramme des GLYMO/MEMO/DPGDMO/TMOS-Hybridolymers GMP₂T

GLYMO 0.4 MEMO 0.2 DPhDM 0.2	niedermolekulare Verbindungen	Cokondensate	Homokondensate
TMOS 0.2 [mol-%]	$ \begin{array}{c} \begin{pmatrix} O \\ -Si \\ R \end{pmatrix}_{W} & \begin{pmatrix} Ph \\ -Si \\ Si \\ Ph \end{pmatrix}_{X} \end{array} $	$ \begin{array}{c c} \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ Si \\ R \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} Ph \\ Si \\ Si \\ W \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ Si \\ Ph \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ V \\ V \\ V \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ V \\ V \\ V \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ V \\ V \\ V \\ V \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ V \\ V \\ V \\ V \\ V \\ V \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} O \\ Si \\ V \\ $	$- \left[\begin{pmatrix} R \\ I \\ Si - O \\ R \end{pmatrix}_{W} \begin{pmatrix} O \\ Si - O \\ O \end{pmatrix}_{y} \right]_{\mathbf{n}}$
Molmasse M _p [g/mol]	320 ± 130	5200 ± 2700	120000 ± 25000
Massenverteilung [Massen-%]	9 ± 3	82 ± 10	9 ± 11

In Hybridpolymeren der gleichen molaren Zusammensetzung, jedoch ohne Tetramethoxysilan, wurde eine solche Mischung verschiedener Kondensate bzw. Cokondensate in den Gelpermeationschromatogrammen nicht gefunden. Dies hat zur Folge, daß bei der Synthese des korrespondierenden Sols ohne Tetramethoxysilan zwar eine um den Faktor 2 auf PI = 2 verringerte Uneinheitlichkeit, allerdings auch wesentlich geringere Molmassenmittelwerte von $M_n = 2200$ g/mol und $M_w = 5000$ g/mol erreicht werden. Die wegen ihrer polymerphysikalische Eigenschaften angestrebten höheren Molmassen werden vermutlich durch die vernetzende Wirkung des tetrafunktionellen Methoxysilans Si(OCH₃)₄ erzielt.

Hier nicht explizit dargestellte gelpermeationschromatographische Untersuchungen an verschiedenen hybriden Systemen zeigen die Tendenz, daß abhängig vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge die Polydispersität ab, die Molmasse zu sowie die Tendenz zur Bildung statistischer bzw. alternierender Cokondensate zu nimmt (s. Abb. 96).



Abb. 96: Abnahme der Polydispersität sowie tendenziell der Bildung statistischer bzw. alternierender Cokondensate

4.3 Photoleitende organische Verbindungen

4.3.1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol

Durch die in der folgenden Abbildung 97 dargestellte Synthese kann die Hydroxyethyl-Gruppe in fast quantitativer Ausbeute in Carbazol eingeführt werden. Hierzu wird der Feststoff in einer stark basischen Dimethylformamid-Lösung vorgelegt und das ebenfalls mit DMF verdünnte 2-Chlorethanol langsam zugetropft.



Abb. 97: Synthese von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol (HEC) aus Carbazol und 2-Chlorethanol

Wie erhofft, konnte 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol in sehr guten Ausbeuten von mehr als 95 % hergestellt werden. Als Nebenprodukt fällt das wasserlösliche Kaliumchlorid an. Durch mehrfaches Umfällen mit Wasser konnte das in DMF gelöste Produkt gereinigt und anschließend ¹H- sowie ¹³C-NMR spektroskopisch charakterisiert werden (s. Abb. 98 und Abb. 99).



Abb. 98: ¹H-NMR-Spektrum von 2´-Hydroxyethyl-9-carbazol (400 MHz, CDCl₃, Ref. TMS) δ (ppm) = 1.61 (t, H⁷), 3.73 (t, 2H⁵), 4.20 (t, 2H⁶), 7.12 (t, 2H²), 7.25 (d, 2H¹), 7.31 (t, 2H³), 7.94 (d, 2H⁴)

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die für Carbazol als annelliertem Heteroaromaten typischen Signale. Für die beiden annellierten Benzolringe finden sich bei 7.25 und 7.94 ppm die α -Protonen H¹ und H⁴ als Dublett mit Kopplungskonstanten von J₁₄ = 0.7 Hz. Die beiden β -ständigen Protonen H² und H³ sind anhand der großen Kopplungen von J₂₃ = 7.2, J₁₂ = 8.2 und J₃₄ = 7.8 Hz leicht zu identifizieren. Charakteristisch ist auch die chemische Verschiebung der sp³-hybridisierten Protonen H⁵ und H⁶ mit ihren Tripletts. Aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffatoms verringert sich die Abschirmung des Protons der Hydroxyl-Gruppe und die Absorption des mit H⁷ bezeichneten Protons ist stark tieffeldverschoben.





Die Besprechung der FT-Raman- und FTIR-Spektren erfolgt vergleichend mit Derivaten, welche 2'-Hydroxyethylcarbazol als Edukt haben, in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit. Hier soll lediglich das UV/Vis-Spektrum ausführlicher diskutiert werden.

Die Einführung des Substituenten erniedrigt die Symmetrie des Carbazols, verändert die Orbitalenergien und damit die Absorption (s. Abb. 100 sowie Tab. 31) [322, 323]. Zur Erklärung der bathochromen Verschiebung der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Absorptionen wird häufig die Hyperkonjugation herangezogen [324, [325]. Interessanterweise wird durch die N-Substitution die im Absorptionsbereich $\lambda = 200 - 275$ nm symmetrieverbotene α -Bande deutlich sichtbar [326].



Abb. 100: UV/Vis-Spektren der mit Ethanol verdünnten Edukte 2-Chlorethanol und Carbazol sowie des Produkts 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol (1 cm QS-Küvette)

Im Bereich der π -Elektronenübergänge zeigt das UV/Vis-Spektrum des Carbazols, verglichen mit anderen Aromaten wie Benzen, keine ausgeprägte Feinstruktur. Voraussetzung für das Auftreten einer Feinstruktur im kurzwelligen Absorptionsbereich ist die Planarität und Starrheit des chromophoren Systems. Jedoch müssen offenbar noch weitere Bedingungen erfüllt sein, denn neben Carbazol gibt es eine Reihe starrer und ebener, vorwiegend Stickstoff-haltiger Systeme, bei denen keine ausgeprägte Schwingungsstruktur beobachtet wird [327].

	$\text{n} \to \sigma^{\star}$	$\begin{array}{c} \varphi_1 \rightarrow {\varphi_2}^{\star} \\ \varphi_2 \rightarrow {\varphi_2}^{\star} \end{array}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$	$\varphi_2 \to \pi^\star$	$\pi \rightarrow \pi^*$ E _{2g} \rightarrow E _{1u}	$\pi \to \pi^\star$
CIEtOH	207.0					
Carbazol		234.8±0.8		295.3±1.3	323.5±0.5	336.5±0.5
HEC		230.2±4.2	257.8±1.8	291.0±2.7	328.7±0.2	342.9±0.2
Δλ		5±4.6		4.3 ± 4.0	5.2±0.7	6.4±0.7
CIEtQH = 2-Chlorethanc					= 2-Chlorethanol	

Tab. 31: Interpretation der UV/Vis-Spektren der beiden Edukte sowie des Produkts (Bandenlagen in nm)

ClEtOH = 2-Chlorethanol HEC = 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol

Die Einführung der Hydroxyethyl-Gruppe erhöht die Nukleophilie von Carbazol in der C³-Position und ermöglicht erst Funktionalisierungen wie Methacrylierung (s. Kap. 4.2.2) und Silanisierung (s. Kap. 4.2.3).

4.3.2 Poly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat)

4.3.2.1 Synthese von Mono- und Polymer

Eine große Zahl Carbazol-haltiger Polymere ist seit der Entdeckung der Photoleitfähigkeit von PVK synthetisiert worden [328, 329] - dies gilt auch für Methacrylat- und Acrylat-polymere [330, 331, 332]. Wie der Überblick über die Literatur zeigt, wurden bisher bevorzugt lange Spacer zwischen Polymerrückgrat und der funktionellen Carbazol-Einheit verwendet. Zum einen wohl deshalb, weil Kettenlängen von 4 bis 8 C-Atomen synthetisch leichter zu realisieren sind, zum anderen, weil die Beweglichkeit der sperrigen Carbazol-Gruppen, bedingt durch die dann niedrigeren Glasübergangstemperaturen, höher ist.

Bei dem hier synthetisierten Polymethacrylat sind die gebundenen Carbazol-Einheiten lediglich über eine Dimethylen-Gruppe vom Polymerrückgrat getrennt (s. Abb. 101).



Abb. 101: Syntheseschema von Poly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat) (AIBN = 2,2'-Azoisobutyronitril, 1,2-DCB = 1,2-Dichlorbenzen)

Die kurze Brücke zwischen Polymerrückgrat und der angehängten Carbazol-Einheit mit nur zwei C-Atomen schränkt zwar die Beweglichkeit der funktionellen Gruppen ein, auf der anderen Seite ist jedoch dadurch auch die Orientierungsstabilität unterhalb der Glasübergangstemperatur erhöht. Das Ziel der synthetischen Bemühungen ist deshalb, einen optimalen Kompromiß zwischen der für die Polung evtl. vorhandener NLO-Chromophore oberhalb T_g notwendigen Beweglichkeit und der thermisch bedingten Relaxation unterhalb der Glasübergangstemperatur zu finden. In dem von H. Bässler entwickelten Model zur Beschreibung des Ladungstransports in amorphen, organischen Polymeren durch aktivierte Hüpf-Prozesse nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Temperatur und dem äußeren, elektrischen Feld zu [333]. Des weiteren unterstreicht das Model die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom mittleren Abstand der Redox-Zentren sowie der Polarität der Matrix. Moleküle mit einem um mehrere k_B.T niedrigeren Oxidationspotential als das des Lochleiters stellen demnach tiefe Fallen dar, aus denen die Löcher nicht mehr durch thermische Anregung freigesetzt werden können. Basierend auf dem Bässler-Model des Ladungstransports wird eine Gauß-Verteilung der Energie-Niveaus der Redox-Zentren verwendet, um die abnehmende Ladungsträgerbeweglichkeit im Material mit steigender Verteilungsbreite zu beschreiben [334].

Löcherleitende, photorefraktive Materialien werden nicht optisch angeregt, sondern bilden ein Netzwerk, in welchem sich die erzeugten positiven Ladungen durch Hüpf-Mechansimen bewegen können. Damit stellt die Überlappungswahrscheinlichkeit der Molekülorbitale in nicht-konjugierten Photoleitern ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung neuer Materialien dar.

4.3.2.2 Charakterisierung des Monomers

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt den hier verfolgten Syntheseweg als Möglichkeit zur problemlosen Herstellung von Carbazol-Monomeren, die frei von Nebenprodukten und anderweitigen Verunreinigungen sind (s. Abb. 102 und Abb. 103).

$$\begin{split} \delta \text{ (ppm)} &= 1.93 \text{ (s, } 3\text{H}^{10}\text{), } 4.12 \text{ (t, } 2\text{H}^5\text{), } 4.63 \text{ (t, } 2\text{H}^6\text{), } 5.56 \\ & (\text{s, } \text{H}^8\text{), } 6.12 \text{ (s, } \text{H}^9\text{), } 7.24 \text{ (t, } 2\text{H}^2\text{), } 7.42 \text{ (t, } 2\text{H}^3\text{), } \\ & 7.63 \text{ (d, } 2\text{H}^1\text{), } 8.24 \text{ (d, } 2\text{H}^4\text{)} \end{split}$$



Abb. 102: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von Ethyl-9-carbazol-methylmethacrylatester (400 MHz, in d₆-DMSO, Ref. TMS)

Das ¹H-NMR-Spektrum wird durch die Multipletts des Carbazol-Ringsystems im Bereich δ = 7.2 - 8.2 ppm geprägt. Das zur Esterfunktion cis-ständige H⁹-Proton erfährt eine zusätzliche Entschirmung aufgrund des magnetischen Effekts und ist damit zu tieferem Feld verschoben als das trans-ständige H⁸-Proton. Zwischen beiden Protonen besteht eine starke ²J-Kopplung von 1.5 Hz.

Durch Vergleiche mit den ¹³C-NMR-Spektren der Edukte und mit analogen Verbindungen ist es möglich, die chemischen Verschiebungen der C-Atome des erhaltenen Methacrylatesters zuzuordnen. Das sp³-hybridisierte C¹²-Atom absorbiert wie die H¹⁰-Protonen bei höchstem Feld. Die Methacrylierung bewirkt eine Erhöhung der Abschirmung des C⁸-Atoms mit der Folge einer Hochfeldverschiebung um Δ = 1.5 ppm. Sowohl die sp²-hybridisierten C-Atome C⁹ und C¹⁰ der Methacrylat-Gruppe als auch die C-Atome C¹ bis C⁶ der Benzenringe absorbieren bei tiefstem Feld. Der Ringstrom als spezieller Anisotropieeffekt in der ¹H-NMR-Resonanz von Aromaten bewirkt eine markante Tieffeldverschiebung, spielt jedoch für die Ring-Kohlenstoffatome offensichtlich keine Rolle.





Aus den NMR-Spektren ergibt sich, daß die Synthese der molekularen Vorstufe des präpolymeren Carbazols über eine Veresterung praktisch vollständig abläuft. Sonst notwendige und aufwendige Reinigungsschritte entfallen.

4.3.2.3 Charakterisierung des Polymeren

Die Polymersynthese von Methylmethacrylaten (MMA) mit radikalischen Initiatoren ist das bevorzugte Modellmonomersystem für die Untersuchung Diffusions-kontrollierter bimolekularer Kettenabbruch und Kettenwachstumsreaktionen. Dabei nimmt die Leistungsfähigkeit des Initiators mit hohen Polymerisationsgraden, aufgrund des sogenannten Käfig-Effekts, ab. Die Polymerisation von Acrylaten und deren Derivate in Masse hat den größten Trommsdorff-Norrish Effekt, weil die meisten Polymerketten durch bimolekulare Kettenabbrüche erzeugt werden und die höheren mittleren Molekulargewichte (M_W , M_Z , M_{Z+1}) dramatisch durch die Abwesenheit eines Radikalüberträgers zunehmen. Die Molekulargewichtsverteilung verschiebt sich zu höheren Molekulargewichten und wird manchmal bimodal [380].

In den GPC-Elugrammen ist eine breite Molmassenverteilung des Produkts mit zwei Maxima ersichtlich. Die breite Verteilung wird durch das gewählte Polymerisationsverfahren, die radikalische Lösungspolymerisation, verursacht. Trotz Verwendung einer N₂-Schutzgasatmosphäre und Einsatz des Radikalstarters AIBN in niedriger Konzentration sind in den GPC-Elugrammen stets zwei ausgeprägte Maxima zu erkennen. Selbst bei Verwendung des Lösungsmittels 1,2-Dichlorbenzol, welches als guter Radikalüberträger bekannt ist, benötigt die radikalische Polymerisation 48 Stunden bei 60 °C und liefert das in Abbildung 104 dargestellte Resultat.



Abb. 104: GPC-Elugramm des Polymers Poly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat)

Das Inset der Abbildung 104 zeigt einen stufenlosen sigmoidalen Verlauf der integralen Verteilungskurve der Molmassen. Bei der radikalischen Polymerisation von N-Ethylcarbazolylmethacrylat werden keine Polymerketten einer bestimmten Länge bevorzugt gebildet. Es werden kontinuierlich Molmassen von 10³ bis 10⁶ g/mol realisiert, so daß im Produkt vom hochmolekularen Polymeren bis niedermolekularen Oligomeren sämtliche Polymerisate vorhanden sind. Daß dies nicht immer so ist, wird später bei den entsprechenden Azo-Verbindungen der funktionalisierten Carbazol-Derivate gezeigt werden - ebenfalls anhand von Gelpermeationschromatogrammen. Sämtliche Ansätze besaßen eine breite Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitäten im Bereich von 4.6 bis 7.1.

Durch die quantitative Auswertung der Elutionsflächen des Viskositäts- (DP) und Refraktions- (RI) Detektors können der Gewichts- und Zahlenmittelwert des Molekulargewichts bestimmt und mit Hilfe der Molmasse der Monomeren der zugehörige Polymerisationsgrad P_n berechnet werden. Wie man anhand der Tabelle 32 sieht, werden zwar die für Photoleitung günstigen hohen Molekulargewichte erreicht, jedoch muß damit auch eine zunehmende Polydispersität in Kauf genommen werden. Poly(Nethylcarbazolyl-, methacrylat) ist unter optimalen Reaktionsbedingungen mit einer Polydispersität von 4.6 und breiter Molekulargewichtsverteilung darstellbar.


Tab. 32: Polymerdaten von Poly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat)

4.3.3 3'-(Ethyl-9-carbazolyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan

Eine zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methacrylierung, die unter HCI-Abspaltung verläuft, analoge Kondensationsreaktion ist die Silylierung, die zur H₂O-Freisetzung führt. Die Silylierung erfolgt ebenfalls über eine zweistufige Synthese. Ausgehend von Carbazol und 2-Chlorethanol wurde im ersten Syntheseschritt 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol hergestellt (vgl. Kap. 4.2.1). In einem zweiten Syntheseschritt kann das 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol in abs. THF und unter Schutzgasatmosphäre mit 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) silyliert werden (s. Abb. 105).



Abb. 105: Synthese von HECSi mit dem Katalysator Dibutylzinndidodecanat aus 2'-Hydroxyethyl-9carbazol und 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan

Anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren kann nachgewiesen werden, daß das Produkt in der erwarteten Struktur mit einer Urethan-Gruppe vorliegt. Reste von Edukt und geringe Mengen an Nebenprodukten, oder sehr wahrscheinlich die Einsetzende Kondensation der Ethoxy-Gruppen durch Spuren von Wasser im Lösungsmittel und in der Umgebungsluft, führen zu der beobachteten Verbreiterung der Basis der Protonenresonanzen in den NMR-Spektren (s. Abb. 106).



bb. 106. TH-NIVIR-Spectrum von 3 -(Ethyl-9-Carbazolyi)propyl-(thethoxysliyi)drethan (400 MHz, d₆-Aceton, Ref. TMS) δ (ppm) = 0.57(t, 2H⁹), 1.14(tt, 3H⁸), 1.57 (m, 2H¹⁰), 3.09 (t, 2H¹¹), 3.57 (q, H⁷), 3.79 (q, 2H⁷), 4.40 (t, 2H⁵), 4.62(t, 2H⁶), 7.19 (t, 2H²), 7.54 (t, 2H³), 7.55 (d, 2H¹), 8.11 (d, 2H⁴) Die drei Ethoxy-Gruppen am Silicium sind über das Quartett (H⁷) und Triplett (H⁸) mit den charakteristischen Intensitätsverteilungen von 1:2:1 bzw. 1:3:3:1 einfach zu identifizieren. Ursache der Feinaufspaltung der Resonanzsignale ist die Spin-Spin-Kopplung. Eine besondere Bemerkung verdient das Resonanzsignal des H¹²-Protons am Stickstoff; es ist im ¹H-NMR-Spektrum nicht zu sehen Die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen begünstigt Austauschvorgänge und als Folge davon tritt eine konzentrationsabhängige chemische Verschiebung der NH-Resonanz auf. Durch diesen Effekt tritt weiterhin eine starke Verbreiterung des H¹²-Resonansignals auf und das Signal des Protons verschwindet unter den anderen, mehrfach aufgespaltenen Signalen oder einfach unter dem Rauschpegel. Entsprechend den Aufspaltungsregeln für Spektren 1. Ordnung wird für Kerne mit chemisch äquivalenten Nachbarn eine einfache Hyperfeinstruktur erwartet. Dieser Gesetzmäßigkeit folgen die H⁵-, H⁶- und H¹¹-Resonanzen und es werden im ¹H-NMR-Spektrum Tripletts beobachtet, wie sie z.B. in Alkyl-Gruppen vorkommen. Allerdings weicht von diesem einfachen Aufspaltungsmuster das H¹⁰-Proton mit einem Multiplett ab, einerseits hervorgerufen durch die mehrfache Kopplungen mit den beiden H⁹-Protonen und andererseits vermutlich auch hervorgerufen durch die Nähe zum NH¹²-Proton mit seinen Wasserstoffbrückenbindungen.

Die vollständige Zuordnung der Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt Abbildung 107.



Abb. 107: ¹³C-NMR-Spektrum von von 3'-(Ethyl-9-carbazloyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan (100 MHz, d_6 -Aceton, Ref. TMS) δ (ppm) = 8.5 (C¹¹), *14.5*, *15.4*, 18.8 (C⁹), 24.3 (C¹²), 42.9 (C¹³), 44.4 (C⁷), *57.6*, 58.8 (C¹⁰), 63.3 (C⁸), 109.6 (2C¹), *111.7*, 119.9 (2C³), 121.1 (2C⁴), 123.7 (2C⁵), 126.4 (2C²), 141.5 (2C⁶), 156.9 (C¹⁴)

Umgeben von den elektronegativen N- und O-Atomen ist das C¹⁴-Atom am stärksten entschirmt und mit δ = 175 ppm am weitesten nach tiefem Feld verschoben. Am anderen Ende des Spektrums befindet sich mit der kleinsten chemischen Verschiebung die Resonanz des direkt an das Siliciumatom gebundenen C¹¹-Atoms. Dazwischen teilt sich das ¹³C-NMR- analog zum ¹H-NMR-Spektrum in zwei Bereiche. Die aliphatischen Atome C⁷ bis C¹³ absorbieren mit δ = 8.5 – 63 ppm bei höherem Feld und die aromatischen Atome C¹ bis C⁶ haben Resonanzen bei 110 bis 142 ppm.

Das Gelingen der Umsetzung kann man auch FTIR-spektroskopisch am Verschwinden einerseits der (O=C=N)-Streckschwingungen $v_{as} = 2271 \text{ cm}^{-1}$, $v_{sym} = 1443 \text{ cm}^{-1}$ bzw. der Kombinationsschwingungsbanden $v_{as}+v_{sym} = 3686 \text{ cm}^{-1}$ und $v_{as}+2v_{sym} = 1.915 \mu \text{m}$ im Isocyanat IPTES und andererseits der (O-H)-Schwingung $v = 3213 \text{ cm}^{-1}$ des 2'-Hydroxyethyl-9-carbazols erkennen. Als Beweis dient weiterhin das Auftauchen der charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingung des sekundären Urethans im Produkt. Die Interpretation weiterer charakteristischer Banden sowie die FT-IR Spektren der beiden Edukte und des Produkts sind im Kap. 6.3.3 des Experimentalteils abgebildet.

Das einzige unter salzsauren Hydrolysebedingungen stabile Carbazol-N-Derivat kann ohne zu kristallisieren in diverse hybride Matrices einkondensiert werden. Die hybride, mit TGTi für die drei Bestandteile Tetramethoxasilan (TMOS), 3-Glycidyloxypropytrimethoxysilan (GLYMO) und Titantetra-

ethylat abgekürzte Matrix, sollte auf die spektroskopischen Eigenschaften des aromatischen Ringsystems von Carbazol, wenn es kovalent an das Polymerrückgrat angebunden ist, einen deutlichen Einfluß haben. Die UV/Vis-spektroskopischen Analysen von reiner und mit 50 Massen-% dotierter Hybridmatrix zeigt deutlich die beschriebenen Effekte einer starken bathochromen Verschiebung der p-Banden unter gleichzeitiger Intensitätserhöhung (s. Abb. 108) [335-337].



Abb. 108: UV/Vis-Spektren der in Ethanol gelösten Edukte sowie des Produkts als applizierte Schichten TGTi-Matrix, 6*10⁻⁴ molar in EtOH gelöstes HEC, mit 50 Massen-% ECSi dotierte TGTi-Matrix, bestehend zu 50 mol-% aus TMOS, 30 mol-% GLYMO und 20 mol-% Ti(OEt)₄

Durch den kovalenten Einbau des silanisierten Photoleiters in die hybride Matrix sind in den UV/Vis-Spektren die ($\phi_1 \rightarrow \phi_2^*$)-Übergänge des Heteroaromaten nicht mehr sichtbar. Und im Vergleich zur gelösten, photoleitenden Komponente liegen die ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge des Silans um 6.5 bzw. 7.0 nm bei höheren Wellenlängen. In Tabelle 33 sind die spektroskopischen Unterschiede zwischen dem in Ethanol gelösten und dem kovalent an ein hybrides Polymerrückgrat gebundenen Carbazol-Derivat zusammengefaßt.

Tab. 33:	Interpretation der	UV/Vis-Spektren	der beiden	Edukte und d	des Produkts	(Bandenlagen in nm)
----------	--------------------	-----------------	------------	--------------	--------------	---------------------

	$\begin{array}{c} \varphi_1 \rightarrow \varphi_2^{*} \\ \varphi_1 \rightarrow \varphi_2^{*} \end{array}$	$\pi \mathop{\rightarrow} \sigma^{\star}$	$n ightarrow \pi^{\star}$	$\varphi_2 \to \pi^\star$	$\pi \to \pi^{\star}$	$\pi \to \pi^\star$
TGTi-Matrix		292.0				
PL-Komponente ECSI	234.0	262.5		296.5	323.5	336.5
TGTi-Matrix + PL- Komponente ECSi			295.0		330.0	343.5
Δλ					6.5	7.0

TGTi = 30 mol-% **T**etramethoxasilan, 50 mol-% **G**lycidyl-3-propyltrimethoxysilan, 20 mol-% **T**itantetraethylat ECSi = 3'-(Ethyl-9-carbazoyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan

Man erkennt deutlich den Einfluß der hybriden Matrix auf die elektronischen Übergänge des Carbazols [338]:

- 1. In der polaren Umgebung der TGTi-Matrix werden die p-Banden des Carbazolsubstituenten bathochrom verschoben.
- 2. Die Verschiebung der p-Banden ist mit einer Intensitätserhöhung verbunden.
- 3. Die lokal angeregten Zustände der chromophoren Phenylringe werden durch die (Ti-O)-Cluster der Matrix unterdrückt.

4.3.4 Bestimmung der Ladungsträgermobilität

Obwohl Carbazol-haltige Polymere in vielen Varianten schon seit Jahren in der Literatur beschrieben werden, liegt bis heute ganz kein klares Bild über die Korrelation zwischen chemischer Struktur und photoleitenden Eigenschaften vor.

Von den rötlich-braunen toluolischen Lösungen der wie oben beschrieben hergestellten Polymeren wurden mit Hilfe der Schleudertechnik dünne Polymerfilme auf ITO-Glassubstrate aufgebracht. Die bei 110 °C im Vakuum 12 h lang getrockneten Schichten wurden nach Aufdampfen einer Al-Gegenelektrode mit Hilfe der Time-of-flight Methode charakterisiert (s. Abb. 109).



Abb. 109: Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit

Die TOF-Technik bestimmt die "Flugzeit", die Ladungsträger benötigen, eine Schicht in einem extern angelegten elektrischen Feld zu durchqueren. Die Probe wird durch die semitransparente ITO-Elektrode hindurch mit einem kurzen Laserpuls beleuchtet. Elektron-Loch-Paare werden durch die Lichtabsorption erzeugt und durch das angelegte elektrische Feld in freie Ladungsträger getrennt. Aus der Transitzeit für den Transport des erzeugten Ladungsträgerpakets durch die Probe kann die Beweglichkeit µ für Löcher ermittelt werden (s. hierzu auch Kap. 4.4.3.4). Die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt mit der Stärke der elektrischen Felder zu. Bei den untersuchten Carbazol-Seitenkettenpolymeren tritt im zugänglichen Spannungsbereich eine lineare Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Quadratwurzel des angelegten elektrischen Feldes auf.

In der folgenden Tabelle 34 sind nun die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_{eff} einiger Carbazol-haltiger Seitenkettenpolymere den Werten konjugierter Polymere aus der Literatur gegenübergestellt.

Tab. 34: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeiten µ_{eff} verschiedener Polymere $(d \approx 7-10 \ \mu m, T = 293 \ K)$

	PPV [339]	MPS [340]	PVK [341]	PCSi	PCMA
t _τ [s]	3·10 ⁻³	9.2·10 ⁻⁶	—	5.4·10 ⁻³	1.6.10-2
μ_{eff} [cm ² ·V ⁻¹ s ⁻¹]	2.2.10-4	2.8·10 ⁻⁴	10-6	6.6·10 ⁻⁷	2.5·10 ⁻⁷
		Zunahme der	Ladungsträge	rmobilität	

 $PPV = \mathbf{P}oly(1.4-phenvlen\mathbf{v}invlen)$

MPS = Poly(methyl-, phenyl)silan PVK = Poly(N-viny|carbazol)

PCSi = Poly(N-ethylcarbazolyl-, methyl)siloxan (s. Kap. 4.2.3)

PCMa = Poly(N-ethylcarbazolyl-, methacrylat) (s. Kap. 4.2.2)

Die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere bei Raumtemperatur relativ schwach ausgeprägt. Vergleicht man die erzielten Beweglichkeiten der Seitenkettenpolymere mit denen von Polymeren, die über das Rückgrat konjugiert sind, dann zeigt sich eine nachhaltige Niveauverschiebung um 2 – 3 Größenordnungen.

Die große Differenz in den Mobilitäten von Faktor 100 kann anschaulich mit der in Abbildung 110 dargestellten Modellvorstellung unterschiedlicher Mechanismen des Ladungstransports in konjugierten Polymeren und in Carbazolseitenketten-Polymeren erklärt werden.



Abb. 110: Modellvorstellung zum Ladungstransport in konjugierten Poylmeren (rechts) und Polymeren mit angebundenen Carbazol-Einheiten (links)

Sowohl in Polymeren mit photoleitenden Seitengruppen als auch in dotierten Polymeren wird ein Hüpf-Prozess der Ladungsträger über diskrete, energetisch gaußförmig verteilte, Fallenzustände angenommen. Dagegen existiert bei konjugierten Polymeren die Vorstellung von delokalisierten Ladungen, so daß mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie ein Ladungstransport entlang der Polymerkette, kombiniert mit Hüpf-Prozessen zwischen den Ketten, erfolgt. Gestört wird dieser Transportmechanismus lediglich durch energetisch exponentiell verteilte Fallenzustände, die z.B. von der Konjugationslänge abhängig sind.

4.4 Photoleitende und NLO-aktive organische Verbindungen

4.4.1 Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

4.4.1.1 Vorbemerkung

Verbindungen, welche die für den photorefraktiven Effekt erforderlichen Eigenschaften Photoleitfähigkeit und elektrooptische Aktivität in sich vereinigen, sind in mehreren Arbeitskreisen Gegenstand intensiver Untersuchungen [344]. Auch in der Literatur ist ein Trend weg von Mehrkomponenten-Mischungen aus EO- und PR-Verbindungen hin zu multifunktionellen Molekülen, eingearbeitet in inerte Polymere, erkennbar. So veröffentlichten G. Hadziioannou et al. die Synthese und Charakterisierung eines neuen photorefraktiven Polymers auf der Basis des bifunktionellen Moleküls MDCETP (S. Abb. 111) [345].



Abb. 111: Methylphenyl-,dicyanoethylphenyl-N,N'-diphenylbenzidin (links) und Tetramethylphenylendiamin (rechts)

In einer 24.8 Massen-% Dioctylphthalat und 0.2 Massen-% C₆₀ als Sensibilisator enthaltenden Polystyrol-Matrix, mit einer Glasübergangstemperatur von 27 °C, konnten ohne Phasenseparationsprobleme 44 Massen-% des bifunktionellen Moleküls MDCETP physikalisch gelöst werden. An einem 100 µm dicken mit 0.049 Massen-% TMPD dotierten Polymerfilm konnte bei einer Wellenlänge des Diodenlasers von $\lambda = 690$ nm, einem angelegten Feld von 65 V/µm und bei einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$ ein Verstärkungskoeffizient von $\Gamma = 45 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine Brechungseffizienz von $\eta = 6$ % erreicht werden.

Ausgangspunkt der synthetischen Arbeiten dieses Kapitels bleibt der nachweislich gute Loch- bzw. Photoleiter Carbazol. Carbazolderivate sind als aromatische Amine Elektronendonatoren, welche durch eine Azo-Kupplung mit Nitro-Verbindungen konjugativ mit Elektronenakzeptoren verknüpft werden können.

4.4.1.2 Synthese eines bifunktionellen Azofarbstoffs

Aufgrund der dirigierenden Wirkung funktioneller Gruppen in aromatischen Systemen findet die Kupplung in ortho- oder para-Position statt. Wenn diese zwei Postitionen bereits besetzt sind, gibt es entweder keine Kupplung oder einer der Substituenten wird ausgetauscht. Kupplung tritt jedoch niemals in meta-Position auf. Weil kondensierte Aromaten in der Regel leichter gekuppelt werden können als einfache Benzen-Derivate, wurde die Synthese eines bifunktionellen Azofarbstoffs für photorefraktive Materialien zunächst über die Kupplung des NLO-aktiven Amins 2-Methyl-4-nitrophenylamin an Carbazol versucht (s. Abb. 112).



Abb. 112: Synthese von Carbazolyl-azo(2-methyl-4-nitrobenzen) im Zweiphasen-Sytem wässrig/organisch (obere Zeile) und im Einphasen-System organ./organ. (untere Zeile)

Die Derivatisierung des Carbazols mit 2-Methyl-4-nitrophenylamin zu einem elektrooptisch aktiven Azofarbstoff gelingt weder im Zweiphasen-System CH₂Cl₂/H₂O noch im Einphasen-System mit DMF als alleinigem Lösungsmittel in Ausbeuten von mehr als einem Prozent. Grund hierfür ist die sowohl unter wässrigen als auch unter wasserfreien Bedingungen mangelnde nukleophile Reaktivität des Carbazols gegenüber dem Elektrophil 2-Methyl-4-nitrobenzodiazoniumchlorid.

Für eine erfolgreiche Kupplung spielen außer dem pH-Wert noch einige andere Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wird die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion des Diazonium-Salzes stärker gesteigert als die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion. Die Kupplung kann auch durch ein Erhöhen des pH-Werts und der Konzentration der Reaktanden beschleunigt werden. In einigen Fällen kann die Ausbeute an Azo-Farbstoff durch Hinzufügen von Natriumchlorid vor Beginn der Kupplungsreaktion erhöht werden. Jedoch gelingt die Synthese von Azofarbstoffen mit Carbazol als Teilstruktur über den Umweg der Kupplung einer Diazonium-Komponente mit dem reaktiveren 9-Vinylcarbazol und anschließender Eliminierung von Ethin (s. Abb. 113).



Abb. 113: Derivatisierung von Carbazol zu einem Gemisch unterschiedlich substituierter Azofarbstoffe

Für die Eliminierung von Acetylen während bzw. nach der elektrophilen Substitution wird folgender Mechanismus vorgeschlagen (s. Abb. 114). Von allen möglichen Reaktionsmechanismen erscheint dieser aus elektronischen und sterischen Gründen plausibel und folglich auch am wahrscheinlichsten.



Abb. 114: Möglicher Mechanismus der Eliminierung von Ethin aus Carbazol-haltigen Azofarbstoffen

Der dargestellte Mechanismus zeigt, wie das Carbazol-System das chemische Verhalten von funktionellen Substituenten am Heteroatom des 5-Rings beeinflußt. Die unkonventionelle Umwandlung des 9-Vinylcarbazols ist damit ein Beispiel für die unerwartete Reaktion der Vinyl-Gruppe, die durch das flankierende Ringsystem verursacht wird.

4.4.1.3 Charakterisierung der bifunktionellen Azofarbstoffe

In den NIR-Spektren der Abbildung 115 erkennt man unzweifelhaft, daß der Oberton der (C-H)-Valenzschwingung der Vinyl-Gruppe bei 6200 cm⁻¹ im Edukt, jedoch nicht mehr im Produkt vorhanden ist. Charakteristisch sind auch die (N-H)-Obertöne und Kombinationsbanden des 2-Methyl-4nitrophenylamins, die erwartungsgemäß im Kuppelprodukt nicht mehr beobachtet werden.



Abb. 115: NIR-Spektren der beiden Edukte 9-Vinylcarbazol und 2-Methyl-4-nitrophenylamin sowie des Produkts Carbazolyl-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

Auch die FTIR-Spektren bestätigen die Substitution der Vinyl-Gruppe am Heteroatom des Carbazols durch Wasserstoff. Im FTIR-Spektrum des Produkts tritt bei 3418 cm⁻¹ die für sekundäre aromatische Amine charakteristische (N-H)-Valenzschwingung auf und bei 927 cm⁻¹ kann man die dazugehörige (C-NH-C)-Deformationsschwingung erkennen. Durch die Kupplungsreaktion verschwindet sowohl die sym. (N-H₂)_{i.p.}-Deformationsschwingung des primären Amins 2-Methyl-4-nitrophenylamin bei 1634 cm⁻¹ als auch die (C=C)-Streckschwingung der Vinyl-Gruppe des 9-Vinylcarbazols bei 1638 cm⁻¹. Die FTIR-Spektren der beiden Edukte 9-Vinylcarbazol und 2-Methyl-4-nitrophenylamin sowie des Produkts Carbazol-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) sind im Kap. 6.3.10 des Experimentalteils abgebildet.

Aufgrund der Interpretation des Wellenzahlenbereichs von 1000 - 600 cm⁻¹ handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Gemisch von Azoverbindungen, welche sich in Anzahl und Position des Chromophors unterscheiden. Dies konnte auch mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie bestätigt werden (s. Abb. 116).



Abb. 116: Gelpermeationschromatogramme von Carbazol und dem Produktgemisch von Azofarbstoffen unterschiedlicher Substitutionsgrade

Im Carbazol sind die beiden para-Positionen zum Heteroatom aus elektronischen und sterischen Gründen am reaktivsten, während die ortho-Positionen weniger reaktionsfähig sind. Durch das elektrophile Diazonium-Kation werden demnach zunächst die C³- und C⁶-Positionen und erst danach die C¹- und eventuell C⁸-Position substituiert (vgl. Kap. 2.5). Deshalb resultiert bei der Azo-Kupplung als S_F-Reaktion ein Produktgemisch von Carbazolderivaten.

Aus dem Verhältnis der Flächen des in Abbildung 116 gezeigten Elugramms kann eine Zusammensetzung von 6 mol-% nicht umgesetztem Carbazol, 73 mol-% Monoazo- und 21 mol-% Diazosubstitutionsprodukt ermittelt werden. D.h. das erhaltene rote Produkt der Kupplungsreaktion besteht zu 4/5 aus der Monoazo- und 1/5 aus der Diazo-Verbindung (s. Tab. 35).

	Edukt	Monoazo-Produkt	Diazo-Produkt
Molmassen [g/mol]	167 ± 2	331 ± 3	489 ± 5
Massenverteilung [Massen-%]	17 ± 1	33 ± 2	50 ± 2
Häufigkeitsverteilung [mol-%]	6 ± 1	73 ± 2	21 ± 1

Tab. 35: Zusammensetzung des Produktgemisches der Kupplungsreaktion

Aussagen zur Isomerenverteilung können aufgrund des Wirkungsmechanismus der Ausschlußchromatographie und dem zu geringen Einfluß des auf Polaritätsunterschieden basierenden Adsorptionsmechanismus nicht getroffen werden. Jedoch können anhand der deutlich separierten H³-/H⁷- bzw. H⁴-/H⁵-Signale ($\Delta \approx 0.6$ ppm) in den ¹H-NMR-Spektren die unterschiedlichen partiellen Substitutionen am C³-Atom sowie für das zweifach gekuppelte Produkt in C⁶-Position nachgewiesen werden. Aus Intensitätsvergleichen der ¹H-NMR-Signale mono- und disubstituierter Carbazolderivate kann ein Produktverhältnis von 3:1 zugunsten des monosubstituierten Produkts bestimmt werden.

Dieses Produktgemisch konnte chromatographisch über eine 30 cm lange, mit Kieselgel der Korngröße 32 - 63 µm gefüllte Säule unter einem Überdruck von 0.5 bar und unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus CH_2CI_2/n -Pentan (1:1) in seine Fraktionen aufgetrennt werden. Wie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beweisen, enthält Fraktion 5 das gewünschte Monoazo-Kupplungsprodukt (s. Abb. 117 und 118).

Das abgebildete ¹H-NMR-Spektrum zeigt die charakteristische Spin-Spin-Kopplung eines 1,2- bzw. 1,3disubstituierten Aromaten. Im Gegensatz zur einfachen Linienaufspaltung eines 1,4-disubstituierten Aromaten mit zwei symmetrischen Dubletts im Signalverhältnis 1:1, findet man hier ein kompliziertes Aufspaltungsmuster von Tripletts (H⁶, H⁷), Dubletts von Dubletts (H⁹, H¹⁰) und Tripletts (H⁶, H⁷). Der bei annellierten Heteroaromaten besonders stark ausgeprägte Ringstrom-Effekt entschirmt das H⁰-Proton des Stickstoffatoms und und führt zu einer starken chemischen Tieffeld-Verschiebung.





Die drei H⁸-Protonen der Methylgruppe erzeugen eine Resonanz bei 2.8 ppm. Leicht zuordnen läßt sich auch das Signal bei 10.8 ppm. Es gehört zum H⁰-Proton am Heteroatom. Die neun verschiedenen Signale im aromatischen Bereich zwischen 7 und 9 ppm lassen sich aufgrund ihrer Kopplungen und chemischen Verschiebungen sehr gut den einzelnen Protonen zuordnen. Die Protonen des Benzenrings werden durch die Konjugation mit Carbazol um 0.5 bzw. 1.0 ppm tieffeldverschoben. Im Carbazolring-system sind die Resonanzen der para-ständigen Protonen gegenüber denen des unsubstituierten Benzenrings ebenfalls nach tieferem Feld verschoben. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen substituiertem und unsubstituiertem Benzenring anhand der Signale der Protonen H⁴ (8.1 ppm) und H⁴ (8.8 ppm) zu sehen. Damit ist die unsymmetrische Funktionalisierung nachgewiesen.



Abb. 118: ¹³C-NMR-Spektrum von Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'nitrobenzen) (100 MHz, d₆-Aceton) $\delta = 17.93 (1C^{13}), 112.66 (1C^{1}), 112.71 (1C^{1}), 117.56 (1C^{3}), 120.06 (1C^{8}), 121.18 (1C^{4}), 121.26 (1C^{4}), 121.77 (1C^{5}), 123.00 (1C^{5}), 125 (1C^{9}) (1C^{11}), 127.24 (1C^{3}), 127.74 (1C^{2}), 139 (1C^{12}), 142 (1C^{6}), 144 (1C^{6}), 148 (1C^{10}), 149 (1C^{3}), 156 (1C^{7})$

Die Anwesenheit des elektronegativen Stickstoffs in der Azo-Gruppe verschiebt das C³-Atom nach tieferem Feld. Die Konjugation des Benzenrings mit dem Carbazolringsystem über die Azo-Gruppe hat nur einen geringen Effekt, wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von C⁴/C⁴ ($\Delta = 0.9$ ppm) und C²/C² ($\Delta = 0.5$ ppm) zeigt. Die Methyl-Gruppe im Nitrobenzenring ist deutlich entschirmt und damit zu geringeren δ -Werten verschoben (17.9 ppm). Am anderen Ende des Spektrums, bei tiefem Feld, erzeugt das Kohlenstoffatom C⁷ eine Resonanz bei 156 ppm. Dazwischen befinden sich die Signale der übrigen Kohlenstoffatome, die durch einen Vergleich mit den NMR-Spektren der Edukte zugeordnet werden können.

In dem in Abbildung 119 gezeigten UV/VIS-Spektrum der beiden Edukte und des säulenchromatographisch isolierten Produkts ist bei $\lambda = 419$ nm deutlich die (n $\rightarrow\pi^*$)-Absorption der Azo-Gruppe zu sehen [346]. Der (n $\rightarrow\pi^*$)-Übergang der Nitro-Gruppe bei $\lambda = 369$ nm, im Edukt noch deutlich zu sehen, verschwindet unter der breiten, das Spektrum dominierenden (N=N)-Absorption. Empfindlich reagieren die ($\pi\rightarrow\pi^*$)-Übergänge des Carbazols auf den Verlust der Vinyl-Gruppe. Sie sind ohne Feinstruktur und weniger intensiv, bedingt durch die relative Symmetrie der p-Orbitale bzw. der reduzierten (p $\rightarrow\pi$)-Übergangswahrscheinlichkeiten [347, 348].



Abb. 119: UV/VIS-Spektren der in einer 10mm-QS-Küvette in Ethanol gelösten Edukte 9-Vinylcarbazol (9-VC) und 2-Methyl-4-nitrophenylamin (MNA) sowie des Produkts Carbazolyl-3-azo(2'methyl-4'-nitrobenzen) (C-MNA)

Die breitbandigen Absorptionen sind typisch für Azo-Verbindungen des Carbazols. In gelöster Form erscheint der Chromophor dunkelrot, als Feststoff ist er hellrot, beinahe orange. In Tabelle 36 sind die beobachteten Wellenlängen den entsprechenden elektronischen Übergängen zugeordnet.

	$\begin{array}{l} \pi \rightarrow \sigma^{\star} \\ n \rightarrow \sigma^{\star} \end{array}$	$\begin{array}{c} \varphi_1 \rightarrow \varphi_2^{\star} \\ \varphi 2 \rightarrow \varphi_2^{\star} \end{array}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$	$\varphi_2 \to \pi^\star$	$\pi \rightarrow \pi^*$ E _{2g} \rightarrow E _{1u}	$N\to\pi^{\star}$
MNA	224.0		253.0±0.3			369.0±1.7
9-VC		231±1.1	—	292.0±1.3	338.5±0.53	
C-MNA		234.5±0.5	255.0±0.5	288.5±1.0	328.5±0.5	419.0±1.4

Tab. 36: Interpretation der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren (Bandenlagen in nm)

 $\mathsf{MNA}=2\text{-}\mathsf{Methyl}\text{-}4\text{-}\mathsf{nitrophenylamin}$

9-VC = 9-Vinylcarbazol

C-MNA = Produkt Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

Über DSC-Messungen am MPI für Polymerforschung in Mainz wurde der Schmelzpunkt zu $T_m = 206.9$ °C bestimmt. Das Raman-Spektrum der in THF gelösten bifunktionellen Verbindung ist im Experimentalteil abgebildet und interpretiert.

Es bleibt festzuhalten, daß die Synthese eines photoleitenden Azofarbstoffs als Edukt für Polymerisationen [349-352], Hydrosilylierungsreaktionen oder Mercaptosilan-Additionen [353, 354] nicht gelang, da die Vinyl-Gruppe als Ethin abgespalten wurde. Statt dessen entstand in sehr guten Ausbeuten ein Gemisch azo-derivatisierter Carbazole, die bei Verwendung von Carbazol an Stelle von N-vinyliertem Carbazol nicht zugänglich sind [355].

4.4.1.4 Photoisomerisierung

Zur Untersuchung der Photoleitfähigkeit und der NLO-Eigenschaften wurde die synthetisierte bifunktionelle Verbindung in die polymeren Matrices Polystyrol (PS) und Polyvinylcarbazol (PVK) eingebracht. Eine inerte Matrix wie PS erlaubt die direkte Untersuchung der Photoleitfähigkeit des Azofarbstoffs. Die Filme für Leitfähigkeitsmessungen wurden durch Gießen bzw. Schleudern aus THF-Lösungen hergestellt. Bereits bei Massenverhältnissen von 90:10 wurde für das System PS/Azofarbstoff ein deutliches Auskristallisieren des Chromophors beobachtet (s. Abb. 120). An diesem System waren

daher keine Experimente zur photophysikalischen Charakterisierung der bifunktionellen Verbindung möglich.



Abb. 120: Lichtmikroskopische Aufnahme des auskristallisierten bifunktionellen Azofarbstoffs Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'nitrobenzen), der zu 10 Massen-% physikalisch in eine PS-Matrix eingearbeitet wurde

Um die Verträglichkeit des Guest/Host-Systems zu erhöhen, wurde als polymere Matrix das strukturell verwandte PVK gewählt. Die Carbazol-Gruppe im Polymer und im Chromophor sollten eine bessere Mischbarkeit der Komponenten erlauben. Aus einem Gemisch mit 50 Massen-% Chromophor wurden im Schmelzverfahren Filme mit einer Dicke von 50 µm gepreßt. Die Qualität dieser Proben war wesent-lich besser als die des PS-Systems, jedoch wurden unter dem Lichtmikroskop auch hier Kristallite des Azofarbstoffs gefunden. Beim Bestrahlen der Probe mit polarisiertem Licht ermöglicht die trans-cis-lsomerisierung der Azo-Gruppe das Einschreiben von Bereichen unterschiedlicher Transmission (s. Abb. 121).



Abb. 121: Photoinduzierte Doppelbrechung an einem PVK-Polymerfilm, in den 10 Massen-% der bifunktionellen Verbindung Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'nitrobenzen) eingebettet wurden

Nach mehr als 50 Stunden Lagerung konnten die eingeschriebenen Muster immer noch beobachtet werden. D.h. die eingeschriebene Doppelbrechung bleibt unter Lichtausschluß stabil. Bei einer Belichtung mit unpolarisiertem Weißlicht wird das eingeschriebene Muster vollständig gelöscht.

Mehrere Schreib-Lese-Lösch-Zyklen konnten reproduzierbar durchgeführt werden. Da es während dieser Schreib-Lese-Vorgänge nicht zu einem Farbumschlag des Polymers kam, sind die Zyklen häufig wiederholbar, zumindest nach den bisher vorliegenden experimentellen Daten. Die Einschreibenergie ist hinreichend gering und bewegt sich in einem Wellenlängenbereich in dem preisgünstige Diodenlaser erhältlich sind.

System	Beleuchtu	ngs-	Enorgio	AT/AT	
System	intensität dauer		Lifergie	$\Delta 1/\Delta 1_{\infty}$	
DR1 in PMMA	28 mW/cm ²	10 s	280 mJ	90 %	[356]
Polyglutamat	0.2 mW/cm ²	15 min	180 mJ	30 %	[3]
Polyglutamat	4 mW/cm ²	> 8 min	2 J/cm ²	100 %	[357]
Copolymere	200 mW/cm ²	20 s	4 J/cm ²	90 %	[358]
Copolymere	160 mW/cm ²	5 s	0.8 J/cm ²	90 %	[359]
C-MNA/PS	145 mW/cm ²	≥2 min	170 J/cm ²	> 90 %	Diese Arbeit

Tab. 37: Physikalische Leistungsdaten photoadressierbarer Polymersysteme

 $\Delta T/\Delta T_{\infty}$ = Maximale Transmissionsänderung im photostationären Gleichgewicht

Ein Nachteil des bislang verwendeten Polystyrols liegt wie erwähnt darin, daß die bifunktionelle Verbindung relativ inhomogen im Polymerfilm dispergiert werden kann. Durch den Einsatz anderer Host-Polymere könnte die Verteilung der Azoverbindung wesentlich gleichmäßiger werden, was sowohl zu deutlich höheren Doppelbrechungswerten als auch zu wesentlich schnelleren Einschreibgeschwindigkeiten führen sollte.

Es konnte gezeigt werden, daß die neue Verbindung prinzipiell zur bildmäßigen Informationsspeicherung geeignet ist. Es ist möglich, Bilder (sog. Doppelbrechungsbilder) mit niedriger Einschreibenergie, hoher Geschwindigkeit und guter Auflösung einzuschreiben. Die eingeschriebenen "Informationen" sind unter Ausschluß von Tageslicht thermisch weitgehend stabil.

4.4.2 Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol]

4.4.2.1 Azokupplung mit Polymeren

Zum erstenmal wurde von Katz et al. an einem Copolymer aus MMA und Methacrylsäure-2(N-ethyl-N-phenyl)aminoethylester eine polymeranaloge Azo-Kupplung in essigsaurem Milieu erfolgreich durchgeführt [360]. Das gleiche Präpolymer wurde von Amano et al. benutzt, um über eine propionbzw. essigsaure Azo-Kupplung ein optisch nichtlineares Polymer herzustellen (s. Abb. 122, [361]).



Abb. 122: Syntheseschemata polymeranaloger Azo-Kupplungen

Die einfachste Methode zur Kombination photoleitender Polymere mit optisch nichtlinearen Chromophoren ist die physikalische Einlagerung des Farbstoffs in der Matrix. Die Hauptprobleme bei den Polymer-Farbstoff-Kombinationen auf einer Wirt-Gast-Basis liegen in der Stabilität des optischen Effekts, der Chromophorkonzentration und der Phasenseparation. Um diese Nachteile zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals versucht, an einen bereits polymeren Photoleiter einen optisch nichtlinearen Chromophor kovalent anzubinden. Eine polymeranaloge Azo-Kupplung erlaubt simultan die Einführung verschiedener NLO-Chromophore in bereits bestehende polymere Systeme sowie die Vergrößerung der Konjugationslänge des Chromophors, welche das Dipolmoment und damit letztlich die Orientierung im \vec{E} -Feld beeinflußt. Jedoch ist die Zahl der in stark saurem Milieu unzersetzt löslichen Polymere sehr begrenzt. Bisher ist das Copolymer in Abbildung 122 das einzige über eine Azo-Kupplung postfunktionalisierte und bezüglich seiner NLO-Eigenschaften untersuchte Polymer.

4.4.2.2 Synthese über eine Azo-Kupplung

Durch die polymeranaloge Funktionalisierung des photoleitenden Polyvinylcarbazols zu einem gleichzeitig elektro-optisch aktiven Chromophor, entsteht in einem einzigen Syntheseschritt ein bifunktionelles Polymer. Da solche multifunktionellen Materialien mehrere funktionelle Gruppen in einem Molekül kombinieren, können Entmischungs-Probleme und die damit verbundenen, niedrigen Komposit-Stabilitäten gelöst werden. Des weiteren reduziert sich der Gewichtsanteil des Polymer-Rückgrates, welches kein spezifischen photorefraktiven Funktionen besitzt. Aufgrund dieser minimalistischen Kombination lassen sich wesentlich höhere Konzentrationen an löcherleitenden und optisch nicht-linearen Funktionen als in anderen vergleichbaren Materialien erzielen.

Das kommerziell erhältliche Poly(9-vinylcarbazol) PVK wurde in dem Zweiphasensystem Dichlormethan/Wasser unter salzsauren Bedingungen mit dem diazotierten p-Nitromethylanilin gekuppelt (s. Abb. 123).



Abb. 123: Synthese von Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol] im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/H₂O

Nach 24 h intensivem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz mit Natriumcarbonat neutralisiert und anschließend von Lösungsmittel vollständig befreit. Aus dem erhaltenen Feststoff wurde das dunkelrote Produkt mit Diethylether extrahiert; zurück bleibt als weißer und teilweise oranger Feststoff nicht oder nur wenig umgesetztes Polyvinylcarbazol. Das Azofarbstoff-haltige Polymer muß durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol/CHCl₃ (25:75 v/v) gereinigt werden.

4.4.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Für die Wahrnehmung einer Farbe durch das menschliche Auge sind sowohl die Lage als auch die Form der Absorptionsbande wichtig. Engere und schärfere Banden geben einen reineren und brillanteren Farbeindruck. Die Spektren der beiden Edukte Poly(9-vinylcarbazol) und 2-Methyl-4-nitroanilin sowie des Produkts Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol] sind in Abbildung 124 gezeigt. Der Farbeindruck des polymeren Azo-Chromophors PVAK ist durch die sehr breite Bande bei $\lambda = 375 - 575$ nm und einer schwächeren zweiten Band im Bereich von 275 – 275 nm geprägt. Das Spektrum des

niedermolekularen Diazotats wird dagegen von einer alleinstehenden engen Band im sichtbaren Spektrum, bei $\lambda_{max} = 373$ nm und mit einer Halbwertsbreite von 60 nm, charakterisiert. Deswegen ist die Farbe von MNA auch brillanter. Das dritte UV/Vis-Spektrum, das der Kupplungskomponente PVK, hat lediglich eine schwache Absorptionsbande und wird vom Auge als weiß wahrgenommen. Das in THF aufgenommene UV/Vis-Spektrum des Produkts weist zwar die charakteristischen Absorptionsbanden des Carbazols auf, jedoch sind diese im Mittel um $\Delta\lambda = 13$ nm zu größeren Wellenlängen verschoben.



Abb. 124: UV/Vis-Spektrum der Edukte Poly(9-vinylcarbazol) und 2-Methyl-4-nitroanilin sowie des Produkts Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol] (10 mm QS-Küvetten, in THF)

Durch die Azo-Kupplung treten die beiden π -Systeme des Nitroaromaten und des Carbazols in Konjugation. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der Edukte und des Produkts zeigt, daß aufgrund der mesomeren Effekte des erweiterten π -Systems die Aromatenbanden zu größeren Wellenlängen hin verschoben sind. In Tabelle 38 sind die beobachteten Wellenlängen zusammengefaßt.

Tab. 38: Identifizierung der Absorptionsbanden in den UV/Vis Spektren der Edukte und des Produkts (Bandenlagen in nm)

	$\begin{array}{l} \pi \rightarrow \sigma^{\star} \\ n \rightarrow \sigma^{\star} \end{array}$	$\begin{array}{c} \varphi_1 \rightarrow {\varphi_2}^{\star} \\ \varphi 2 \rightarrow {\varphi_2}^{\star} \end{array}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	$\varphi_2 \to \pi^\star$	$n \rightarrow \pi^*$ $E_{2g} \rightarrow E_{1u}$	$\pi ightarrow \pi^{*}$
MNA	223.5		253.5±0.3		373.0±0.5	
PVK	204.5	240.5±0.5		272.0±0.2		
PVAK		244 - 248	257.5±0.3	293.5±0.5	310.5±0.5	442.0±2.0

MNA = 2-Methyl-4-nitroanilin

PVK = Poly(9-vinylcarbazol)

PVAK = Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-carbazol]

Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden des Carbazols ist auf den elektronenziehenden Charakter des Azobenzen-Substituenten zurückzuführen. Deutlich ist auch der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang der Azo-Gruppe zu sehen. Dessen Lage bei der für Azofarbstoffe ungewöhnlich großen Wellenlänge von $\lambda_{max} = 442$ nm spiegelt den schwach ausgeprägten Donor-Akzeptor Charakter dieses π -Systems wider.

4.4.2.4 Gelpermeationschromatographische Charakterisierung

Durch die Kupplung des p-Nitromethylanilins zum Azofarbstoff erhöht sich die Molmasse einer polymeren Repetiereinheit von M_{PVK} = 193.2 g/mol auf M_{PVAK} = 356.4 g/mol. Da gemäß Definition bei

polymeranalogen Reaktionen der Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades \overline{X}_n konstant bleibt, kann aus der Zunahme des Zahlenmittels der Molmasse M_n der Funktionalisierungsgrad F ermittelt weden (s. Abb. 125).



Abb. 125: GPC-Chromatogramm inklusive Molmassenverteilung als Inset des Edukts Poly(9vinylcarbazol) (PVK) sowie des Produkts Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol] (PVAK)

Wie man anhand der Abbildung 125 sieht, nimmt das Zahlenmittel der Molmasse durch die Azo-Kupplung um $\Delta M_n = 13150$ g/mol zu. Die Substitution eines H-Atoms am Ringsystem des Polyvinylcarbazols durch ein Molekül diazotiertes p-Nitromethylanilin erhöht die Molmasse einer polymeren Repetiereinheit um M = 163.1 g/mol. Bei einer mittleren Polymerkettenlänge von P_n = 159, werden demnach $y = \frac{13150}{163.1} = 81$ Chromophore als Seitengruppe eingeführt Die gelpermeationschromatographische Analyse offenbart daher einen Substitutionsgrad von F = 51 %. Aufgrund des niedrigen Umsetzungsgrades wird die Molekulargewichtsverteilung nur leicht von PI = 2 auf PI = 2.3 verbreitert (s. Tab. 39).

Tab. 39: Zusammenfassung der GPC-Untersuchung an Poly(9-vinylcarbazol) und Poly[9-vinyl-3-azo(2'methyl-4'-nitrobenzen)carbazol]

	PVK	PVAK
	h=159	$\begin{array}{c} + + + + + + + + + + + + + + + + + + +$
M _w [g/mol]	60 988	99 319
M _n [g/mol]	30 718	43 868
$PI = \frac{M_w}{M_n}$	1.985	2.264
P _n	159	159
F [%]	0	51

Die Glasübergangstemperatur wird von $T_g = 200$ °C für das reine PVK auf $T_g = 127$ °C abgesenkt. Vermutlich wird einerseits durch die p-Nitromethylanilin-Gruppe als voluminöser Substituent die Kristallisationsneigung des Polymers reduziert und andererseits die nicht thermisch verlaufende Photoisomerisierung der Azobenzen-Gruppe als zusätzlicher Freiheitsgrad eingeführt. Es gibt Untersuchungen, die belegen, daß die cis-trans Isomerisierung bei Nitro-substituierten Azo-Verbindungen bei $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergängen über einen Rotationsmechansimus und bei $(n \rightarrow \pi^*)$ -Absorptionen über einen Inversionsmechanismus ablaufen [362-364].

Die Azo-Kupplung von diazotiertem p-Nitromethylanilin wurde dazu benutzt, in das Seitenkettenpolymer PVK eine permanent formanisotrope Seitengruppe mit hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit im \vec{E} -Feld, einzuführen.

4.4.3 Poly[methyl-, 9-propyl-4-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl–] siloxan

4.4.3.1 Synthese und Charakterisierung von 9-Allylcarbazol

Nachdem die Funktionalisierung des Carbazols mit 2-Chlorethanol relativ einfach und in hohen Ausbeuten gelang, lag es nahe, die Einführung einer Allyl-Gruppe für darauf aufbauende weitere Derivatisierungen über eine strukturanaloge Bromverbindung zu versuchen. Hierzu wurde der Feststoff Carbazol in einer stark basischen Dimethylformamid-Lösung vorgelegt und das ebenfalls mit DMF verdünnte Allylbromid langsam zugetropft. Durch die in der folgenden Abbildung 126 dargestellte Synthese, kann die polymerisierbare bzw. hydrosilylierbare Allyl-Funktion in fast quantitativer Ausbeute in Carbazol eingeführt werden.



Abb. 126: Synthese des 9-Allylcarbazols aus Allylbromid und Carbazol

Das in einer baseninduzierten nukleophilen Substitutionsreaktion in DMF aus Allylbromid und Carbazol hergestellte 9-Allylcarbazol wird durch die Zugabe von Wasser gefällt. Dabei wird gleichzeitig das wasserlösliche Nebenprodukt KBr und das überschüssig eingesetzte KOH vom ausgefallenen Produkt abgetrennt. Das zweifach in DMF aufgelöste und mit Wasser wieder gefällte farblose Produkt wurde FTIR-, FT-Raman- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Den Erfolg der Umsetzung kann man in den FTIR-Spektren des Produkts an dem Verschwinden der v(N-H)- bei 3419 cm⁻¹ und der v(C-Br)-Schwingung bei 690 cm⁻¹ erkennen (s. Abb. 127).



Abb. 127: Ausschnitte aus den FT-IR Spektren der beiden Edukte Carbazol und Allylbromid und des daraus hergestellten Produkts 9-Allylcarbazol

In Kapitel 6.3.6 des Experimental-Teils ist das komplette FT-IR-Spektrum mitsamt einer ausführlichen Interpretation abgebildet. Dort ist auch das gesamte FT-Raman-Spektrum sowie eine Zuordnung der aussagekräftigsten Banden dargestellt. Anhand der im Anti-Stokes Bereich deutlich separierten und intensiven Banden der Allyl-Funktion ist eine eindeutige Identifizierung der Zielverbindung 9-Allylcarbazol möglich.

Die Interpretation der Infrarot- und Raman-Spektren zur Charakterisierung des 9-Allylcarbazols wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigt (s. Abb. 128 und 129).



Abb. 128: ¹H-NMR-Spektrum von 9-Allylcarbazol (400 MHz, CDCl₃, Ref. TMS) $\delta = 4.76 \text{ (dd, 2H}^5\text{)}, 4.92 \text{ (d, H}^7\text{)}, 5.03 \text{ (d, H}^7\text{)}, 5.85 \text{ (m, H}^6\text{)}, 7.13 \text{ (dd, 2H}^2\text{)}, 7.25 \text{ (dt, 2H}^3\text{)}, 7.34 \text{ (dt, 2H}^4\text{)}, 8.00 \text{ (dd, 2H}^1\text{)}$

Die ¹H-Signale hoher Multiplizität (M > 5) haben naturgemäß sehr geringe Intensitäten, so daß nicht alle theoretisch zu erwartenden Multiplett-Linien zu erkennen sind. Für das Multiplett des vicinalen H⁶-Atoms bei δ = 5.85 pm werden mehr als acht Resonanzsignale erwartet, jedoch sind im ¹H-NMR-Spektrum lediglich 5 sichtbar. Die NMR-Signale der H¹- und H⁴-Protonen sind mit chemischen Verschiebungen von δ = 7.1 und 8.0 ppm eindeutig separiert. Die Tieffeldlage für H¹ ist nicht durch eine geringe Elektronendichte von C¹ bedingt, sondern durch den Ringstromeffekt und die sterische Wechselwirkung mit den H⁵-Kernen [365]. Vergleicht man das Spektrum des 9-Allylcarbazols mit dem des Carbazols, so fällt der geringe Einfluß des Substituenten am Heteroatom auf. Die chemischen Verschiebungen in den Ringpositionen H¹ bis H⁴ werden von der Allyl-Gruppe lediglich um δ = 0.3-0.9 ppm beeinflußt.



Abb. 129: ¹³C-NMR-Spektrum von 9-Allylcarbazol (100 MHz, CDCl₃, Ref. TMS) $\delta = 46.95 \text{ (q, C}^7\text{)}$, 110.50 (d, 2C¹), 118.47 (d, 2C³), 120.76 (d, 2C⁴), 121.74 (q, C⁹), 124.81 (s, 2C⁵), 127.73 (d, 2C²), 134.04 (m, C⁸), 142.65 (s, 2C⁶) δ [ppm]

Die Interpretation der FTIR- und Raman-Spektren und die Daten der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie belegen, daß durch die Umsetzung von Carbazol mit Allylbromid das Carbazol mit der gegenüber Hydrosilylierungen reaktiven Allyl-Gruppe funktionalisiert werden kann. Damit konnte die für Hydrosilylierungen bestens geeignete Allyl-Funktion in das Carbazol eingeführt werden.

4.4.3.2 Der Hydrosilylierungskatalysator Cp₂PtCl₂

Für die Hydrosilylierung einer Allylverbindung mit einem H-Siloxan stehen prinzipiell zwei verschiedene Katalysatoren zur Auswahl. Der käufliche Karstedt-Katalysator ist zwar katalytisch aktiver und hinsichtlich cis-trans Isomerisierungen selektiver, jedoch neigt er beim Kontakt mit Luftsauerstoff eher zur Bildung von elementarem Platin. Dagegen ist bei Verwendung des Cp₂PtCl₂-Katalysators die Bildung eines schwarzen und nur schwer aus dem Produkt entfernbaren Pt(0)-Niederschlags verzögert.



Eine Lösung von Hexachloroplatinsäure und Dicyclopentadien in essigsaurem Wasser wird 24 Std. auf 70 °C erhitzt. Nach dem Chromatographieren über Kieselgel und Umkristallisieren aus THF, erhält man das Produkt als farblose, ein bis zwei Zentimeter lange Nadeln [366].



Abb. 130: Syntheseschema von Dichloro-bis(cyclopentadienyl)platin(II)

4.4.3.3 Die Hydrosilylierung

Mit dem Begriff polymeranaloge Reaktion werden Umsetzungen bezeichnet, bei denen die funktionellen Gruppen eines Polymers modifiziert werden. Solche Reaktionen gelten aus Sicht der industriellen Praxis als sehr schwierig, aufgrund der hohen Viskositäten von Polymerlösungen und der Veränderung der Löslichkeit des Polymers bei der Umwandlung der funktionellen Gruppen. Aufgrund dieser Schwierigkeiten bei der Industrialisierung polymeranaloger Reaktionen, werden diese in der Regel nicht benutzt, um in einem Polymer lediglich funktionelle Gruppen ineinander überzuführen. Diese Technik wird jedoch zur Quervernetzung von Polyacrylamiden und Polyacrylsäuren verwendet [367]. Einige Polymere werden erst durch polymeranaloge Reaktionen mit Substituenten zu industriell nützlichen Polymeren transformiert. Diese Reaktionen pro Repetiereinheit sind chemisch identisch mit ihren niedermolekularen Analogon. Sie unterscheiden sich jedoch in der Wirkung von Nebenreaktionen, die im Gegensatz zu den in der niedermolekularen Chemie nicht zu entfernbaren Nebenprodukten führen, sondern zu "falschen" Strukturen in der Polymerkette. In den meisten Fällen vermindern solche

Strukturen die gewünschten Polymereigenchaften. Polymer-Umwandlungen, die zu Nebenreaktionen neigen müssen deshalb unter allen Umständen vermieden werden. Dies ist ein wesentlicher Grund, weshalb insgesamt nur fünf Arten von polymeranalogen Reaktionen kommerziell genutzt werden: die Veresterung, Umesterung, Verseifung, Chlorierung, Sulfochlorierung, Hydrierung und Cyclisierung.

In den folgenden Kapiteln werden zwei, hintereinander ausgeführte polymeranaloge Reaktionen an einem Polysiloxan beschrieben, die zur Funktionalisierung mit dem photoleitenden Carbazol und mit einem optisch nichtlinearen Chromophor führen.

Über eine Hydrosilylierung kann mit Hilfe des Katalysators Bis(cyclopentadienyl)platin(II)dichlorid unter Schutzgas aus Poly(CH₃-, H-)siloxan und 9-Allylcarbazol ein potentiell photoleitendes Polysiloxan hergestellt werden (s. Abb. 131).



Abb. 131: Syntheseschema von Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan

Der Reaktionsfortschritt kann im FT-Raman-Spektrum anhand der kontinuierlichen Abnahme der v(Si-H) bei 2170 cm⁻¹ und v(C=C)_{allyl.} bei 1628 cm⁻¹ beobachtet und über deren Integration quantitativ erfaßt werden (s. Abb. 132).



Abb. 132: Kinetik der Hydrosilylierung von Poly(CH₃-, H-)siloxan mit 9-Allylcarbazol

Eine lineare Proportionalität mit dem Bestimmtheitsmaß R² = 83 % ergibt sich durch die logarithmische Auftragung der Peakfläche gegen die Zeit (s. Inset der Abb. 133). Als Reaktion erster Ordnung wird die Geschwindigkeitskonstante der Platin-katalysierten Hydrosilylierung ramanspektroskopisch zu k_{ges} = 0.22 ± 0.03 h⁻¹ bzw. in reziproker Dimension zu k'_{ges} = 4.6 ± 0.6 h bestimmt [368]. Somit kann die Kinetik der Hydrosilylierung des H-Siloxans ramanspektroskopisch nachgewiesen und in Übereinstimmung mit der Literatur ein trimolekularer Reaktionsmechanismus formuliert werden [369-373].



Abb. 133: Reaktionsmechanismus der Platin-katalysierten Hydrosilylierung

Das vollständige Verschwinden der (Si-H)-Schwingung bei 2170 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum und des (Si-H)-Signals bei 4.7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum markieren das Ende der Reaktion. Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie kann auch die Frage beantwortet werden, ob die hier durchgeführte Reaktion nach Markownikoff oder nach anti-Markownikoff verläuft (s. Abb. 134). Das Fehlen eines Triplett-Signals einer weiteren aliphatischen CH₃-Gruppe bei $\delta \approx 0.5$ -1.5 ppm weist auf die bevorzugte Bildung des terminalen Addukts hin. Es bildet sich nur das α -Isomer, die Hydrosilylierung von Allylcarbazol verläuft folglich regiospezifisch.

$$\begin{split} \delta \text{ (ppm)} &= -0.35 \text{ (s, } 3\text{H}^8\text{), } 0.23 \text{ (t, } 2\text{H}^7\text{),} \\ &\quad 1.60 \text{ (m, } 2\text{H}^6\text{), } 4.05 \text{ (t, } 2\text{H}^5\text{),} \\ &\quad 7.20 \text{ (t, } 2\text{H}^2\text{), } 7.55 \text{ (d, } 2\text{H}^1\text{),} \\ &\quad 7.55 \text{ (t, } 2\text{H}^3\text{), } 8.10 \text{ (d, } 2\text{H}^4\text{)} \end{split}$$



Abb. 134: ¹H-NMR-Daten von Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan (400 MHz, d₆-THF, Ref. TMS)

Polymereigenschaften, wie Polymerisationsgrad, Molekulargewichtsmittelwerte und -verteilungen dieser polymeranalogen Reaktion sind mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie sehr gut bestimmbar (s. Abb. 135). Durch die Addition des 9-Allylcarbazols verschiebt sich das Maximum und verbreitert sich die Verteilung der Molmassen des Polymers. Und im Gegensatz zum Edukt hat das Produkt der Hydrosilylierung eine bimodale Verteilung.



Abb. 135: Elugramme des in THF gelösten Edukts Poly(CH₃-, H-)siloxan (NH00533[®] von Wacker) sowie des Produkts Poly(methyl-, N-propylcarbazolyl-)siloxan

Bei polymeranalogen Reaktionen werden funktionelle Gruppen entlang der Polymerkette mit einem niedermolekularen Agens unter Erhalt des Polymerisationsgrades umgesetzt. Durch den Einbau von Carbazol wird also die Kettenlänge des Polysiloxans nicht verändert. Jedoch kann sich die Verteilung ändern. Die bimodale Verteilung der Molmassen zeigt, daß bei der Einführung des Carbazols Polysiloxanketten bestimmter Länge bevorzugt werden. Aufgrund der Tatsache, daß Polymere mit längeren Ketten zuerst eluiert werden und die Zusammensetzung des Produkts im Gegensatz zum Edukt bimodal verteilt ist, addiert sich Allylcarbazol überproportional häufig an Ketten mit hohem Polymerisationsgrad. Vermutlich ist aufgrund der Bildung von CT-Komplexen zwischen benachbarten Carbazol-Einheiten die Addition über alle Polymerketten hinweg statistisch verteilt. Ob sich die Addition des Allylcarbazols zunächst über alle Polymerketten gleichmäßig verteilt und sich die beobachtete ungleichmäßige Verteilung erst während des Reaktionsablaufs ergibt, oder ob sich eine zu Beginn der

Reaktion einseitige Verteilung zu längeren Ketten hin mit Fortschreiten der Reaktion nivelliert, könnte eine Untersuchung der Reaktionskinetik aufklären.

Legt man der polymeranalogen Hydrosilylierung die Markoff-Statistik Nullter Ordnung zugrunde, so resultiert ein unechtes Copolymer vom Bernoulli-Typ [374]. Mit diesen Prämissen ergeben sich für die Auswertung der Elugramme die in Tabelle 40 zusammengefaßten Resultate.

	im Peakmaximum	über Peakbreite
Polymerisationsgrad	$P_{p} = 178 \pm 2$	$P_n = 53 \pm 3$
Molekulargewichtsmittelwerte [g/mol]	$M_{p} = 18061$	$M_w = 12680$ $M_n = 6809$
Polymolekularität	PI =	PI = 2
Zusammensetzungsverteilung	$x = 57 \pm 1$ $y = 121 \pm 1$	$x = 25 \pm 2$ $y = 28 \pm 5$
Umsetzungsgrad [%]	p = 32 ± 1	$p = 49 \pm 10$
DSC Glastemperatur	$T_g = 60 \text{ °C}$	T _g =

Tab. 40: GPC-Daten zur Charakterisierung des Polymers Poly(methyl-, N-propylcarbazloyl-)siloxans

Vergleicht man die für verschiedene Signale berechneten Umsetzungsgrade, so fällt auf, daß die Addition der (Si-H)-Funktion an die allylische Doppelbindung in kürzeren Polymerketten bevorzugt erfolgt. Deutlich ist dies bei der Gegenüberstellung der über die gesamte Polymerverteilung gemittelten und nur für das Peakmaximum berechneten Umsetzungsgrade in obiger Tabelle 40 zu sehen. Dieser Zusammenhang zwischen der Länge der Polymerkette (definiert als Polymerisationsgrad P_n) und der Anzahl der Carbazol-haltigen Repetiereinheiten (definiert als Umsetzungsgrade p), kann über die segmentweise Auswertung der Gelpermeationselugramme quantitativ beschrieben werden und ist in Abbildung 136 dargestellt.



Abb. 136: Umsetzungsgrad der Hydrosilylierung in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Für die deutlich besseren Umsätze bei kürzeren Polymerketten sind vermutlich sterische und konformative Faktoren verantwortlich. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer sowie zwischen den Polymerketten untereinander, ändern sich Segmentpositionen, Besetzungsdichte der Mikrokonformationen, Kettenendenabstände, und so weiter. Im Modell des Kuhn'schen Ersatzknäuels hat dieses komplexe Verhalten von Makromolekülen in Lösung eine theoretische Beschreibung gefunden.

4.4.3.4 Untersuchung der Photoleitung

Die Photoleitfähigkeit wurde wiederum mit Hilfe der Time-Of-Flight (TOF) Technik beobachtet [375]. Eine Technik mit der in einem einzigen Experiment, Polarität, Dichte, und Beweglichkeit von Ladungsträger bestimmt werden kann. Dabei werden Lichtpulse im Nanosekundenbereich verwendet. Diese erzeugen eine dünne Schicht von Elektronen-Loch Paare im Material, die sich entlang eines angelegten elektrischen Feldes zur Al-Kathode bzw. ITO-Anode bewegen. Und wenn es die Lebensdauer der Ladungsträgerpakete zuläßt, werden diese die gegenüberliegende Elektrode in der Laufzeit t_r reichen. Mit t_r können dann die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ berechnet werden. Man kann also Ladungsträgerpakete untersuchen, die sich ausgehend von einem TNF/Carbazol CT-Komplex durch das Polymer bewegen.

Die Zeitkonstante des äußeren Schaltkreises, das sogenannte RC-Glied, entscheidet ob ein Rechtecksignal oder dessen Integral beobachtet wird. Ein rechteckiger Puls wird nur für Halbleiter erwartet, in denen eine einzige Beweglichkeit oder eine mittlere Geschwindigkeit pro Einheitsfeld die Driftbewegung der Ladungsschicht definiert. Für ungeordnete Systeme ist die Analyse der experminentellen Signale des Ladungsträgertransports komplexer. Abbildung 137 zeigt die für Polysiloxane mit anhängenden Carbazol-Einheiten typische Zeitabhängigkeit des Photostroms I. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung von $log_{10}(I)$ gegen $log_{10}(t)$ kann durch Anlegen zweier Tangenten die für dispersiven Ladungstransport charakteristische Transitzeit t_r bestimmt werden [376].



Abb. 137: Photostrom in mit Trinitrofluoren (TNF) dotiertem Poly(methyl-, N-propylcarbazolyl-)siloxan bei zwei unterschiedlichen Feldstärken E

Bei Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit von mit Trinitrofluoren dotiertem Poly(vinyl-9-carbazolyl)s wurde von Gill folgende Feld- und Temperaturabhängigkeit der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit gefunden [377].

In dieser Gleichung ist der Faktor μ_0 materialspezifisch und hängt nur von der Konzentration photoleitender Einheiten ab. Der Koeffizient β ist für ein gegebenes Modell des Ladungstransports, hier wegen des eindimensionalen dispersiven Photostroms nach Pool-Frenkel [378], konstant. Durch ein angelegtes äußeres E-Feld verringert sich mit zunehmender Feldstärke die Energiebarriere für die Freisetzung der in Fallenzuständen gefangenen Ladungsträger, so wie es vom Pool-Frenkel Formalismus beschrieben wird [379]. Die Einbeziehung der Meßtemperatur T berücksichtigt, daß der Abfluß von Ladungen aus Fallenzuständen auch thermisch unterstützt ist.

Über die Einstein-Beziehung ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit dem Diffusionskoeffizienten D verknüpft [380] und daraus abgeleitet auch die Transitzeit der Ladungspakete t_r mit der korrespondierenden Beweglichkeit μ [381]. Damit kann aus der Bestimmung der Transitzeiten bei verschiedenen Feldstärken die Beweglichkeit der Ladungen im Material bererechnet werden.

$$\mu = \frac{e}{k_{B} \cdot T} \cdot D$$

$$\mu_{eff} = \frac{d^{2}}{t_{\tau} \cdot U} = \frac{d}{t_{\tau} \cdot E}$$

$$D \quad Diffusionskoeffizient$$

$$t_{\tau} \quad Transitzeit$$

$$d \quad Schichtdicke$$

Eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit bedeutet somit eine schnellere Diffusion bzw. kürzere Transitzeit der Ladungsträger. In nachfolgender Abbildung 138 ist die nach obiger Gleichung ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit logarithmisch gegen die Wurzel aus der Feldstärke sowie als Inset μ_{eff} gegen E aufgetragen.



Abb. 138: Abhängigkeit der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit vom angelegten E-Feld sowie die nach der Gleichung von Gill berechneten Parameter für TNF dotiertes Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan

Der experimentell bestimmte Pool-Frenkel Faktor ist um den Faktor 3 kleiner als der theoretisch erwartete β -Wert [eV·V^{-1/2} cm^{-1/2}].

$$\begin{array}{l} \beta_{th.} = \displaystyle \frac{e^3}{\sqrt{\pi \cdot e_0 \cdot e}} \\ \beta_{th.} = 0.45 \\ \beta_{exp} = 0.15 \end{array} \end{array} \begin{array}{l} e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \, \text{C} \\ e = 2.85 \\ \epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-15} \, \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \, \text{cm}^{-1} \end{array} \begin{array}{l} elektrische Feldkonstante \end{array}$$

Diese Diskrepanz zwischen gemessenen und theoretisch erwarteten Pool-Frenkel Faktoren β wird in organischen Photoleitern häufig beobachtet und als E-Feld-bedingtes Tunneln von Polaronen interpretiert [383]. Wie ein Vergleich verschiedener Carbazol-haltiger Polymere zeigt, unterscheiden sich die Aktivierungsenergien nur unwesentlich. In der folgenden Tabelle 41 sind die Ergebnisse der Untersuchungen an der Verbindung PCSi, die zum ersten mal über eine polymeranloge Hydrosilylierung

hergestellt wurde, den Literaturwerten von PVK, welches dagegen konventionell über eine radikalische Polymerisation erhalten wird, und der niedremolekularen Modellverbindung NPC gegenübergestellt.

	NPC	PVK	PCSi
Aktivierungsenergie Δ [eV]	0.56	0.60	0.59
Ladungsträgerbeweglichkeit $log_{10}(\mu_{eff})$	- 7.1	- 6.8	- 5.9
Quanteneffizienz Q [%]	0.32	3.2	1.7

Tab. 41: Vergleich photoelektrischer Daten aus TOF-Messungen (E = $3 \cdot 10^5$ V/cm, T = 293 K)

NPC = **N**-**P**ropyl**c**arbazol (Modellverbindung) [384, 385]

PVK = **P**oly(N-**v**inyl**c**arbazol) [386]

PCSi = Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan (s. Kap. 4.3.3.3)

Die Aktivierungsenergie Δ ist unabhängig von der Art des Polymeren. Dies könnte bedeuten, daß die Aktivierungsenergie für den Abfluß der in Fallenzuständen gefangenen Ladungsträger ausschließlich eine Eigenschaft der Carbazol-Gruppe ist und nur unwesentlich von der Struktur des Polymerrückgrats beeinflußt wird.

Die niedrigere Beweglichkeit µ der Ladungen in monomeren gegenüber polymeren Materialien wird in der Literatur auf die Tatsache zurückgeführt, daß kristallin fixierte Gruppen gegenüber physikalisch dispergierten photoleitenden Verbindungen weniger Freiheitsgrade besitzen [387]. Dieser Argumentation folgend, kann man vermuten, daß in Polysiloxanen wie PCSi ein sehr flexibles Polymerrückgrat den PL-aktiven Carbazol-Einheiten mehr Bewegungsfreiheit ermöglicht als das rigide Polymer PVK. Für die Unterschiede in den Quanteneffizienzen Q konnte in der Literatur keine Erklärung gefunden werden, vermutlich weil diese Unterschiede noch nicht verstanden sind und weiterer Untersuchungen bedürfen.

Die Übertragung von Ladungsträgern tritt ziemlich leicht in Metallen und Halbmetallen auf, weil die Atome dort dicht gepackt sind. Entlang der Polymerhauptkette sind die Carbazol-Seitengruppen ebenfalls dicht gepackt und wegen intermolekularer (π – π)-Wechselwirkungen der Benzenringe vermutlich sogar partiell gestapelt, so daß ein räumlich begrenzter, zweidimensionaler Ladungstransport stattfinden kann. Lediglich van-der-Waals- und Dipol-Kräfte wirken zwischen den Polymerketten. Diese führen jedoch zu großen zwischenmolekularen Entfernungen und verhindern damit, daß Ladungen dreidimensional, über die einzelnen Polymerketten hinweg transportiert werden. Daraus resultiert eine niedrigere Leitfähigkeit, die allerdings wesentlich gesteigert werden kann, wenn das Polymer mit Substanzen wie I₂, AsF₅, BF₃, etc. dotiert oder eine bestimmte molekulare Orientierung durch das Verstrecken des Polymers erreicht wird. Zum Beispiel erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit von trans-Polyacetylen durch Dotieren mit AsF₅ von $\sigma = 10^{-9}$ auf 1200 S·cm⁻¹ und kann durch rein mechanisches Verstrecken von $\sigma = 2500$ S·cm⁻¹ auf bis zu 10⁵ S·cm⁻¹ gesteigert werden [388].

4.4.3.5 Die Azo-Kupplung an Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan

Das Ziel bei der Änderung von oxidischen Netzwerken mit organischen Gruppen ist es, neue Eigenschaften hinzuzufügen, ohne die existierenden positiven Eigenschaften, wie gute thermische Isolierung, optische Transparenz und große innere Oberfläche, zu vermindern. Zum Beispiel können die hydrophoben und elastischen Eigenschaften von Silikaten durch den Einbau organischer Gruppen deutlich verbessert werden, oder neue Anwendungen können sich durch die Integration von funktionellen organischen Gruppen, zum Beispiel als Katalysatoren oder Sensoren, ergeben [389-391]. Allerdings sind die Möglichkeiten polymeranaloger Dotierungen oder Modifikationen von anorganischen Netzwerken stark beschränkt. Deshalb wird auch im Allgemeinen die Integration von organischen Verbindungen in das anorganische Netzwerk bereits während des Sol-Gel-Prozesses versucht. Bei der hier vorgestellten polymeranalogen Diazotierung eines Carbazol-haltigen Polysiloxan handelt es sich um eines der seltenen Beispiele einer gelungenen Postfunktionalisierung des oxdischen Netzwerks.

Aus Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan und 2-Methyl-4-nitroanilin kann in einem intensiv gerührten Zweiphasenansatz, unter Zuhilfenahme des Phasentransferkatalysators Natriumdodecylbenzensulfonat (NaDBS), ein im Hinblick auf Photorefraktivität vollfunktionalisiertes Polysiloxan hergestellt werden (s. Abb. 139). Damit trägt fast jede Repetiereinheit des Polysiloxans sowohl eine Komponente für den Ladungstransport als auch für die optische Nichtlinearität zweiter Ordnung.



Abb. 139: Syntheseschema des Poly[methyl-, 9-propyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl-] siloxans

Im Gegensatz zu den FT-Raman und FT-IR Spektren, in denen die Zuordnung der (N=N)-Bindung mit ν (N=N) \approx 1400 \pm 10 cm⁻¹ unsicher ist, kann in den UV/Vis-Spektren die Azo-Gruppe anhand des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs bei $\lambda_{max} = 420 \pm 2$ nm (Ethanol) bzw. $\lambda_{max} = 411.8 \pm 0.9$ nm (THF) eindeutig belegt werden (s. Abb. 140).



Abb. 140: UV/Vis-Spektrum des Produkts Poly[methyl-, 9-propyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl-]siloxan sowie (als Inset) der Edukte 2-Methyl-4-nitroanilin und Poly(CH₃-, H-) siloxan (10 mm QS-Küvetten, Ethanol)

Durch die Azo-Kupplung des Elektronendonors Carbazol mit dem Elektronenakzeptor Nitrobenzen treten die beiden π -Systeme in Konjugation. In diesem Fall sind mesomere Effekte besonders stark ausgeprägt, und die ($\phi \rightarrow \phi^*$)-Absorptionsbanden der Carbazolringe erfahren eine starke bathochrome Verschiebung um $\Delta \lambda = 7$ nm. Beim Vergleich mit anderen Azofarbstoff-Derivaten des Carbazols erkennt man, daß das Absorptionsmaximum stark verbreitert und zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist. Dies weist darauf hin, daß der Chromophor von polaren Gruppen in seiner Umgebung beeinflußt wird. Durch die polaren (Si-O)-Gruppen im Copolymer wird der π^* -Zustand des Chromophors energetisch abgesenkt und der Farbstoff absorbiert bei größeren Wellenlängen.

Die regiospezifische Kupplung am C³-Atom des Carbazolrings belegen die chemischen Verschiebungen sowie die Aufspaltungsmuster der beiden vicinalen Wasserstoffatome H² und H⁴ (s. Abb. 141). Für das H⁴-Proton wird lediglich ein Singulett, jedoch für das H⁴-Atom ein Dublett gefunden; im Gegensatz zum H²-Proton mit einem Triplett im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das H²-Atom nur ein Dublett. Die Resonanzsignale der aromatischen Protonen H¹ bisH⁴ sowie der aliphatischen Protonen H⁵ bis H⁷ sind gegenüber dem Monomeren nur wenige ppm tieffeldverschoben. Damit hat die polymeranaloge Hydrosilylierung nur einen geringen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen.

$$\begin{split} \delta \text{ (ppm)} &= -0.4 \text{ (s, } 3\text{H}^8\text{); } 0.3 \text{ (t, } 2\text{H}^7\text{);} \\ &1.6 \text{ (m, } 2\text{H}^6\text{); } 2.8 \text{ (s, } 3\text{H}^{12}\text{);} \\ &4.1 \text{ (t, } 2\text{H}^5\text{); } 7.2 \text{ (t, } 1\text{H}^2\text{);} \\ &7.4 \text{ (t, } 1\text{H}^3\text{); } 7.5 \text{ (d, } 1\text{H}^1\text{);} \\ &7.6 \text{ (d, } 1\text{H}^3\text{); } 7.7 \text{ (d, } 1\text{H}^9\text{);} \\ &7.8 \text{ (d, } 1\text{H}^2\text{); } 8.1 \text{ (d, } 1\text{H}^4\text{);} \\ &8.2 \text{ (s, } 1\text{H}^1\text{); } 8.3 \text{ (d, } 1\text{H}^{10}\text{);} \\ &8.8 \text{ (s, } 1\text{H}^4\text{);} \end{split}$$



Abb. 141: ¹H-NMR-Daten von Poly[methyl-, N-propyl-4-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl-] siloxan (400 MHz, d₆-THF, Ref. TMS)

Bei der polymeranalogen Hydrosilylierung werden naturgemäß nicht alle zur Verfügung stehenden reaktiven (Si-H)-Gruppen umgesetzt und das entstandene Produkt kann damit auch als Copolymerisat aufgefaßt werden. D.h. das Produkt könnte ebenso über die Cokondensation z. B. von 9-Propyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazolyl-methyldimethoxysilan mit Methyldimethoxysilan und 9- Propyl-carbazolyl- ω -methyldimethoxysilan hergestellt worden sein. Aufgrund dieser Betrachtungsweise können die ursprünglich für die Beschreibung von Copolymeren entwickelten Untersuchungsmethoden auch auf das Produkt der polymeranalogen Hydrosilylierung angewandt werden. Die Ergebnisse dieser für Copolymere entwickelten Interpretationstechnik der Elugramme und ¹H-NMR-Spektren sowie die DSC-Messungen sind in der folgenden Tabelle 42 zusammengefaßt.

Tab. 42: Daten des in einer polymeranalogen Reaktion hergestellten Poly[methyl-, 9-propyl-3-azo(2'methyl-4'-nitrobenzen) carbazolyl-]siloxans

$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_{3} \\ F_{3i-O} \\ F_{3i-O} \\ H \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_{3} \\ F_{3i-O} \\ H \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_{3} \\ F_{3i-O} \\ F_{3i-O} \\ H \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_{3} \\ F_{3i-O} \\ F_$	GPC	$P_n = 53 \pm 3$ $M_w = 24510 \text{ g/mol}$ $M_n = 9830 \text{ g/mol}$ $PI = 2.5$ $x = 9 \pm 2$ $y = 28 \pm 5$ $z = 16 \pm 2$ $p = 36 \pm 8 \%$
N CH ₃ NO ₂	¹ H-NMR	$x = 8 \pm 3$ y = 28 ± 5 z = 17 ± 2 p = 32 ± 12 %
	DSC	T _g = 75 °C

Über die Verhältnisse der Integrale der Protonensignale H⁴ zu H⁴ und H² zu H² im ¹H-NMR-Spektrum können Umsetzungsgrad p und in Kombination mit den Daten der Gelpermeationschromatographie die Zusammensetzungsverteilung x, y, z bestimmt werden.

4.4.4 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

Gegenstand dieses Kapitels ist die Synthese und Charakterisierung eines amorphen Polymers, das sowohl Azobenzen- als auch Carbazol-Gruppen enthält und optische Nichtlinearität und Photoleitung in einer einzigen strukturellen Repetiereinheit vereint.

4.4.4.1 Die Azo-Kupplung

In der Literatur findet man lediglich eine einzige Veröffentlichung mit Azocarbazol in der Seitenkette eines polymeren Systems [392]. Vermutlich deshalb, weil Carbazol in wäßrigen Medien für die Kupplung mit diazotierten Aminen nicht reaktiv genug ist [393]. Allerdings wurde auch veröffentlicht, daß die Kupplung im Zweiphasen-System Wasser/Dichlormethan mit einem Phasentransferkatalysator wesentlich effizienter abläuft [394].

In Anlehnung an die Literatur konnte das Diazoniumsalz von 2-Methyl-4-nitroanilin mit dem Carbazol-Derivat 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol erfolgreich gekuppelt werden (s. Abb. 142, [395-397]). Als Phasentransferkatalysator diente dabei Natriumdodecylbenzensulfonat (NaDBS).



Abb. 142: Reaktionsschema der Azo-Kupplung von 2-Methyl-4-nitroanilin mit 2'-Hydroxyethyl-9carbazol im Zweipasen-System CH₂Cl₂/H₂0

Verantwortlich für die hohen Ausbeuten an diazotiertem Carbazol von 70 % und mehr sind im wesentlichen drei Faktoren:

- 1. Durch die Hydroxyethyl-Gruppe am Stickstoff ist die Nukleophilie von Carbazol in der C³-Position um ein Vielfaches erhöht.
- 2. Im Gegensatz zum Einphasen-System kann im Zweiphasen-System mit relativ wenig Lösungsmittel Carbazol während der mehrere Stunden dauerenden Umsetzung in Lösung gehalten werden. Damit ist die Reaktionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu den sonst üblichen stark verdünnten Kuppler-Lösungen erheblich höher.
- 3. Die im Vergleich zu anderen Aromaten trotz N-Derivatisierung niedrige Reaktivität des Carbazols macht es erforderlich, daß das Diazotat möglichst lange unzersetzt erhalten bleibt, d.h. keine N₂-Freisetzung erfolgt. Dies gelingt besser in salzsauren, rein wässrigen Phasen als in organischen Mischphasen.

Abhängig von den ursprünglichen Molverhältnissen der Edukte erhält man jedoch Produktgemische von Azocarbazolen mit unterschiedlicher Zahl gebundener Azogruppen (mono-, di-, trisubstituiert, etc.), wie durch GPC-Untersuchungen gezeigt werden konnte.

4.4.4.2 Gelpermeationschromatographische Charakterisierung

Werden Kupplungskomponente und Diazoniumsalz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt, so erhält man ein Produktgemisch unterschiedlich substituierter Azofarbstoffe. Das sterisch relativ anspruchslose 2-Methyl-4-nitroanilin zeigt bei der Kupplung mit aktivierten Carbazolderivaten eine geringe Regioselektivität. Und bedingt durch die hohe Funktionalität des Carbazolringsystems, das durch die Substitution mit einem aliphatischen Rest am Heteroatom hinreichend aktiviert wird, werden drei unterschiedlich häufig substituierte Azo-Produkte gebildet, die im Verhältnis 71 mol-% Mono- zu 21 mol-% Di- und 8 mol-% Trisubstitutionsprodukte stehen. In allen Fällen tritt ein elektrophiler Angriff vermutlich in ortho- und para-Stellung zum N-Atom ein. Bei einem Anteil von 24 mol-% Edukt, läuft die Umsetzung mit einer moderaten Ausbeute von 76 mol-% ab (s. Abb. 143).



Abb. 143: GPC-Elugramm und -Chromatogramm des Produktgemisches Hydroxyethylcarbazolylmono-, bis- und tris-azo(p-nitrobenzen)

Die sehr kleinen Signale im Viskositätsdetektor (DP), welche nach sehr langen Retensionszeiten beobachtet werden, stammen von Verunreinigungen in der Probe und Spuren von Wasser im Lösungsmittel. Diese Peaks treten bei Eichsubstanzen wie auch bei Proben gleichermaßen auf, verursachen jedoch kein Signal im Lichtstreu- und Refraktionsdetektor (RI). Bei einem Vergleich der differentiellen Elutionskurven in Abbildung 143 kann man nicht erkennen, daß sowohl die Signale des Refraktions- als auch des Viskositätsdetektors in ihrer Symmetrie nicht einheitlich sind. Deshalb ist in Abbildung 143 noch ein Inset mit den kumulativen und differentiellen Molekulargewichtsverteilungen dargestellt. Die stärkere Neigung der integralen Verteilungskurve mit steigendem Molekulargewicht zeigt eine größere Verteilungsbreite an. Außerdem besitzen diese eine Asymmetrie an der Seite größerer Molekulargewichte. Einen Überblick über die Verteilungsparameter gibt Tabelle 43. Alle Werte in der Tabelle sind Mittelwerte und einfache Standardabweichungen aus den jeweiligen Dreifachbestimmungen.

Tab. 43: Qualitative und quantitative Interpretation der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen des Produktgemisches Hydroxyethylcarbazolyl-mono-, bis- und tris-azo(pnitrobenzen)

	Edukt	Monoazo- Produkt	Diazo- Produkt	Triazo- Produkt
Berechnete Molmassen [g/mol]	211.3	374.4	537.5	700.7
gemessene Molmassen [g/mol]	211 ± 8	374 ± 6	538 ± 5	701 ± 6
Massenverteilung [Massen-%]	26 ± 4	44 ± 3	21 ± 1	9 ± 1
Häufigkeitsverteilung [mol-%]	34 ± 7	49 ± 4	12 ± 2	5 ± 1

Die Verteilung der Produkte unterliegt einer sog. bedingten Wahrscheinlichkeit [398], der Substitutionsreaktion wird ein Markoff-Mechanismus 0. Ordnung (auch Bernoulli-Mechanismus genannt) zugrundegelegt [399].

 $P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}$ | $p_A = p_B$ Komponente A: Kuppler Komponente B: Diazotat Durch Variation der molaren Verhältnisse der eingesetzten Komponenten Kuppler und Diazotat kann die Zusammensetzung des Produktgemisches in Richtung Monosubstitution verschoben werden (s. Abb. 144).



Abb. 144: Verhältnis von monosubstituiertem zu di - und trisubstituiertem Azocarbazol in Abhängigkeit von den molaren Ausgangsverhältnissen von Kuppler zu Diazotat und als Inset der Zusammenhang zwischen molarem Einsatzverhältnis der beiden Edukte und dem Anteil an substituiertem zu nicht umgesetztem 2-Hydroxyethyl-9-carbazol im Produktgemisch

Mit dem Zurückdrängen der Mehrfachsubstitution durch einen Überschuß an Kuppler, nimmt dieser einfachen Reaktionsstatistik folgend auch der Anteil an nicht umgesetztem Carbazol zu, welcher wiederum die Chromophordichte im System reduziert.

Unter der Annahme einer Bernoulli-Statistik der Reaktionswahrscheinlichkeiten und mit den Parametern der Gelpermeationschromatographie kann das Pareto-Optimum der Edukt-Verhältnisse berechnet werden, im Inset der Abbildung 144 als schwarzer Kurvenzug eingezeichnet, [400]. Das Maximum der schwarzen Kurve entspricht dem Verhältnis von Kuppler zu Diazotat, bei welchem im resultierenden Produktgemisch eine Pareto-optimale Verteilung von mono-, mehrfach- und unsubstituiertem Produkt vorliegt.

Deshalb wurde die Azo-Kupplung zwischen 2-Hydroxyethyl-9-carbazol (HEC) und 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) mit dem berechneten Pareto-optimalen molaren Verhältnis der beiden Edukte von 2.5:1 noch einmal durchgeführt und das Produktgemisch chromatographisch getrennt. In der folgenden Tabelle 44 sieht man die gute Übereinstimmung zwischen vorhergesagter und experimentell gefundener Produktzusammensetzung.

Verhältnis	Edukt	Produkte			
HEC : MNA	HEC	Monoazo	Diazo	Triazo	
Theorie					
1:1	31.5	44.5	24	4.0	
2:1	55.2	38.1	(5.7	
3 : 1	67.9	30.6	1.6		
Experiment					
1:1	34 ± 7	49 ± 4	12 ± 2	5 ± 1	
2.5 : 1	65 ± 4	32 ± 3	3 ± 1		

Tab. 44: Qualitative und quantitative Interpretation der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen des Produktgemisches Hydroxyethylcarbazolyl-mono-, bis- und tris-azo(pnitrobenzen) (Anteile in mol-%) Abschließend kann zur gelpermeationschromatographischen Untersuchung der Azo-Kupplung von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol (HEC) mit Methyl-4-nitroanilin (MNA) folgendes festgestellt werden:

- 1. Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie bestätigt die Annahme einer Bernoulli-Statistik der Reaktionswahrscheinlichkeiten.
- 2. Bei der Verwendung der Kupplungskomponente HEC im 2.5-fachen Überschuß wird ein Produktgemisch erhalten, welches nur noch zu 3 mol-% aus höher substituierten Azo-Verbindungen besteht.
- 3. Mit Hilfe der Säulenchromatographie können die mehrfach subtituierten Carbazol-Derivate einfach entfernt werden.

4.4.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Zielverbindung erfolgte zunächst durch schwingungs- und elektronenspektroskopische Methoden. In den FT-IR-Spektren kann das Auftauchen der für isolierte H-Atome kennzeichnenden (C–H)-*out-of-plane*-Deformationsschwingung bei 802 cm⁻¹ lediglich als Indiz für den Erfolg der Azo-Kupplung bewertet werden. Weil mit den FTIR-Spektren kein direkter Beweis für das Vorhandensein einer Azo-Gruppe geführt werden kann, wurden die FT-Raman-Spektren der einzelnen Syntheseschritte ausführlich interpretiert (s. Abb. 145).





Mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie konnte die (N=N)-Streckschwingung der Azo-Gruppe überhaupt nicht und mit Hilfe der FT-Raman-Spektroskopie nur sehr unsicher identifiziert werden. Jedoch konnte mit den in Abbildung 146 dargestellten UV/Vis-Spektren, anhand des für die rote Farbe des Produkts verantwortlichen (n $\rightarrow \pi^*$)-Übergangs bei $\lambda = 431$ nm, die erfolgreiche Durchführung der Azo-Kupplung eindeutig bewiesen werden. Dabei verhalten sich ($\pi \rightarrow \pi^*$)- und (n $\rightarrow \pi^*$)-Übergänge unterschiedlich, wenn Toluol durch Methanol oder THF als das Lösungsmittel ersetzt wird. Die Polarität des Lösungsmittels nimmt dabei deutlich zu, so daß die ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Bande um 7 nm bathochrom gegen Rot und der (n $\rightarrow \pi^*$)-Übergang 5 nm hypsochrom gegen Blau verschoben ist. Diese Verschiebung gibt nicht bloß einen Hinweis auf die Wirkung der Lösungsmittelpolarität, sondern auch auf die Struktur des Chromophors. Die gleichzeitige Änderung der Intensitäten wird mit hyperchromatisch (Intensitätszunahme) und hypochromatisch (Intensitätsverminderung) bezeichnet [401, 402].



Abb. 146: UV/Vis-Spektren der in THF gelösten Verbindungen Carbazol, 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol und 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen); (10 mm QS-Küvetten)

Durch die N-Substitution mit 2-Chlorethanol werden die beiden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge bei $\lambda = 336.5$ und 323.5 nm bathochrom um $\Delta \lambda = 5.2$ bzw. 6.4 nm verschoben. Von der anschließenden Azo-Kupplung wird nicht die Lage der Absorptionsbanden zwischen 220 und 350 nm, welche auf der Anregung konjugierter π -Elektronen beruhen, im wesentlichen verändert. Während die UV/Vis-Spektren des Carbazols eine relativ ausgeprägte Feinstruktur besitzen, zeigen dessen Azo-Derivate nur wenig strukturierte Spektren. Das Verschwinden der Feinstruktur geht auf die Torsionsschwingungen zurück, die beide Teile des Chromophors gegeneinander ausführen und die als τ (C-N_{azo}) in den FT-Raman-Spektren beobachtet werden [403, 404].

Im ¹H-NMR Spektrum sind nach der Azo-Kupplung zusätzliche Resonanzsignale der Protonen am Carbazolring sichtbar. Die chemische Verschiebung der H²- und H⁴-Protonen zu niedrigerem Feld ist sowohl eine Folge der Einführung des elektronenziehenden Nitrobenzens in der C³-Position als auch der Vergrößerung des konjugierten Systems (s. Abb. 147).

$$\begin{split} \delta(\text{ppm}) &= 2.68 \; (\text{s}, \; 3\text{H}^{10}), \; 3.57 \; (\text{q}, \; 1\text{H}^0); \; 3.90 \; (\text{t}, \\ & 2\text{H}^5), \; 4.33 \; (\text{t}, \; 2\text{H}^6), \; 7.12 \; (\text{t}, \; \text{H}^2); \; 7.21 \\ & (\text{d}, \; \text{H}^1); \; 7.34 \; (\text{d}, \; \text{H}^2); \; 7.39 \; (\text{t}, \; \text{H}^3), \; 7.58 \\ & (\text{d}, \; \text{H}^1), \; 7.95 \; (\text{d}, \; \text{H}^7); \; 7.98 \; (\text{d}, \; \text{H}^4); \; 8.01 \\ & (\text{s}, \; \text{H}^9); \; 8.05 \; (\text{d}, \; \text{H}^8), \; 8.55 \; (\text{s}, \; \text{H}^4) \end{split}$$



Abb. 147: ¹H-NMR-Daten von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) (400 MHz, CDCl₃, Ref. TMS)

Die Resonanzsignale der beiden α -Protonen H¹ ($\delta \approx 7.6$ ppm) und H⁴ ($\delta \approx 8.6$ ppm) sind eindeutig separiert. Die Hochfeldlage für das H⁴–Proton ist nicht durch eine geringe Elektronegativität von C⁴ bedingt, sondern durch den Ringstromeffekt und die sterische Wechselwirkung mit dem benachbarten H⁴-Proton. Die chemische Verschiebung des H²-Protons zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von dem Substituenten in ortho-Stellung.

Im ¹³C-NMR-Spektrum können drei unterschiedlich substituierte Benzenringe identifiziert werden (s. Abb. 148). Durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen von Edukt und Produkt können die verschieden substituierten Regioisomeren unterschieden werden. Für das abgebildete Produkt mit der Substitution in para-Stellung ist die Lage des C³-Atoms mit δ = 148 ppm gegenüber dem Edukt mit der entsprechenden Resonanz bei δ = 119 ppm um Δ = 29 ppm stark tieffeldverschoben.



Abb. 148: ¹³C-NMR-Daten von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) (100 MHz, CDCl₃, Ref. TMS)

Der Funktionalisierungsgrad, definiert als das Mol-Verhältnis von monosubstituiertem zu unsubstituiertem Carbazol, kann über das Verhältnis der Peakflächen von H³- zu H³-Protonen bei δ = 7.39 ppm bzw. δ = 7.31 ppm bestimmt werden. Damit ergab sich NMR-spektroskopisch ein Umsetzungsgrad von U = 32 ± 2 %, der in guter Übereinstimmung mit dem gelpermeationschromatographisch bestimmten Wert von U = 35 ± 4 % steht.

Bei der Einführung von heterofunktionellen Substituenten am Carbocyclus sind Ausbeute und Substitutionsgrade der Carbazole sowohl vom Eduktverhältnis und Reaktionsmedium als auch vom Reagenz abhängig. Die Azo-Kupplung wird präparativ besonders interessant, wenn die Substitution regiospezifisch erfolgt oder durch die Struktur des Diazotats gesteuert werden kann. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, konnte die Synthese eines weiteren multifunktionellen Monomers analog durchgeführt werden.

4.4.4.4 Kupplung zum 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(benzen-4'-azo-p-nitrobenzen)

Anstatt die Einsatzverhältnisse der Edukte hinsichtlich der Monosubstitution zu optimieren, kann auch die Verwendung eines anderen Diazotats mit höherem sterischen Anspruch oder anderem elektronischen Übergangszustand überprüft werden. Unter analogen Versuchsbedingungen kann statt dem Chromophor 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) das Diazoniumsalz des weniger nukleophilen DispersionsOrange3 (DO3) gekuppelt werden (s. Abb. 149).



Abb. 149: Schema der Azo-Kupplung von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol (HEC) mit 1-Aminophenyl-4azo(4'-nitrobenzen) (DO3) im Zweipasen-System CH₂Cl₂/H₂0 mit NaDBS als Phasentransferkatalysator Für das intensiv rot gefärbte Produktgemisch erhält man aus den GPC-Elugrammen eine Zusammensetzung von 92 mol-% Monoazo- und 8 mol-% Diazo-Produkt, jedoch, vermutlich aus sterischen Gründen, kein Triazo-Produkt (s. Abb. 150).



Abb. 150: GPC-Elugramm und als Inset das Chromatogramm des Produktgemisches Hydroxyethylcarbazolyl-mono- bzw. bis-azo(phenyl-4-azo{4'-nitrobenzen})

Wie die qualitative und quantitative Auswertung der Elugramme bzw. Chromatogramme zeigt, kann gelpermeationschromatographisch die eingangs aufgestellte Überlegung bewiesen werden, daß ein sterisch anspruchsvolleres Diazotat die Bildung höher substituierter Produkte zu Gunsten einfach und zweifach gekuppelter Azo-Verbindungen zurückdrängt (s. Tab. 45).

Tab. 45: Qualitative und quantitative Interpretation der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen zur Produktverteilung von Hydroxyethylcarbazolyl-mono- und bis-azo(phenyl-4azo{4'-nitrobenzen})

	Edukt	Monoazo- Produkt	Diazo- Produkt	Triazo- Produkt
Molmassen [g/mol]	211 ± 4	465 ± 6	718 ± 17	970 ± 11
Massenverteilung [Massen-%]	80 ± 5	18 ± 3	2 ± 2	0
Häufigkeitsverteilung [mol-%]	88 ± 6	11 ± 1	1 ± 1	0

Vergleicht man den Chromophor der aus der Kupplung von Carbazol mit dem Azofarbstoff DO3 entsteht, mit dem Kuppelprodukt des 2-Methyl-3-nitroanilins (MNA), so stellt sich die Frage, wie sich die Erweiterung des chromophoren Systems um zwei statt nur einer Azobenzen-Einheit auswirkt. Im UV/Vis-Spektrum liegen die (n $\rightarrow\pi$ *)-Absorptionsbanden des mit DO3 erhaltenen Produkts bei größeren Wellenlängen. Dies ist auf das größere konjugierte π -Elektronensystem mit zwei (N=N)-Gruppen zurückzuführen. Entsprechend empfindet das Auge eine Vertiefung der Farbe gegenüber dem MNA-Kuppelprodukt mit nur einer Azobenzen-Einheit. Die UV/Vis-Spektren der beiden Chromophore werden in Form ihrer Methacrylat-Monomere im nachfolgenden Kapitel 4.3.5 gegenübergestellt.

Die ¹H-NMR Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie hinsichtlich der Zusammensetzung des Produktgemisches und liefern darüber hinaus auch die zugehörigen molekularen Strukturformeln (s. Tab. 46). Auch in den NMR-Spektren findet sich hauptsächlich monosubstituiertes Produkt, ein an der Nachweisgrenze liegender Anteil disubstituiertes Carbazol-Derivat und kein Anteil höher substituierter Nebenprodukte. Wegen dieser ungünstigen

Produktverteilung sind die ¹³C-NMR Spektren, auch aufgrund der höheren Fehlertoleranzen, weniger aussagekräftig als die entsprechenden ¹H-NMR Messungen.

Tab. 46:Produktverteilung und Strukturformeln des Azocarbazol-Gemisches aus
Hydroxyethylcarbazolyl-mono- und bis-azo(phenyl-4-azo{4'-nitrobenzen})

	Monoazo-Produkt		Diazo-Produkt	
	OH N N R		R ^N NN R	
	R =	—Ņ	N-NO2	
GPC	11 ± 1 [mol-%]	:	1 ± 1 [mol-%]	
¹ H-NMR	9±2 [mol-%]	:	2 ± 1 [mol-%]	
¹³ C-NMR	12 ± 4 [mol-%]	:	2 ± 2 [mol-%]	

Die Kupplung des Carbazol-Derivats 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol (HEC) gelingt mit dem Diazoniumsalz des Chromophors 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen) (DO3) nur in Ausbeuten von rund 10 mol-%, gegenüber mehr als 70 mol-% bei Verwendung von 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA). Dieser Unterschied in den Ausbeuten von Faktor 3 kann sowohl über eine sterische Hinderung im Übergangszustand als auch über die Nukleophilie und die damit verbundene unterschiedliche Zahl mesomerer Strukturen der Diazoniumionen erklärt werden (s. Tab. 47).

Tab. 47: Vergleich der für elektro-optisch aktive Verbindungen wichtigen physikalischen Eigenschaften

	MNA	DO3	
Dipolmoment µ [Debye]	6.4	1.5	[405]
Suszeptibilität β_0 [esu]	6.2·10 ⁻³⁰	51·10 ⁻³⁰	[405]
Anzahl mesomerer Grenzstrukturen im Übergangszustand	5	10	

Im Vergleich mit MNA wird vom Chromophor DO3 aufgrund seines größeren sterischen Anspruchs die C³-Position am Carbazol signifikant bevorzugt monosubstituiert und entsprechend selten an den Positionen C¹ und C³ mehrfachsubstituiert. Jedoch verhindert das größere Resonanzsystem und seine dadurch andere elektronische Struktur eine quantitativ befriedigende Umsetzung. Nach Abwägung der Vorteile (Substitutionsverhältnisse) gegen die Nachteile (Ausbeute bzw. Umsetzungsgrad) wurde die Reaktionsführung mit einem Eduktverhältnis von 2.5 mol HEC zu 1 mol MNA für die Herstellung eines sowohl optisch nichtlinearen als auch photorefraktiven Polymers als die bessere Variante für die weiteren Syntheseschritte ausgewählt.

4.4.5 Poly[N-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-, methacrylat]

In diesem Kapitel wird zuerst die Synthese eines NLO-chromophorhaltigen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren vorgestellt. Danach werden die für den Lochtransport geeigneten Homo- und Copolymere diskutiert.

4.4.5.1 Synthese und Charakterisierung des Monomeren

Die Methacrylierung wurde mit dem nach Pareto optimierten Produktgemisch vorgenommen. D.h. mit dem optisch nichtlinearen Chromophor, der bei einem molaren Einsatzverhältnis der Edukte HEC und MNA von 2.5:1 entsteht. Damit erhält man ein Monomerengemisch von analoger Zusammensetzung. Wie entsprechende gelpermeationschromatographische Ergebnisse belegen, besteht das Produkt in der Tat zu 65 mol-% aus methacryliertem 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol und 35 mol-% vollfunktionalisiertem Azocarbazol (s. Abb. 151).



Abb. 151: Syntheseschema von N-Ethylcarbazolyl-[3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]-methacrylat

Da ionische Bestandteile das Anlegen starker externer Ē-Felder durch Kurzschlüsse verhindern, wurde zunächst das methacrylierte Produkt durch Waschen mit Wasser von der im Ammoniumsalz gebundenen Salzsäure gründlich befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde mit Diethylether das tiefrote Monoazo-Derivat aus dem Produktgemisch extrahiert. Wie FTIR- und NMR-Spektren belegen, bleibt das methacrylierte, farblose 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol quantitativ zurück. Die entsprechenden FTIR-Spektren sind im Experimentalteil abgebildet. Die folgenden Abbildungen 152 und 153 zeigen die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Daten des gewünschten Produkts.



Abb. 152: ¹H-NMR-Daten von Ethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-methylmethacrylatester (400 MHz, d₆-DMSO, Ref. TMS)

Aufgrund der Kopplungskonstanten und der Hyperfeinstruktur sowie durch den Vergleich mit ¹H-NMR-Spketren von 9-Ethylcarbazol und Carbazolyl-3-azo-(2'-methyl-4'-nitrobenzen) war es möglich, die chemischen Verschiebungen des Produkts zuzuordenen. Das bei $\delta = 1.96$ ppm beobachtete Singulett der H¹⁰-Protonen ist aufgrund der benachbarten Carbonyl-Gruppe entschirmt und damit hochfeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen in den Ringpositionen H¹ bis H⁴ zeigten bereits bei anderen N-Derivaten des Carbazols eine relativ geringe Abhängigkeit von elektronenziehenden und
damit entschirmenden Substituenten am Heteroatom. Weitere Substituenten haben gleichfalls nur einen geringen Einfluß.



Abb. 153: ¹³C-NMR-Daten von Ethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-methylmethacrylatester (100 MHz, d₆-DMSO, Ref. TMS)

Jede Umsetzung und jedes Zwischenprodukt wurde FT-IR-spektroskopisch verfolgt. Mit diesen Spektren konnte auch die Umsetzung zum N-Hydroxyethylcarbazol anhand des Verschwindens der (N–H)-Valenzschwingung bei 3420 cm⁻¹ beobachtet werden. Und die Einführung der Methacrylat-Funktionalisierung konnte anhand der v(C=O)-Schwingung bei 1716 cm⁻¹ bewiesen werden (s. Kap. 6.3.5).

Der erste Syntheseschritt, die Substitution des Wasserstoffs am Stickstoff durch die Hydroxyethylgruppe, hat in den UV/Vis-Spektren keine deutlich sichtbaren Auswirkungen. Durch die Kupplung des Diazoniumsalzes von 2-Methyl-4-nitroanilin an 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol erscheint in den UV/Vis-Spektren der für Azofarbstoffe charakteristische ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang bei $\lambda = 429.7 \pm 1.9$ nm. Dieser wird durch die Methacrylierung hypsochrom um $\Delta \lambda = 7.2$ nm auf $\lambda = 422.5 \pm 0.5$ nm verschoben (s. Abb. 158, S. 144).

Die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen in Kapitel 4.3.4.2 ergaben, daß in Abhängigkeit vom jeweiligen Ausgangsverhältnis der Edukte bei der Azo-Kupplung, neben dem gewünschten Monoazo-Produkt mehr oder weniger große Anteile mehrfachsubstituierter Nebenprodukte auftreten. Für die oben beschriebene Methacrylierung wurde als Synthesevorstufe das Pareto optimierte, molare Produktgemisch, d.h. mit einem Ausgangsverhältnis von HEC : MNA = 2.5 : 1, verwendet. Für die folgenden, vergleichenden Untersuchungen wurde die analoge Reaktion auch mit dem Produktgemisch durchgeführt, welches bei einem äquimolaren Einsatz der Edukte HEC und MNA entsteht (s. Abb. 154).



Abb. 154: Methacrylierung des nicht Pareto optimierten Produktgemisches der Azochromophore N-Ethylcarbazolyl-**x**-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen) verschiedener Substitutionsgrade $\mathbf{x}_{m=1} = 3$; $\mathbf{x}_{m=2} = 3$, 6; $\mathbf{x}_{m=3} = 1$, 3, 6

Das nach der Methacrylierung erhaltene und in THF gelöste Produktgemisch konnte durch Ausschütteln mit Wasser von Triethylammoniumhydrochlorid und Salzsäure befreit werden. Das folgende Elugramm der Abbildung 155 zeigt das mit Diethylether aus dem trockenen Rückstand extrahierte und anschließend im Vakuum bei 130 °C 2 Tage lang getrocknete Produkt. In Abbildung 155 sind die normierten Signale der beiden Detektoren dargestellt, welche auf eine Änderung der Refraktion (RI)

bzw. der Absorption (UV) reagieren. Und als Inset enthält das Diagramm die entsprechenden differentiellen und kumulativen Molmassenverteilungen.



Abb. 155: GPC-Elugramm nach erfolgter Methacrylierung des nicht Pareto-optimierten Produktgemisches der Azo-Kupplung von 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol mit 2-Methyl-4nitroanilin (Molverhältnis HEC:MNA = 1:1)

In den Elugrammen sind vier Maxima bei etwa 280, 440, 600 und 770 g/mol zu erkennen. Die Trennleistung des verwendeten Säulenmaterials reichte allerdings nicht aus, die beiden höher substituierten Produkte deutlicher zu trennen. Deshalb mußte der Anteil an Di- und Triazo-Chromophoren als Summe angegeben werden (s. Tab. 48).

	Edukt	Monoazo- Produkt x _{m=1} =3	Diazo- Produkt x _{m=2} =3, 6	Triazo- Produkt x _{m=3} =1, 3, 6
Molmassen [g/mol]	279 ± 23	442 ± 6	606 ± 12	769 ± 24
Massenverteilung [Gew%]	20 ± 5	42 ± 3	38	± 2
Häufigkeitsverteilung [mol-%]	35 ± 6	44 ± 4	21	± 3

 Tab. 48:
 Quantitative GPC-Analyse des nicht Pareto-optimiert hergestellten Produktgemisches Methacryloylethyl-9-carbazolyl-x-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

Wird für die Methacrylierung das bei einem äquimolaren Einsatzverhältnis der Edukte erhaltene Produktgemisch verwendet, so sollte sich auch das daraus hergestellte Polymer in seinen Eigenschaften von dem Polymer des nach Pareto optimierten Monomergemisches unterscheiden.

4.4.5.2 Synthese und Charakterisierung des Polymeren

Zunächst wurde das bifunktionelle Monomer in 1,2-Dichlorbenzen mit 10 mol-% AIBN als Initiator unter Argon 48 h lang thermisch homopolymerisiert. Vermutlich aus sterischen Gründen wurden keine ausreichend hohen Molmassen erreicht, wie die Kontrollmessungen der Polymerisationsgrade mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie ergaben. Deshalb wurde das optisch-nichtlineare und potentiell photorefraktive Monomer mit Methacrylsäuremethylester (MMA) im molaren Verhältnis von 1:2 unter sonst gleichen Bedingungen copolymerisiert. Nachdem die Reaktion mit Ethanol gestoppt, das ausgefallene Polymer abfiltriert und mehrmals durch Fällen einer THF-Lösung mit Ethanol gereinigt worden war, wurde das GPC-Elugramm der Abbildung 156 aufgenommen.



Abb. 156: Elugramm von Poly[N-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)-, methacrylat] (PCMA_{MNA}) (Eluent THF, Flußrate 1 ml/min, PS-Standard)

Weil der UV-Detektor bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm arbeitet, bei der PMMA keine Absorption zeigt, unterscheiden sich die Signale von Viskositäts- (DP) und Absorptions- (UV) Detektor deutlich. Dies kann genutzt werden, um über die Integration der Signalflächen den Anteil an MMA-Homopolymer sowie das Verhältnis zum MMA/CMA_{MNA}-Copolymer zu quantifizieren. Jedoch kann nur mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Monomere MMA und CMA_{MNA} im Copolymer selbst bestimmt werden. Wertet man die Peaks des jeweiligen Detektors quantitativ aus, so kann man die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches der beiden Polymere ermitteln (s. Tab. 49).

Tab. 49:	Quantitative GPC-Analyse des Copolymers aus Poly[9-ethylcarbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-
	nitrobenzen)-, methacrylat] (PCMA _{MNA}) und von Poly(methylmethacrylat) (PMMA)

	Copolymerisat	Homopolymerisat
MMA : CMA _{MNA} = 2 : 1 molar 2/3 mol-% MMA 1/3 mol-% CMA _{MNA}	$ \begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{c} COOR \\ COOCH_3 \end{array} \right)_{X} \left(\begin{array}{c} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{array} \right)_{y} \right]_{n} \end{array} $	$ \begin{bmatrix} CH_3 \\ -CH_2 - CH_2 \\ COOCH_3 \end{bmatrix}_{\mathbf{n}} $
Molmasse M _p [g/mol]	7700 ± 1400	117000 ± 3800
Massenverteilung [Massen-%]	40 ± 11	18 ± 3
Polymerisationsgrad P _n	18 ± 2	1170 ± 40

R = N-Ethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

MMA = Methylmethacrylat

CMA_{MNA} = 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]-methacrylat

Das Produkt der radikalischen Polymerisation besteht aus einem Gemisch von Co- und Homopolymerisat. Die für die vorliegende Produktverteilung maßgeblichen Einflußfaktoren sind die Copolymerisationsparameter der Monomere, die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die Reaktionsführung sowie der Reaktionsumsatz. Erst eine Optimierung dieser Parameter führt bei der radikalischen Copolymerisation von MMA und CMA_{MNA} zu einem Maximum an Copolymeren im Mischpolymerisat. Der um den Faktor 65 höhere Polymerisationsgrad des Homopolymerisats ist ein erstes Indiz für die geringe Copolymerisationsfähigkeit des hochfunktionalisierten Carbazols. Vermutlich verhindert die hohe Polarität und die starke sterische Hinderung des Monomers CMA_{MNA} höhere Copolymerisationswahrscheinlichkeiten.

Tab. 50: Überblick über die charakteristischen Daten des Copolymers aus Methacrylsäure[ethyl-9carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]ester (PCMA_{MNA}) und Methylmethacrylat (MMA)

CH ₃ CH ₃	GPC	Molmassenmittelwerte	M _n = 4057 g/mol M _w = 7416 g/mol
		Polymerisationsgrad Uneinheitlichkeit	$P_n = 46 \pm 2$ U = 1.8
ĊH ₃	DSC	Glasübergangstemperatur Zersetzungstemperatur	T _g = 153 °C T _{zers.} = 180 °C
N CH3	UV/Vis	Absorptionsmaximum	$\lambda_{\text{max}} = 422.5 \text{ nm}$
N NO2	NMR	Integralverhältnisse der CH ₃ /C ₂ H ₄ -Signale	$x = 20 \pm 6$ $y = 27 \pm 6$

Das Problem zu niedriger Molmassen bzw. für eine effektive Photoleitung zu kurzer Polymerketten wird bei der Polymerisation des Ethyl-9-carbazolyl-1'-methylmethacrylatesters nicht beobachtet. Erst die Erweiterung des photoleitenden Carbazols zum polaren und damit auch EO-aktiven Azofarbstoff behindert sowohl die radikalische Homo- als auch Copolymerisation. Mit der Folge, daß im Vergleich zum nicht azogekuppelten Carbazol-Derivat niedrigere Molmassen erreicht werden und eine Mischung von Polymeren auftritt. Jedoch ist hier positiv hervorzuheben, die relativ enge Molmassenverteilung des jeweiligen Polymerisats, mit GPC-Werten von Pl_{PMMA} = 1.7 und Pl_{PCMAazo} = 2.1.

4.4.5.3 Vergleich von 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo-(2'-methyl-4'-nitrobenzen)] methacrylat und -[3-azo-(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen) methacrylat]

Wird anstelle von 2-Methyl-4-nitroanilin (MNA) der Chromophor 1-Aminophenyl-4-azo-(4'-nitrobenzen) (DO3) mit 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol gekuppelt und methacryliert, so erhält man ebenfalls ein bifunktionelles Monomer. Dieses enhält jedoch zwei Azo-Gruppen, so daß es sich spektroskopisch deutlich vom MNA-basierenden Chromophor abhebt. Und wenn dann statt der Monoazoverbindung das von DO3 abgeleitete Kuppelprodukt mit Methylmethacrylat copolymerisiert wird, so wird sich auch das resultierende Polymergemisch in Zusammensetzung und Eigenschaften unterscheiden. Abbildung 157 zeigt die Strukturformeln der beiden elektro-optisch aktiven als auch potentiell photoleitenden Azofarbstoffe. Diese bifunktionellen Chromophore unterscheiden.sich in der Anzahl der Azo-Gruppen und folglich auch im Absorptionsmaximum.



Abb. 157: Strukturformeln und Absorptionsmaxima der beiden bifunktionellen Verbindungen

Gegenüber dem bifunktionellen Methacrylat-Monomer mit nur einer Azo-Gruppe zeichnet sich die Verbindung, die durch die Kupplung des Chromophors DO3 erhalten wurde, durch eine extrem hochviskose Konsistenz sowie durch ihre tiefe, dunkelrote Farbe aus. Dies belegt auch der deutliche Unterschied in den Absorptionsmaxima von $\Delta\lambda = 22.5$ nm in den sonst weitgehend identischen UV/Vis-Spektren (s. Abb. 158).



Abb. 158: UV/Vis-Spektren der Edukte Carbazol und 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol sowie die beiden methacrylierten Azofarbstoffe Ethyl-9-carbazolyl-3-azo-(2'-methyl-4'-nitrobenzen)methacrylat und Ethyl-9-carbazolyl-3-azo-(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)methacrylat (in THF, 10 mm QS-Küvette)

Um die Eigenschaften der daraus herstellbaren Polymere vergleichen zu können, wurde das methacrylierte Azocarbazol, welches aus der Kupplung mit DispersionsOrange3 hervorging, wie das MNA-Derivat im Molverhältnis 1:2 mit Methylmethacrylat copolymerisiert. Das folgende Elugramm in Abbildung 159 resultiert aus der unter N₂-Schutzgas in wasserfreiem o-Dichlorbenzol und unter Verwendung von 10 Massen-% AIBN radikalisch durchgeführten Copolymerisation von Ethyl-9-carbazolyl-3-azo-(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)methacrylat zu einem potentiell photorefraktiven Material.

Wie man in Abbildung 159 deutlich erkennen kann, reagieren Absorptions- (UV) und Viskositäts- (DP) Detektor sensibel auf die jeweilige Polymerzusammensetzung. Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, der Arbeitswellenlänge des UV-Detektors, wird von den Azofarbstoffen, nicht jedoch von PMMA absorbiert. Deshalb ist es möglich, das Verhältnis von Homo- zu Copolymer gelpermeationschromatographisch zu bestimmen, wofür sonst ¹H- und ¹³C-NMR-Festkörper-Spektroskopie bemüht werden müssten.



Abb. 159: Elugramm von Poly[ethyl-9-carbazolyl-3-azo(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)-, methacrylat] (Eluent THF, Flußrate 1 ml/min, PS-Standard)

Die Tendenz der beiden Monomere bei der radikalischen Copolymerisation in eine Kette eingebaut zu werden, ist sehr unterschiedlich. Bei der Copolymerisation einer 2:1 Mischung aus MMA und CMA_{DO3} wird nur ein geringer Teil des Methacrylsäuremethylesters zusammen mit Ethyl-9-Carbazolyl-3-azo-(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)-methacrylat in die Polymerkette integriert. Dieses Phänomen ist ein Merkmal vieler Copolymerisationen und wird den unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Monomere in der Mischung zugeschrieben. Deshalb bildet sich hier ein großer Anteil des Homopolymerisats mit dem reaktiveren Methacrylsäuremethylester. Auch das Copolymerisat ist stark polydispers, die Molmasse stellt bestenfalls einen Durchschnittswert dar, so daß hier kaum von einem echten statistischen Copolymer ausgegangen werden kann.

Tab. 51: Quantitative GPC-Analyse des Copolymers Poly[ethyl-9-carbazolyl-3-azo(phenyl-4'-azo-pnitrobenzen)-, methacrylat] (PCMA_{DO3}) und von Poly(methylmethacrylat) (PMMA)

	Copolymerisat	Homopolymerisat	
MMA : CMA _{MNA} = 2 : 1 molar 2/3 mol-% MMA 1/3 mol-% CMA _{MNA}	$ \begin{array}{c} \left[\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{pmatrix} \\ \left[\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{pmatrix} \\ COOR \end{pmatrix}_X \begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{pmatrix} \\ \left[\begin{pmatrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{pmatrix}_y \right]_{\mathbf{n}} \end{array} \right] $	$\begin{bmatrix} CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \\ COOCH_3 \end{bmatrix}_{\mathbf{n}}$	
Molmasse M _p [g/mol]	19000 ± 1100	109500 ± 2800	
Massenverteilung [Massen-%]	17 ± 2	62 ± 7	
Polymerisationsgrad P _n	38 ± 5	1090 ± 50	

R = N-Ethyl-9-carbazolyl-3-azo(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)

MMA = Methylmethacrylat

CMA_{DO3} = 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)]-methacrylat

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Relativmethode zur Molmassenbestimmung, die eine Eichung mit Polystyrol-Proben bekannter Molmassen erfordert. Selbst im einfachsten Fall einer Copolymerisation aus nur zwei Monomeren kann man eine Vielfalt von Strukturen erhalten, die mit Hilfe einer reinen Größenausschlußchromatographie nicht analysiert werden kann. Die Zusammensetzung des Copolymers selbst, d.h. die jeweiligen Anteil der Monomere im Copolymer, kann nur über die Verhältnisse der Integrale charakteristischer Monomersignale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden. Hier liegen die Grenzen der Gelpermeationschromatographie. In Tabelle 52 sind die charakteristischen Daten zur Beschreibung dieses hinsichtlich Photorefraktivität vielversprechenden Copolymers zusammengefaßt.

Tab. 52: Überblick über die charakteristischen Daten des Copolymers aus Methacrylsäure[ethyl-9carbazolyl-3-azo(phenyl-4'-azo-p-nitrobenzen)]ester (PCMA_{DO3}) und Methylmethacrylat (MMA)

CH ₃ CH ₃	GPC	Molmassenmittelwerte	M _n = 11650 g/mol M _w = 21440 g/mol
$[\rangle = 0/x \rangle = 0/y_{ln}$		Polymerisationsgrad Uneinheitlichkeit	$P_n = 83 \pm 5$ U = 1.9
A CINN CIN	DSC	Glasübergangstemperatur Zersetzungstemperatur	$T_g = 131 \text{ °C}$ $T_{zers.} = 200 \text{ °C}$
	UV/Vis	Absorptionsmaximum	$^{2}\lambda_{max} = 417 \text{ nm}$ $^{1}\lambda_{max} = 441 \text{ nm}$
0211			

Mit Uneinheitlichkeiten von $PI_{PMMA} = 1.6$ und $PI_{PCMADO3} = 1.9$ sind die jeweiligen Molmassenverteilungen von Homo- und Copolymer bemerkenswert eng, besonders im Hinblick auf die hohen Molmassen der PMMA-Ketten.

Vergleicht man die gelpermeationschromatographischen Daten der beiden Copolymere $PCMA_{MNA}$ und $PCMA_{DO3}$, so ist folgendes festzustellen:

- 1. Mit dem Azocarbazol-Monomer, das durch Kupplung mit dem Chromophor DO3 erhalten wurde, werden wesentlich höhere Molekulargewichte und Polymerisationsgrade erreicht.
- 2. Bei der radikalischen Polymerisation des bifunktionellen Methacrylat-Monomers, welches durch die Azo-Kupplung mit MNA hergestellt wurde, ist im Polymergemisch der Anteil an Copolymerem gegenüber den PMMA-Homopolymerem um den Faktor 3 höher.
- 3. Gemeinsam ist beiden Produktgemischen, daß sie PMMA als Homopolymer, mit sogar ungefähr gleich großen Polymerisationsgraden enthalten, der Unterschied in den Molmassen ist statistischer Natur. Dies ist um so erstaunlicher, als bei beiden Copolymeren mit $PI(PCMA_{MNA}) = 1.8$ und $PI(PCMA_{DO3}) = 1.9$ annähernd gleich große Uneinheitlichkeiten auftreten.

4.4.5.4 Photorefraktiver Effekt in verwandten Polymersystemen

Der photorefraktive Effekt ist definiert als eine Änderung des Brechungsindexgitters aufgrund der Umverteilung von Ladungen, welche unter dem Einfluß von Laser-Licht generiert wurden. Es konnte gezeigt werden, daß auf Azobenzen basierende NLO-Chromophore mit polarisiertem Licht eines Lasers orientiert und damit Anwendung als reversible optische Datenspeicher, Modulatoren und Wellenleiter finden können [406-409]. Mit zwei gekoppelten polarisierten Laserstrahlen kann in Polymersystemen mit den Materialeigenschaften Photoleitfähigkeit und optische Nichtlinearität ein photorefraktives Brechungsindexgitter reversibel eingeschrieben werden [410-412].

Besonderes Interesse finden derzeit vollfunktionalisierte einkomponentige Polymere [413]. Die physikalischen und optischen Daten eines prinzipiell analogen Azocarbazol-Systems, das sich lediglich in den verschiedenen Spacerlängen n unterscheiden, ist in Tablle 53 zusammengefaßt.

Tab. 53:	Ausgewählte	physikalische	Kennzahlen	photorefraktiver	Azocarbazol-Poly	mere
					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

	n	T _g [°C]	M _n [g/mol]	$\lambda_{\text{max}}\left[\text{nm} ight]$	Δn	Φ [AV ⁻¹ cm ⁻¹]
-ethyl-	2	167	9200	444	0.065	$2.8 \cdot 10^{13}$
-propyl-	3	127	3600	440	0.064	$2.1 \cdot 10^{13}$
	- E	÷	:	:	:	÷
-decyl-	10	65	6200	445	0.042	1.9 · 10 ¹³

 $\Delta n = Brechungsindexänderung$ $<math>\Phi = Injektionseffizienz$

Die Abbildung 160 zeigt den Aufbau eines Brechungsindexgitters durch die Polung sowie das thermisch induzierte, langsame Abklingen nach Abschalten des äußeren \tilde{E} -Feldes. Durch Belichten verschwindet das Brechungsindexgitter wieder vollständig; demnach ist das "Schreiben" reversibel.



Abb. 160: Photorefraktive Effekte an Methacrylatpolymeren mit homologen Azocarbazol-Derivaten in der Seitenkette [414]

4.5 Elektro-optisch aktive Verbindungen

4.5.1 Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-{2,2-bis(4'-(oxypropyl)phenyl-propan}-ester]-amin

Im \vec{E} -Feld gepolte EO-Polymere zeigen im allgemeinen exzellente nichtlineare optische Eigenschaften, wie z.B. hohe $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten und niedrige Streuverluste, jedoch ist die zeitliche und thermische Orientierungsstabilität nach Abschalten des äußeren Feldes für technische Anwendungen noch zu gering [415, 416]. Sehr viel stabilere optische Nichtlinearitäten 2. Ordnung konnten mit quervernetzten Polymersystemen erreicht werden [417-419]. Das folgende Kapitel befaßt sich mit der Herstellung und den Eigenschaften eines organischen Polymers, das durch entsprechende Seitengruppen elektrooptische und photoleitende Funktionen aufweist.

4.5.1.1 Synthese

Diepoxide polymerisieren in Gegenwart von primären Aminen zu Poly[amino-β-hydroxyethern] nach einem Mechansimus, der dem der anionischen Polymerisation von Alkenen weitgehend analog ist [420]. Die zur Copolymerisation konkurrierende Homopolymerisation des Epoxids kann durch die Wahl eines geeigneten Temperaturbereichs und die Verwendung des Amins im Überschuß unterdrückt werden. So konnte über den nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars am primären Amin Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen) der Epoxidring geöffnet und ein Polymer mit alternierenden Struktureinheiten hergestellt werden (s. Abb. 161).



Abb. 161: Syntheseschema eines vollfunktionalisierten Polymers, welches DispersionsOrange3 als elektro-optische und den Carbazol-9-carbonsäureester als photoleitende Komponente trägt

In Abbildung 161 ist das Syntheseschema der nukleophilen Copolymerisation von 2,2-Bis[4'-(glycidyloxy)phenyl]propan (Bisphenol-A-diepoxid) mit dem NLO-Chromophor DispersionsOrange3 (DO3) sowie die anschließende Veresterung mit der photoleitenden Komponente Carbazol-9carbonsäurechlorid dargestellt.

Das Temperaturfenster, in welchem gerade die Copolymerisation des Amins mit dem Epoxid einsetzt (T_c) , jedoch noch nicht die Homopolymerisation des Epoxids (T_H) , wurde mit Hilfe von Literaturdaten auf $T_c = 70$ °C < T < $T_H = 140$ °C eingegrenzt.

Der Überschuß des Chromophors DO3 wurde so berechnet, daß damit in der zweiten Reaktionsstufe der bei der Addition des Säurechlorids an die Hydroxy-Gruppe des Präpolymeren frei werdende Chlorwasserstoff gebunden werden kann. So konnte auf die Zugabe eines HCI-bindenen Amins, wie Pyridin oder Triethylamin, verzichtet und gleichzeitig der aus der ersten Stufe stammende Überschuß an Chromophor entfernt werden.

4.5.1.2 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung

In den UV/Vis-Spektren ebener π -Elektronensysteme beobachtet man ausgeprägte Feinstrukturen. Die Planarität chromophorer Systeme ist eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten von Schwingungsfeinstrukturen [421]. Während Carbazol und Benzol eine ausgeprägte Feinstruktur besitzen, zeigt das Diphenylmethan-Derivat (Araldit GY260[®], Ciba-Geigy) ein völlig strukturloses UV/Vis-Spektrum (s. Abb. 162).





Die Gründe für das Verschwinden der Schwingungsfeinstruktur in den Elektronenspektren aromatischer Systeme können verschiedener Art sein. Zunächst können sich bei komplexen Molekülen die zahlreichen Schwingungsbanden überlagern, so daß keine Struktur erkennbar wird. Wechselwirkungen zwischen den gelösten Chromophoren und dem Lösungsmittel führen ebenfalls zu einer Verbreiterung der Schwingungsbanden, und zwar besonders bei der Verwendung polarer Lösungsmittel [422]. Das Verschwinden bei Diphenylmethan-Systemen wie Araldit GY260[®] führt man auf die Torsionsschwingungen zurück, die die beiden Teile des Chromophors gegeneinander ausführen [423].

Die additive Öffnung des Epoxidrings durch die Amino-Funktion des Farbstoffs DO3 bedingt eine deutliche hypsochrome Verschiebung des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs der Azo-Gruppe um $\Delta \lambda_{max} = 27.4 \pm 2$ nm. Diese wird durch die Einführung des elektronenarmen Aromaten Carbazol noch einmal um $\Delta \lambda_{max} = 27.4 \pm 2$

30.7 ± 2 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. So ergibt sich über die gesamte Reaktion betrachtet für den $(\pi \rightarrow \pi^*)_{N=N}$ -Übergang ein hypsochromer Effekt von $\Delta \lambda_{max} = 58 \pm 3$ nm (s. Tab. 54).

	$\varphi_1 \to {\varphi_2}^*$	$\varphi_2 \rightarrow {\varphi_2}^{\star}$	$\pi \to \pi^{*}$	$\varphi_2 \to \pi^*$	$\textbf{n} \rightarrow \pi^{*}$	$\pi \to \pi^{\star}$
GY260®		277.8±0.3	285.0± 0.9			
DO3		277.5±0.5				437.9±0.6
PBA		277.0±0	284.5±0			410.5±1.4
ССС	265.2±0.2			294.5±0	306.8±0.3	
PCBA	262.0±0	277.5±0	284.8±0.3	298.5±0	310.5±0	379.8±0.8
					GY260 [®] = Bisol	henol-A-diepoxid

Tab. 54:	Absorptionsmaxima λ_{ma}	, der UV/Vis-Spektren in THF [nm]
	· III0	

DO3 = 1-Aminophenyl-4-azo-(4'-nitrobenzen) PBA = Präpolymer CCC = Carbazol-9-carbonsäurechlorid

PCBA = vollfunktionalisiertes Polymer

Verglichen mit reinem Azobenzen haben substituierte Azofarbstoffe mit auxochromen Gruppen aufgrund der partiellen Erweiterung der Aromatizität ein ausgedehnteres π -Elektronensystem. Dadurch wird eine Rotverschiebung der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Bande hervorgerufen, so daß die ($n \rightarrow \pi^*$)-Absorption unter der intensiveren ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Bande verschwindet [424].

4.5.1.3 Gelpermeationschromatographische Charakterisierung

Das kommerziell erhältliche und als Edukt verwendete Epoxidharz Araldit GY260[®] der Fa. Ciba-Geigy stellt ein Gemisch aus niedermolekularen und oligomeren Substanzen dar, die gelpermeationschromatographisch getrennt und analysiert werden konnten (s. Abb. 163).



Abb. 163: Gelpermeationschromatogramm des Edukts Araldit GY260[®] (Fa. Ciba-Geigy) (Eluent THF, T = 38 °C, Flußrate 1 ml/min)

Aufgrund der abnehmenden Trennschärfe der GPC im Bereich kleiner Molmassen, kann zwischen der Verbindung 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A) und dessen Derivat, dem einfach epoxidierten Bisphenol-A, nicht unterschieden werden. Deshalb ist der Anteil dieser beiden Verbindungen summarisch mit 14.1 Massen-% in der Tabelle 55 angegeben. Über die Berechnung eines theoretischen Mittelwerts der beiden Molmassen kann eine mittlere Häufigkeitsverteilung von 7.5

mol-% bestimmt werden. Die gelpermeationschromatographische Analyse zeigt zwar, daß Araldit GY260[®] zu ca. 92 mol-% aus 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]propan besteht. Jedoch liegen in diesem technischen Produkt der Fa. Ciba-Geigy noch zu ca. 1 mol-% höhermolekulare Verbindungen vor, die aufgrund der Molmassen als Dimeres und Trimeres identifiziert werden können.

	berechnete Molmasse	gemessene Molmasse	Massen- verteilung	Häufigkeits- verteilung
	M [g/mol]	M _p [g/mol]	Massen-%	mol-%
$HO \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OH$ $HO \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OH$ $HO \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OH$	228.3 284.4	288	14.1	7.5
	340.4	368	83.6	91.7
$ \underbrace{\begin{array}{c} & & \\ & $	610.7	590	2.0	0.7
OF CH3 OF OF J3	895.1	939	0.3	0.1

Tab. 55:	Zuordnung der	GPC-Signale z	u möglichen	chemischen	Verbindungen
----------	---------------	---------------	-------------	------------	--------------

Der Gehalt reaktiver Epoxid-Gruppen einer kommerziellen Epoxidverbindung oder eines Epoxidarzes wird oft in "Prozent Epoxid" angegeben. Die Beziehung zwischen dem prozentualen Epoxid-Gehalt und dem Äquivalentgewicht eines Epoxids N(Epoxid) ist durch folgende einfache Gleichung gegeben, wobei 43.05 das Molekulargewicht der Epoxid-Gruppe $-C_2H_3O$ ist.

Epoxidzahl =
$$\frac{43.05}{N(Epoxid)} \cdot 100$$
 [%] $M(C_2H_3O) = 43.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M(Araldit) = 340.4 g \cdot mol^{-1}

Mit zunehmendem Molekulargewicht eines Epoxidarzes, vermindert sich dessen prozentualer Epoxid-Gehalt. Der Fortschritt der Reaktion bei der Herstellung eines vorvernetzten Epoxidharzes wird in der Regel dadurch überwacht, daß man während der Polymerisation den aktuellen Epoxid-Gehalt mit dem erwarteten Gehalt, in Prozent Epoxid, bei vollständigem Umsatz vergleicht. In der industriellen Praxis wird auch das richtige Verhältnis von Epoxidharz zu Vernetzungsagens, bei der Polyamin-Härtung sind dies z.B. primäre und sekundäre Amine, mit Hilfe der Epoxidzahl abgeschätzt. Dieser einfachen Methode zur Berechnung der benötigen Härterkomponente liegt die Annahme zugrunde, daß jeweils eine Amin-Gruppe mit einem terminalen Epoxidring reagiert [425].

Die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen stehen im Einklang mit der titrimetrisch bestimmten Epoxid-Zahl. Denn mit Hilfe der Endgruppen-Titration wurde ebenfalls ein Epoxid-Gehalt von 92 % bestimmt. So plausibel damit auch die in Tabelle 55 getroffenen Zuordnungen der GPC-Signale über die Molmassen sind, steht dieses Ergebnis allerdings im Widerspruch zu ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kap. 4.4.1.4).

Mit diesem Monomeren- bzw. Oligomerengemisch wurde die Copolymerisation mit dem NLO-Chromophor DispersionsOrange3 zum elektro-optischen Produkt PBA durchgeführt, wobei der Farbstoff gleichzeitig als Reaktionspartner für die Öffnung des Epoxidrings fungierte. Über eine polymeranaloge Veresterung mit Carbazol-9-carbonsäurechlorid konnte aus diesem NLO-aktiven, jedoch noch nicht photoleitenden Material, ein vollfunktionalisiertes, potentiell photorefraktives Polymer erhalten werden. In Abbildung 164 ist das Chromatogramm des Copolymers aus Diepoxid und NLO- Chromophor (PBA) dem Produkt der polymeranalogen Veresterung (PCBA) gegenübergestellt.



Abb. 164: GPC-Massenverteilungschromatogramm des präpolymeren EO-Produkts PBA sowie des vollfunktionalisierten PR-Produkts PCBA

Der leicht stufenförmige Verlauf der integralen Verteilungskurven zeigt, daß durch die Verwendung des molekular uneinheitlichen Araldit GY260[®] auch das resultierende Polymer eine diskontinuierliche Zusammensetzungsverteilung aufweist (s. Tab. 56). Es werden Polymerisate mit Kettenlängen von 4, 5 und 6 Repetiereinheiten gebildet, wobei die beiden geradzahligen Oligomere mit einem Anteil von insgesamt 56 bzw. 74 mol-% gegenüber den Oligomeren mit einer ungeraden Zahl an Repetiereinheiten um das 3- bzw. 3.5-fache häufiger gebildet werden. Die Bildung besonderer Strukturen, z. B. Ringe und Makrocyclen, könnte eine Erklärung für diese Bevorzugung sein.

	EO-Proc	dukt PBA	PR-Produkt PCBA		
	M _w [g/mol]	Verteilung [Massen-%]	M _w [g/mol]	Verteilung [Massen-%]	
$P_{n} = 6 \pm 2$	2191	35.4	4277	48.5	
$P_{n} = 5 \pm 1$	1738	17.9	3571	20.7	
$P_{n} = 4 \pm 1$	1338	20.3	2790	25.2	
Araldit GY260 [®]	316.3	3.9	328.9	4.0	
DO3	<pre>251.9 204.8 146.1</pre>	8.8 11.2 2.7		1.6	

Tab. 56:	Quantitative Auswertung der GPC-Signale sowie deren Zuordnung zu verschieden
	langkettigen Polymerisaten und Edukten

PBA = elektro-optisches Präpolymer

PCBA = vollfunktionalisiertes Polymer

Wie ein Vergleich der beiden Chromatogramme von Zwischen- und Endprodukt in Abbildung 165 zeigt, haben die Veresterung mit Carbazol-9-carbonsäurechlorid und die anschließende Aufarbeitung des Polymers zwei Konsequenzen:

 Nach der Veresterung wurde das Polymer vollständig vom Lösungsmittel THF und durch mehrfaches Waschen sowie Umfällen aus Methanol von Edukten befreit. Dies ist am Verschwinden der UV-Signale des Absorptions-Detektors im Chromatogramm bei den Fraktionen unterhalb von 300 g/mol zu sehen. Durch diese Reinigungsprozedur wird der Anteil an niedermolekularen Verbindungen auf ca. 1.6 mol-% gesenkt. ◆ Durch die Veresterung der OH-Seitengruppen des elektro-optisch aktiven Polymers verschieben sich die Detektorsignale der makromolekularen Verbindungen oberhalb M̄ > 300 g/mol kollektiv in Richtung höherer Molmassen (s. Abb. 165). Weil sich durch diese Polymertransformation die mittlere Molmasse, jedoch nicht der Polymerisationsgrad ändert, kann aus dieser kooperativen Verschiebung der UV-Detektorsignale direkt der Funktionalisierungsgrad abgeleitet werden.



Abb. 165: GPC-Massen- und Häufigkeitsverteilungschromatogramm des elektro-optisch aktiven Präpolymers sowie des potentiell photorefraktiven Polymers nach der Veresterung mit Carbazol-9-carbonsäurechlorid

Durch die Einführung einer Carbazol-Einheit erhöht sich die Molmasse einer Repetiereinheit um M = 193.2 g/mol. Da jede Repetiereinheit zwei Hydroxy-Funktionen trägt, würde sich bei vollständigem Umsatz durch die Veresterung die Molmasse pro Polymersequenz um $\Delta M = 386.4$ g/mol erhöhen. Und bei einem Polymeren mit dem Polymerisationsgrad $P_n = 6$ folglich um $\Delta M = 6.386.4 = 2318.4$ g/mol, unter der Voraussetzung eines 100 %-igen Umsatzes. Die Differenz aus erwarteter Erhöhung der Molmasse bei 100 %-igem Umsatz und tatsächlicher Molmassenzunahme ist ein Maß für den Funktionalisierungsgrad der jeweiligen Polymerkette. Wie man anhand der Tabelle 57 sofort erkennen kann, ist der Funktionalisierungsgrad für jede Polymerkettenlänge von $P_n = 2$ bis 8 gleich (abgesehen von den meßtechnisch bedingten Schwankungen) und im Mittel mit F = 83 ± 3 % für polymeranaloge Veresterungen sehr hoch.

Polymerisationsgrad	Verteilung [mol-%]	$\Delta M_{w} = M_{w}^{PCBA} - M_{w}^{PBA} [g/mol]$	Funktionalisierung F [%]
$P_{n} = 10 \pm 3$	8.3	2791	82.3
$P_n = 6 \pm 2$	7.3	1565	79.7
$P_n = 5 \pm 1$	19.5	1380	85.4
$P_n = 4 \pm 1$	41.6	1052	82.8
$P_n = 3 \pm 1$	10.7	840	85.2
$P_n = 2 \pm 0$	12.6	769	79.7
			83 ± 3

Tab. 57:GPC-Datentabelle f
ür die Berechnung des Funktionalisierungsgrades der Hydroxy-Funktionen
des EO-Polymers PBA durch die Veresterung mit Carbazol-9-carbons
äurechlorid

Mit Hilfe der polymeranalogen Reaktion ist es möglich, bereits bestehende Polymere mit empfindlichen Seitengruppen zu funktionalisieren. So führte die Hydrolyse und Kondensation eines Edukts für hybride Polymere, hervorgegangen aus der Veresterung eines Aminosilans mit Carbazol-9-carbonsäurechlorid, zur H⁺-katalysierten Zersetzung des Kondensats unter Freisetzung von Carbazol, wie bereits in vorangegangen Kapiteln diskutiert wurde. Durch die nachfolgend beschriebene Polymertransformation konnte die zersetzungsempfindliche Carbazol-9-carbonsäure in ein Polymer mit dem NLO-Chromophor DO3 in der Hauptkette eingeführt und erstmals ein potentiell photorefraktives Material auf Basis eines Carbazolsäureesters erhalten werden.

4.5.1.4 ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Weder im ¹H-NMR Spektrum des Edukts Araldit GY260[®] noch des vollfunktionalisierten Polymers PCBA, sondern lediglich im ¹H-NMR Spektrum des präfunktionalisierten Zwischenprodukts PBA findet sich das Signal des Hydroxylprotons bei δ = 5.27 ppm (br, 2H^o).

Wie die ¹H-NMR-Daten des NLO-Polymers in Abbildung 166 belegt, haben die während der Polymerisation entstandenen Hydroxyl-Gruppen nicht mit den noch intakten Epoxid-Ringen reagiert. Dies hätte sonst auch die Bildung quervernetzter, unlöslicher Polymere zur Folge [426, 427]



Abb. 166: ¹H-NMR-Daten von Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-{2,2-bis(4'- (oxypropyl)phenyl-propan}-ester]-amin (400 MHz, d₆-DMSO, Ref. TMS)

Die Verbreiterung der Dubletts bei δ = 6.85 und 7.09 ppm der beiden Ringprotonen des Bisphenol-A-Derivats ist eine Folge der Verlangsamung der Protonenrelaxation und charakteristisch für polymere Substanzen. Diese Vergrößerung der Relaxationszeit bzw. damit gleichbedeutend die Verminderung der Protonenbeweglichkeit erlaubt die Bestimmung von Polymerisationsgraden und, im Gegensatz zur GPC, indirekt die Bestimmung der sog. Zahlenmitttelwerte \overline{M}_h von Molekulargewichten.

4.5.2 Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-oxypropyltrimethoxysilyl-2''-carbazolylester

4.5.2.1 Synthese

Nachdem mit dem rein organischen Diepoxid des vorherigen Kapitels die Umsetzung mit dem primären aromatischen Amin DO3 zu einem Polyamin gelang, wird im folgenden Kapitel die Übertragung dieser Syntheseroute auf ein Silan diskutiert. Ziel der Synthese ist es, trotz der Verwendung des sekundären Amins DO3 ein Maximum an Monoaddukten zu erhalten. Mit einem hohen Verhältnis von Amin zu Epoxid könnte man diesem Ziel einfach gerecht werden. Jedoch hätte man nicht nur den Ertrag von Monomeren maximiert, sondern auch einen extremen Überschuß an Chromophor. Und dieser müßte aufwendig entfernt werden, da er nach der Polykondensation im amorphen Polymer zu eingebetteten Kristalliten und zur Bildung lichtstreuenden Agglomeraten führen würde. Die Umsetzung erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur für Amin-katalysierte Polymerisationen von Epoxiden beschriebenen Bedingungen [428, 429]. Das heißt die Reaktion wurde unterhalb der Polymerisationstemperatur T_c (ceiling temperature) durchgeführt. Ebenso sollte durch die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur die zweifache Addition des Epoxysilans an den NLO-Chromophor verhindert werden können. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dieses elektrooptisch aktive Silan mit Carbazol-9-carbonsäurechlorid zu einem potentiell vollfunktionalisierten Silan verestert (s. Abb. 167).



Abb. 167: Syntheseschema des EO-Silans Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''oxypropyl-triethoxysilan (1. Synthesestufe) sowie des PR-Silans Aminophenyl-4-azo(4'nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-oxypropyl-trimethoxysilyl-2''-carbazolylester (2. Synthesestufe)

Die Bildung des bis-Additionsproduktes ist verfahrenstechnisch unerwünscht weil bei einer Funktionalität von f = 6 im Sol-Gel-Prozeß schon bei niedrigen Umsätzen der Gelpunkt erreicht wird. Während man beim Monoaddukt mit f = 3 erst nach wesentlich längeren Reaktionszeiten und bei wesentlich höheren Molmassen dem Gelpunkt nahekommt. Ob bei den gewählten Reaktionsbedingungen das Ziel, die Bildung des prozeßtechnisch und polymerchemisch vorteilhafteren Monoaddukts aus Silan und NLO-Chromophor erreicht wurde, kann durch die nachfolgend beschriebenen gelpermeationschromatographischen Untersuchungen geklärt werden.

4.5.2.2 Charakterisierung des EO-Silans (1. Synthesestufe)

Sowohl nach 2 h als auch bei Abbruch der Reaktion nach 16 h Refluxieren bei 140 °C in THF wurde jeweils eine Probe gezogen, über eine 10 µm Teflonmembran filtriert, mit 2 Tropfen Toluol als internem Standard versetzt und in die GPC-Anlage injiziert (s. Abb. 168). Die Chromatogramme zeigen den Fortgang der Reaktion und die quantitative Auswertung beweist, daß das gesteckte Ziel, die Bildung von Diaddukten zu unterbinden, erreicht wurde.



Abb. 168: GP-Chromatogramm inklusive Massenverteilung des Ansatzes mit den beiden Edukten 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan (GLYEO) und 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen) (DO3) nach 2 h und 16 h Reaktionsdauer

In Abbildung 168 sind die Chromatogramme nach 2 h und 16 h Reaktionszeit gegenübergestellt und die dazugehörenden Produktverteilungen sind in der Tabelle 58 zusammengefaßt. Die beiden niedermolekularen Edukte 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan (GLYEO) und 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen) (DO3) geben im Viskositätsdetektor zwar kein Signal, können aber mit dem Refraktions- (RI) und Absorptions- (UV) detektor sehr gut detektiert und ihr Anteil in der Reaktionslösung bestimmt werden. Besonders zeigt sich dies an den Veränderungen der kumulierten Häufigkeitsverteilung. Die nach 2 h Refluxieren im Molmassenbereich kleiner 300 g/mol noch sehr steil verlaufende integrale Verteilungskurve, ist bereits nach 16 h hier deutlich flacher und würde bei einem vollständigen Umsatz von Silan und Chromophor dem Ideal einer Rechteckfunktion entsprechen.

	ber. M	gem. M _p	Fehler	Massenverteilu	ing [Massen-%]
	[g/mol]	[g/mol]	[%]	2h	16 h
Bisaddukt	799.1	—	—	—	—
Monoaddukt	520.7	507	2.7	10.8	49.9
GLYEO	278.4	288	3.4	37.5	33.0
DO3	242.2	235	3.1	51.7	17.1

Tab. 58:	Zuordnung und	Quantifizierung de	er GPC-Signale nach	2h und 16h Refluxieren
----------	---------------	--------------------	---------------------	------------------------

Bisaddukt = Bis(Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N,N-1"-propyl-3"-oxypropyl-triethoxysilan Monoaddukt = Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1"-propyl-3"-oxypropyl-triethoxysilan GLYEO = 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan

DO3 = 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)

Die Abweichungen zwischen den erwarteten und den gelpermeationschromatographisch bestimmten Molmassenmittelwerten liegen im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen. Der mittlere Fehler, bestimmt durch Wiederholungsmessungen, beträgt lediglich 3 %.

Selbst nach 16 h Refluxieren bei 140 °C wurden erst 50 % der Edukte zum Monoaddukt umgesetzt. Deshalb waren mehrere aufwendige Reinigungsschritte zur Isolierung des elektro-optisch aktiven Produkts erforderlich. Als Flüssigkeit konnte das Silan GLYEO durch Filtration relativ leicht von den beiden Feststoffen (Zielverbindung und Ausgangschromophor DO3) entfernt werden. Für die Trennung von DO3 und Monoaddukt mußte das Feststoffgemisch insgesamt dreimal aus abs. Ethanol umkristallisiert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet werden, bevor ein NIR-spektroskopisch identifiziertes reines Produkt vorlag. Die NIR-Spektren der beiden Edukte DO3 und GLYEO, des Produkts

sowie eine ausführlicher Interpretation der wichtigsten Banden befinden sich im Kap. 6.4.2 des Experimentalteils.

Mit Hilfe der NIR-Spektroskopie kann das Verschwinden des 1. Obertons und der Kombinationsbande der terminalen CH₂-Gruppe im Oxiran bei v(C-H) = 1.65 µm bzw. v(C-H) + δ (C-H) = 2.21 µm beobachtet werden. Das Verschwinden des Obertons der primären aromatischen Amino-Gruppe bei v(N-H) = 1.45 µm sowie der beiden Kombinationsbanden der symmetrischen und antisymmetrischen (N-H)-Streckschwingungen bei v_{asym.}(NH₂) + δ (NH₂) = 1.92 µm und v_{sym.}(NH₂) + δ (NH₂) = 1.97 µm belegt ebenfalls die Umsetzung der Edukte nach dem oben skizzierten Reaktionsschema.

Im UV/Vis-Spektrum zeigt das in THF gelöste DispersionsOrange3 eine starke ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Absorptionsbande bei $\lambda_{max} = 438$ nm. Durch die Silylierung des aromatischen Amins wird der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang der Azo-Gruppe um $\Delta \lambda_{max} = 19 \pm 1$ nm hypsochrom nach $\lambda_{max} = 419 \pm 2$ nm verschoben und kann mit dem -I-Effekt des Trialkoxysilyl-haltigen Rests erklärt werden.

4.5.2.3 Charakterisierung des PR-Silans (2. Synthesestufe)

Bei der Veresterung des nichtlinear-optisch aktiven Silans fällt als Nebenprodukt farbloses Pyridiniumhydrochlorid an, welches von dem in THF gelösten Produkt über eine Druckfiltration abgetrennt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein rot-brauner Feststoff zurück, welcher, wie bereits erwähnt, durch mehrfaches Umkristallisieren aus THF und Ethanol gereinigt wurde.

Das FTIR-Spektrum zeigt mit den Valenzschwingungen v(C=O) bei 1729 cm⁻¹ und v(C-O-C) bei 1219 cm⁻¹ die charakteristischen Signale eines N-aromatischen Urethans.

Nachdem die Addition des elektronenziehenden Silans den ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang bereits hypsochrom um $\Delta \lambda_{max} = 19 \pm 1$ nm verschoben hatte, wurde durch die Einführung des elektronenarmen Aromaten Carbazol die Absorptionsbande der Azo-Gruppe noch einmal um $\Delta \lambda_{max} = 21 \pm 2$ nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Obwohl die Ankopplung des Trialkoxysilans sowie des Carbazols in einiger Entfernung zum π -System des Chromophors erfolgte, resultiert für die Azo-Gruppe ein erstaunlich großer hypsochromer Effekt von $\Delta \lambda_{max} = 40 \pm 3$ nm.

Durch die Veresterung mit dem Carbazol-9-carbonsäurechlorid wird für den silylierten Farbstoff eine Erhöhung der Molmasse von M = 520.7 g/mol auf M = 713.9 g/mol erwartet. Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie sollte sich diese Zunahme der Molmasse um ΔM = 193.2 g/mol überprüfen lassen (s. Abb. 169).



Abb. 169: GP-Chromatogramm des Rohprodukts der 1. Synthesestufe und der gereinigten 1. Synthesestufe des EO-Silans, sowie des PR-Silans, das Produkt der 2. Synthesestufe

In der Tat findet man im Elugramm ein gegenüber dem Edukt um fast 200 g/mol zu höheren Molmassen verschobenes Signal. Mit einer Molmasse von 720 g/mol wird dieses dem postulierten Produkt zugeordnet. Im Chromatogramm in Abbildung 169 sind auch Signale von Verbindungen niedrigerer Molmassen zu sehen, welche als Verunreinigungen bzw. Nebenprodukte anzusehen sind.

4.5.2.4 Charakterisierung des polymeren PR-Silans

In einer hybriden Standardmatrix der Zusammensetzung 25 mol-% Tetramethoxysilan (TMOS), 45 mol-% 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) und 15 mol-% Titantetraethylat (Ti(OEt)₄) wurde das Organosilan durch das vollfunktionalisierte PR-Silan substituiert. Ein entsprechender Ansatz mit 45 mol-% potentiell photorefraktivem Triethoxysilan wurde mit der stöchiometrischen Wassermenge hydrolysiert, mit Hilfe der Schleudertechnik auf Glassubstrate appliziert und anschließend 2 h lang bei 135 °C thermisch vernetzt.

Danach hatten sich in den FTIR-Spektren aufgrund der Hydrolyse und Kondensation der Ethoxy-Gruppen, die Intensitäten der CH₂- und CH₃-Banden bei $v(C-H) = 2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ auf die Hälfte reduziert. Die Verbreiterung der Absorptionsbande bei 1085 cm⁻¹ wird auf die Bildung von Si-O-Si-Gruppen zurückgeführt [430]. Zusätzlich wurden in den FTIR-Spektren sowohl die schwachen und breiten (O-H)-Streckschwingungen der SiOH-Gruppen bei $v(O-H) = 3500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ als auch die v(C-O-C) bei 1219 cm⁻¹ des über eine Urethanbrücke angebundenen Carbazols beobachtet.

Die ausgehärteten Hybridschichten wurden mehrere Stunden lang in THF refluxiert, ohne daß in den UV/Vis-Spektren des Lösungsmittels der NLO-Chromophor detektiert werden konnte. Dies kann als ein erster Beweis für die vollständige kovalente Anbindung des Chromophors an das hybride Netzwerk aus Polysiloxan-Einheiten gewertete werden. Im DSC-Diagramm wurde wahrscheinlich der Glasübergangspunkt im Temperaturbereich 90 - 100 °C beobachtet. Der Glasübergangsbereich ist auffallend breit und mit $\Delta C_p = 0.25 \text{ Jg}^{-1} \text{K}^{-1}$ nur von einer sehr geringen Änderung der Wärmekapazität begleitet. Dies deutet auf die Bildung eines hochvernetzten Hybridpolymers hin, mit einer Abnahme sowohl der Kettenbeweglichkeit als auch des Schwingungsbeitrags zur Wärmekapazität [431-433].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Sol-Gel-Prozeß ein hochvernetztes Hybridpolymer liefert, in welchem die elektrooptischen und photoleitenden Gruppen, trotz hochreaktiver [TiO]_x- und SiOH-Gruppen und thermischer Nachvernetzung intakt bleiben. Die zweistufige Umsetzung des NLO-Chromophors DO3 sowie der PL-Komponente Carbazol-9-carbonsäure liefert ein Monomer, welches zu einem potentiell photorefraktiven Hybridpolymer umgesetzt werden kann. Damit konnten zum erstenmal die beiden Eigenschaften optische Nichtlinearität und Photoleitung in einem einzigen für den Sol-Gel-Prozeß geeigneten Silan vereinigt werden.

4.5.3 DispersionsRot 1 und dessen Methacryl- und Silyl-Derivate

4.5.3.1 Synthese und ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der NLO-Chromophore DR1Ma und DR1Si

In vorangegangenen Untersuchungen wurde bereits gezeigt, daß DispersionsRot1 (DR1) als nichtlinearoptischer Farbstoff verwendet werden kann [434]. Um die Eigenschaften bei der kovalenten Anbindung eines NLO-Chromophors an den anorganischen Anteil mit der Anbindung an den organischen Teil einer hybriden Matrix vergleichen zu können, wurde das DispersionsRot1 sowohl silyliert als auch methacryliert (s. Abb. 170).

Beide Reaktionen wurden unter Schutzgas-Atmosphäre in abs. Toluol und bei 75 °C durchgeführt. Das Methacrylat-Monomere mußte vom Nebenprodukt Triethylammoniumhydrochlorid und das silylierte Produkt von nicht umgesetztem Silan befreit werden. Beide Farbstoffe wurden in einem Gemisch aus Ethanol und Aceton (6:1 v/v) umkristallisert sowie im Vakuumtrockenschrank mehrere Stunden getrocknet.



Abb. 170: Funktionalisierung des Farbstoffs DispersionsRot1 (DR1) mit Methacrylsäurechlorid zum DR1MA (links) und mit 3-lsocyanatopropyl-triethoxysilan zum DR1Si (rechts)

Wie die ¹H-NMR-Spektren belegen, liefern die gewählten Syntheserouten und durchgeführten Reinigungsschritte Chromophore mit der für elektrooptisch-aktive Verbindungen notwendigen Reinheit. In Kap. 6.4.3 sowie Kap. 6.4.2 des Experimentalteils sind die entsprechenden Resultate der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von methacryliertem und silyliertem Chromophor gegenübergestellt.

Die Funktionalisierung von NLO-Farbstoffen hat in hybriden Systemen den Vorteil, daß sie kovalent an die Matrix angebunden werden können. Wie später noch gezeigt wird, ist dadurch eine Steigerung der Chromophordichte im Material sowie eine erhöhte Relaxationsstabilität nach anisotroper Orientierung erreichbar.

4.5.3.2 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung der DR1-Chromophore

Das in THF gelöste DispersionsRot1 weist im UV/Vis-Spketrum eine starke ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Absorptionsbande bei $\lambda_{max} = 483$ nm auf [435]. Das Absorptionsspektrum des methacrylierten bzw. silylierten Chromophors ist durch eine breite Bande bei $\lambda_{max} = 465$ nm (DR1Ma) bzw. bei $\lambda_{max} = 474$ nm (DR1Si) gekennzeichnet (s. Abb. 171).





Weil sämtliche Spektren im gleichen Lösungsmittel (Ethanol) aufgenommen wurden, sollte die Verteilung der Polarität in der Lösung, welche zur Stabilisierung des angeregten Zustands benötigt wird, für alle drei Chromophorsysteme gleich sein. Folglich ist die beobachtete hypsochrome Verschiebung um $\Delta\lambda_{max} = 9$ nm bei DR1Ma und $\Delta\lambda_{max} = 18$ nm bei DR1Si auf das Verschwinden der Hydroxyl-Gruppen zurückzuführen. Die Funktionalisierung beeinflußt direkt die Wahrscheinlichkeit bzw. die Anzahl von Wasserstoffbrücken. Und dies wiederum dürfte die Lage des Grundzustands verändern und die Verschiebung des Absorptionsmaximums verursachen [436].

4.5.3.3 Matrix-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

Optisch transparente Schichten aus verschiedenen, mit DR1-Derivaten dotierten Hybridsystemen in Dicken von 1 - 10 µm konnten problemlos aus THF-Lösungen mit Hilfe des Schleuderverfahrens sowohl auf Glas- als auch auf ITO-Substraten präpariert werden. Die Polymerfilme wurden in der Regel 2 h lang bei 135 °C thermisch gehärtet. Die UV/Vis-Spektren der mit Chromophor dotierten Schichten werden durch das Absorptionsmaximum des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs der Azofarbstoffe dominiert. Die Lage der Absorptionsmaxima für die verschiedenen Farbstoff/Matrix-Kombinationen ist in der folgenden Abbildung 172 dargestellt.





Wie Abbildung 172 zeigt, besteht mit Korrelationskoeffizienten von R² = 98 % (DR1) und R² = 90 % (DR1Si) ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Lage des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs und der Anzahl der Methoxy- bzw. der Methyl-Gruppen des Alkoxysilans. Die beobachtete bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima in der Reihenfolge Tetra- > Tri- > Di- > Mono-methoxysilan beim Einbau der Farbstoffe in die jeweilige Matrix wird durch folgende Faktoren verursacht:

- Abnahme der Funktionalität des Alkoxysilans
- Reduzierung des Vernetzungsgrades [437]
- Erhöhung der Polarität [438, 439]
- Zunahme von sterischen Wechselwirkungen [440, 441]
- Zunahme der Linearität der silicatischen Polymerketten [442]



Mit dem Einbau der Farbstoffe in Matrices mit Alkoxysilanen geringerer Funktionalität entstehen Bereiche, in denen dem Farbstoff ein relativ großes freies Volumen zur Vefügung gestellt wird [443]. Eine Zunahme des freien Volumens bedeutet eine Abnahme der Wechselwirkungen zwischen Chromophor und Matrix [444]. Äußerst bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Verschiebung des $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergangs zu niedrigeren Wellenlängen für die beiden Chromophore DR1 und DR1Si fast parallel verläuft.

Um den Einfluß der verschiedenen Matrix-Komponenten auf die Lage des Absorptionsmaximums eines Azofarbstoffs zu untersuchen, wurden die DR1-Chromophore in Matrices mit wenigen, teils miteinander kombinierten Bestandteilen eingebettet. Als Nullpunkt wurde das Absorptionsmaximum des jeweiligen Azochromophors in Ethanol gewählt und die jeweilige Lage der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge in den verschiedenen hybriden Polymerumgebungen als Differenzbetrag oder absolut in die multidimensional skalierten Diagramme der Abbildung 173 eingetragen.





Deutlich ist in Abbildung 173 rechts zu sehen, daß nur unzulängliche Aussagen über den Einfluß der polymeren Umgebung auf den Chromophor getroffen werden können, wenn die Lage der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge in Absolutwerten dargestellt wird. Erst die Differenz zwischen der Lage des Absorptionsmaximums in Lösung und in der Matrix, zeigt den Einfluß einzelner Polymerkomponenten auf die energetische Lage des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs des Chromophors.

Gegenüber der Lösung der Farbstoffe in Ethanol hat der Einbau in eine Matrix, welche nur vom Tetramethoxysilan abgeleitet ist, die größte Auswirkung auf die Lage des Absorptionsmaximums von DR1 und DR1Si. Jedoch reagiert der in den organischen Teil des Netzwerks integrierte Chromophor DR1Ma sehr sensibel auf den Einbau in eine ionisch polymerisierte und im wesentlichen nur aus GLYMO bestehende Matrix. Insgesamt sind bei allen drei Azofarbstoffen die Auswirkungen auf die Differenz der Energieniveaus zwischen Grund- und 1. angeregtem Singulett-Zustand beim Einbau in ein rein organisches Polymer am geringsten. Die Berechnung der Pearsonschen Rangreihenkorrelations-koeffizienten zeigt, ob ein gleich-, entgegengerichteter oder gar kein Zusammenhang zwischen dem Verhalten der verschiedenen Chromophore in den unterschiedlichen Matrices existiert. Der Vorzeichenwechsel in Tabelle 59 von positiv nach negativ bei den Koeffizienten auf Basis des DispersionsRot1 zeigt, daß die hybride Matrix auf den methacrylierten Chromophor eine entgegengesetzte Wirkung als auf den silylierten hat. Ein silylierter Farbstoff wird vermutlich an einer anderen Stelle der Polymerhauptkette eingebaut als der methacrylierte. Und damit hat er in der Matrix eine andere molekulare Umgebung mit einer etwas anderen Polarität, so wie es auch der Vorzeichenwechsel bei den

1

Pearsonschen Rangreihenkorrelationskoeffizienten für die silylierte und methacrylierte Variante des Chromophors DR1 aufgezeigt wird.

	DR1	DR1Si	DR1Ma	
DR1		+ 0.7	- 0.6	Der Einfluß der Matrix auf die Lage des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs
DR1Si	+ 0.7		- 0.1	- 1.0 entgegengerichtet 0 statistisch
DR1Ma	- 0.6	- 0.1		+ 1.0 gleichgerichtet

Tab. 59: Nach Pearson berechnete Rangreihenkorrelationskoeffizienten

Die Relativbetrachtung der Verschiebung der Absorptionsmaxima durch die Chromophor/Matrix-Wechselwirkungen zeigt, daß sich DR1 und DR1Si analog, DR1 und DR1Ma entgegengesetzt und DR1Si und DR1Ma zueinander statistisch in den unterschiedlichen Matrices verhalten.

4.5.3.4 Materialien für die optische Nichtlinearität 2. Ordnung

Durch Hydrolyse und Cokondensation wurde der silylierte Farbstoff DR1Si in verschiedene hybride Matrices kovalent eingearbeitet. Durch die Wahl geeigneter Materialien und günstige Synthesebedingungen konnten hohe Farbstoffkonzentrationen ohne Kristallisationserscheinungen in den Schichten erreicht werden. Mit Hilfe des Schleuderverfahrens wurden drei verschiedene Zusammensetzungen auf ITO-Gläser spezieller Geometrie appliziert. Die Zusammensetzung der am Lehrstuhl EP IV der Universität Bayreuth hinsichtlich ihrer NLO-Aktivität vermessenen Schichten gibt Abbildung 174 wieder.



R ¹			Me /
R ²		 Ph	 Me
T _g ohne DR1Si [°C]	66	65	56
T _g mit DR1Si [°C]	63	60	54

Abb. 174: Zusammensetzung und Glasübergangstemperatur der mit dem NLO-Chromophor DR1Si dotierten hybriden Matrices (TGTi = TMOS, GLYMO, TiO(Et)₄; PGT = PhTMO, GLYMO, TiO(Et)₄; DGT = DMDMO, GLYMO, TiO(Et)₄)

In der Tabelle der Abbildung 174 wurden neben den Glasübergangstemperaturen der optisch nichtlinearen Materialien auch die der reinen Hybridpolymere aufgeführt. Hier kann man bereits den Trend ablesen, daß Farbstoff-dotierte Matrices gegenüber Matrices ohne Chromophor einen um nur ca. 3 °C niedrigeren Glasübergangsbereich besitzen.

4.5.3.5 Bestimmung der optischen Nichtlinearität 2. Ordnung

Für die Untersuchung der nichtlinearen Effekte 2. Ordnung an polymeren Schichten ist eine anisotrope Orientierung der Dipole notwendig. Hierzu wurde das Polymer knapp über seine Glasübergangstemperatur erhitzt und gleichzeitig durch eine mehrere kV starke Gleichspannung gepolt [445]. Das elektrisch leitfähige Indiumzinnoxid des Substrats wirkt dabei als Kathode und gitterförmig aufgedampftes Aluminium als Anode. Eine vollständige Reorientierung der Dipole wird durch das Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur, bei gleichzeitig noch angelegtem äußeren \vec{E} -Feld, verhindert. Der Polungsprozeß zur anisotropen Orientierung der Chromophore ist schematisch in der folgenden Abbildung 175 wiedergegeben.



Abb. 175: Polungsprofile von (DR1Si) in hybriden (links) und von 2,4-Dinitrophenylamin (DNPA) in hybriden flüssigkristallinen Polymeren (rechts)

Es existieren mehere verschiedene Möglichkeiten, um nach der Polung einer Probe den Grad der uniaxialen Chromophor-Orientierung zu ermitteln [446]. Eine relativ einfache Methode die Effektivität der Polung von Azofarbstoffen zu bestimmen, ergibt sich aus der Änderung des UV/Vis-Spektrums von gepoltem und ungepoltem Polymerfilm (s. Abb. 176). Da bei Azofarbstoffen der Übergangswinkel zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand des Dipolmoments gering ist, kann der Orientierungsparameter Φ direkt aus der Abnahme des Absorptionsmaximums der gepolten gegenüber der ungepolten Probe berechnet werden.

$$\Phi = 1 - \frac{A_{II}}{A_0}$$
 Absorptionsmaximum der ungepolten Matrix
A₀ Absorptionsmaximum der gepolten Matrix

Für die hybride Matrix wird der Orientierungsparameter Φ = 0.15 bestimmt.

Durch das Anlegen eines äußeren E-Feldes wird dem ursprünglich isotropen Polymer, welches in der Seitenkette als permanenten Dipol den Chromophor DR1Si enthält, eine Symmetrie C_{wv} verliehen. DR1Si ist ein Donor-Akzeptor-substituierter Chromophor, dessen molekulares Diplomoment in der Molekülachse und damit auch der Winkel Θ zwischen der molekularen z-Achse und der feldinduzierten z-Achse liegt. Da die Ausrichtung der Chomophore durch das äußere E-Feld mit der Wärmebewegung konkurrieren, müssen für diese Projektionen die thermischen Mittelwerte nach Boltzmann berechnet werden [447].

$$\cos^{3}(\Theta) = \frac{\mu \cdot \vec{E}}{5 \cdot k_{B} \cdot T}$$

 k_{B} Boltzmann-Konstante
T Polungstemperatur

Mit dem Dipolmoment μ des eingelagerten NLO-Chromophors DR1Si und der Stärke des angelegten Feldes \vec{E} ergibt sich ein Ausrichtungsfaktor von $\cos^{3}(\Theta) \approx 0.29$. Für Corona-gepolte Seitenkettenpolymere

kennzeichnend sind polare Ausrichtungsfaktoren in einer Größenordnung von $\cos^{3}(\Theta) \approx 0.3 - 0.4$ [448]. Damit ist zumindest die Polung kovalent gebundener, optisch nichtlinearer Chromophore in der Seitenkette hybrider Polymere ebenso effizient wie in organischen Seitenkettenpolymere. Des weiteren muß die Konkurrenzfähigkeit hybrider gegenüber rein organischer Systeme hinsichtlich der Stabilität der Chromophor-Orientierung geprüft werden (s. hierzu Kap. 4.4.3.6).

In der folgenden Abbildung 176 ist exemplarisch das UV/Vis-Spektrum der chromophorhaltigen TGTi-Matrix, mit dem deutlich ausgeprägten ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang des Azofarbstoffs bei $\lambda = 486$ nm gezeigt. Um die maximal mögliche Polungstemperatur zu ermitteln wurde in-situ die zweite harmonische Lichtwelle mit einem YAG-Laser bei $\lambda = 532$ nm beobachtet. Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts bei einer bestimmten vom Material abhängigen Temperatur, ist ein Maß für den Grad an uniaxialer Ausrichtung der Chromophore. Wenige Minuten nach Polungsende, d.h. nach Abschalten des externen \vec{E} -Feldes, erfolgte in einem weiteren Versuchsaufbau mit einem He/Ne-Laser bei $\lambda = 633$ nm die Bestimmung des Absolutwertes des Pockels-Koeffizienten $\chi_{33}^{(2)}$.





Die einzelnen lokalen \vec{E} -Felder der Polung wirken auf das permanente Dipolmoment des Chromophors $\vec{\mu}$ ein. Das resultierende Moment $\tau = \vec{\mu} \times \vec{E}$ erzwingt die Ausrichtung der Dipole in Richtung des elektrischen Feldes [449]. Aufgrund der Polymerrelaxation und der Dissipation elektrostatisch erzeugter Ladungen ging ein Teil dieser Orientierung im Laufe der nächsten Tage wieder verloren. Die in Abbildung 176 zu sehenden Veränderungen in der Absorption sind eine direkte Folge dieses Verlusts an anisotroper Ausrichtung.

Die beobachtete bathochrome Verschiebung der $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Absorption wird in der Literatur als elektrochromer Effekt gedeutet [450]. Die bathochrome Verschiebung des $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergangs von $\lambda =$ 491±2 nm nach $\lambda =$ 497±2 nm unmittelbar nach dem Polungsprozeß wird sowohl durch die aufgebrachte elektrostatische Ladung auf und im Polymerfilm als auch durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren verursacht. Die Wechselwirkung der Chromophore untereinander sowie mit der erzeugten Ladung auf der Schicht erniedrigt die Energie des angeregten Zustands und bewirkt damit die Verschiebung der Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen. Während der isotropen Chromophor-Relaxation werden die Ladungen im Polymerfilm abgebaut, lediglich die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bleiben bestehen. Diese sind für die permanente Verschiebung der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Bande um $\Delta \lambda = 6$ nm verantwortlich, welche auch bei Verlust der optischen Nichtlinearität noch beobachtet werden kann [451]. Die in Abbildung 176 gezeigte bathochrome Verschiebung der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Absorption des Azochromophors setzt sich zusammen aus

- einem temporären Anteil aufgrund elektrostatischer Ladungen,
- und einem permanenten Anteil durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

An allen Proben konnte erfolgreich gepolt werden. Die mit Hilfe eines He/Ne-Lasers nach Polungsende zum Zeitpunkt t ermittelten eingefrorenen Nichtlinearitäten $\chi_{33}^{(2)}$ sowie die entsprechenden Polungstemperaturen der hybriden NLO-Materialien mit experimentell bedingten unterschiedlichen Schichtdicken d sind in der folgenden Tabelle 60 zusammengefaßt.

Tab. 60: Ergebnisse der nichtlinear-optischen Messungen an hybriden Matrices bei einer angelegten Spannung von $\vec{E} = 50 \text{ V/}\mu\text{m}$

molare Verhältnisse der Edukte im Sol, mit THF als LM [mol-%]			d [µm]	T _{pol} [°C]	$\chi^{(2)}_{33}$ [(t) [pm/V] [min]	
TMOS 0.25	GLYMO 0.45	Ti(OEt) ₄ 0.15	DR1Si 0.15	1.80	60	63.4 (5 min)	
PhTMO 0.25	GLYMO 0.45	Ti(OEt) ₄ 0.15	DR1Si 0.15	1.62	65	56.1 (20 min)	44.0 (9.5 h)
DMDMO 0.25	GLYMO 0.45	Ti(OEt) ₄ 0.15	DR1Si 0.15	3.15	57	60.1 (15 min)	42.8 (16.5 h)

TMOS = Tetramethoxysilan PhTMO = Phenyltrimethoxysilan DMDMO = Dimethyldimethoxysilan GLYMO = 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan

 $\chi^{(2)}_{33}$ -Werte von 60 pm/V konnten bereits bei einem \vec{E} -Feld von 50 V/µm erzielt werden. Über eine

Erhöhung des äußeren \vec{E} -Feldes während des Polungsprozesses kann versucht werden, die anisotrope Orientierung der Chromophore zu verbessern und damit wiederum höhere Pockels-Koeffizienten zu erzielen. Bei dem für seinen hohen spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D > 10^{15} \Omega$ ·cm bekannten Phenylsilan-haltigen Hybridpolymer (PhTMO, GLYMO, TiO(OET)₄, DR1Si) konnte das angelegte \vec{E} -Feld auf 185 V/µm gesteigert und damit auch der nach Abschalten der Polungsspannung gemessene $\chi^{(2)}_{33}$ -Wert auf 175 pm/V maximiert werden. Bedenkt man, daß bei der Kontaktpolung die Polungsspannung um den Faktor 2.5 höher ist als die aus der Potentialdifferenz berechnete elektrischen Feldstärke \vec{E} [452], ist die problemlos anlegbare Spannung von 185 V/µm ein erstaunlich großer Wert, der das Potential hybrider NLO-Materialien eindrucksvoll belegt. Die Messungen zeigen, daß hybride Matrices aufgrund ihrer optischen Qualitäten, geringen Kristallisationsneigung kovalent gebundener Farbstoffe und hoher Durchgangswiderstände durchaus mit gängigen polymeren NLO-Systemen konkurrieren können.

Wie man der Tabelle 60 entnehmen kann, ist die Stabilität der Orientierung der Chromophore bei Raumtemperatur in den hybriden Matrices sehr gut. Die beobachtete leichte Orientierungsrelaxation in den ersten Stunden nach Polungsende ist durch die normale Brownsche Bewegung in den Poren der Matrix bedingt und im Vergleich zum Stand der Technik akzeptabel gering.

Bereits aus dem einfachen Zwei-Niveau-Modell für die Beschreibung des nichtlinear optischen Effekts 2. Ordnung können die Pockels-Koeffizienten für verschiedende Verbindungen in sehr guter Näherung abgeschätzt werden [453, 454]. In der folgenden Abbildung 177 sind den theoretisch berechneten $\chi_{33}^{(2)}$ -Werten die im Rahmen dieser Arbeit realisierten Pockels- Koeffizienten gegenübergestellt.

Der schraffierter, rote Bereich kennzeichnet die nach den Gleichungen des 2-Niveaumodells mit dem NLO-Chomophor DR1 in einer PMMA-Matrix maximal möglichen $\chi^{(2)}_{33}$ -Werte. Die im hybriden System TGTi tatsächlich realisierten $\chi^{(2)}_{33}$ -Werte sind den theoertisch zu erwartenden Pockels-Koeffizienten als blaue Meßpunkte gegenübergestellt. Der Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit den aus dem 2-Niveau-Modell vorhergesagten Daten zeigt, daß die theoretisch maximal erreichbaren $\chi^{(2)}_{33}$ -Werte

lediglich um ein Viertel verfehlt wurden. Hybride Polymere bieten damit ein effiziente Grundlage für die optische Nichtlineartät kovalent gebundener Azofarbstoffen.



Abb. 177: Abhängigkeit des $\chi^{(2)}_{33}$ -Werts von der Konzentration des optisch nichtlinearen Chromophors DR1Si im Polymer PMMA [455] bzw. in der hybride Matrix TGTi

Wie das Inset in Abbildung 177 zeigt, wird bei einer Chomophor-Konzentration von ca. 40 mol-% eine Art Sättigung erreicht. Durch den Einbau des Azofarbstoffs in noch höheren Konzentrationen läßt sich demnach keine weitere Steigerung des Pockels-Koeffinzienten erzielen. Im Gegenteil, bei sehr hohen Konzentrationen von Chromophoren mit permanentem Dipolmoment können die $\chi_{33}^{(2)}$ -Werte wieder abnehmen, da die induzierte anisotrope Orientierung der Dipole die Kristallisation begünstigt [456]. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle 61 einige, der bisher publizierten Werte einem repräsentativen Ergebnis dieser Arbeit gegenübergestellt.

Tah	61·	Veraleich	zwischen	veröffentlichten	und hier	beschriebenen	elektro-o	ntischen	Koeffizienten
TUD.	01.	vergieren	ZWIJCHCH	veronentienten	und mer	Descritebenen		puschen	Roemzienten

Matrix	NLO-Chromophor	$\chi^{(2)}_{33}$ [pm/V]	E-Feld [V/µm]	
GLYMO/BPA	1.5 Massen-% DR1	9.7	k. A.	[457]
BPADA/MPMDM	5 Massen-% DR1Ma	0.96	50	[458]
TMOS/GYLMO/Ti(OEt) ₄	15 Massen-% DR1Si	63.4	50	

GLYMO = 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan

BPA = Bisphenol-A

BPADA = ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat MPMDM = 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan

TMOS = Tetramethoxysilan

4.5.3.6 Zeitabhängigkeit der optischen Nichtlinearität 2. Ordnung

Die Relaxationsgeschwindigkeiten von NLO-Chromophoren, die oberhalb des Glasübergangsbereichs T_g durch Polung im \vec{E} -Feld orientiert wurden, werden im wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt:

- thermische Behandlung beim Härten der Matrix (Temperatur-/Zeitkennlinien)
- polymerspezifische Relaxationsmechanismen
- Polymer-Chromophor-Wechselwirkungen
- Molekülgröße des Chromophors
- freies Volumen im Polymer (V_e)

Bei großen Chromophoren wird die relaxationsbedingte Geschwindigkeit der Abnahme des NLO-Effekts hauptsächlich vom T_g des Polymers dominiert [459, 460, 461]. Jedoch bestimmt bei relativ kleinen Chromophoren das Ausschlußvolumen V_e des Polymers die Relaxationsgeschwindigkeit der Orientierung der polaren Moleküle [462-466].

In weiteren Untersuchungen wurde bewiesen, daß Chromophore mit kleineren molekularen Volumina eine höhere Rotationsbeweglichkeit in einer polymeren Matrix haben [467, 468]. Die über die Theorie des freien Volumens berechneten molekularen Volumina der im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden Chromophore sind nachfolgend aufgeführt (s. Tab. 62, [469]).

Tab. 62: Vergleich von Chromophoren mit unterschiedlicher Anzahl an Phenylazo-Einheiten; physikalisch gelöst in PMMA ($\lambda = 830$ nm)

Abk.	Strukturformel	Volumen	c [Massen-%]	r ₃₃ [pm/V]
PNA	O ₂ N-NH ₂	103 ų	10	1.69
AN	O ₂ N-N-NH ₂	194 ų	10	2.4
BAN		261 ų	15	2.7
			DNIA	

PNA = p-Nitroanilin

AN = 1-Amino-4-azo(4'-nitrobenzen)

BAN = 1-Aminophenyl-4-azophenyl-(4'-nitrobenzen)

Die in der Matrix PMMA gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die Verlängerung des Chromophors, hier um eine Phenylazo-Einheit, die Stabilität der Polung bzw. das Ausmaß der Chromophor-Orientierung, zumindest bei Raumtemperatur, erhöht [470].

Die durch das \bar{E} -Feld induzierte axiale Orientierung der Chromophordipole nimmt nach Abschalten der Gleichspannung kontinuierlich bis zum isotropen Gleichgewichtszustand ab. Zum Verständnis dieses Relaxationsprozesses wurde der bei einer Feldstärke von E = 185 V/µm gepolte Polymerfilm bei Raumtemperatur gelagert, der $\chi^{(2)}_{33}$ -Wert zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt und auf den unmittelbar nach der Polung gemessenen Pockels-Koeffizienten normiert (s. Abb. 178).



Abb. 178: Thermisch induziertes Abklingen des normierten $\chi^{(2)}_{33}$ -Koeffizienten des Polymerfilms der Zusammensetzung (PhTMO/GLYMO/Ti(OEt)₄/DR1Si) sowie als Inset die entsprechende doppeltlogarithmische Auftragung dieser Orientierungsrelaxation bei Raumtemperatur

Die Ausrichtung der Dipole im \vec{E} -Feld kann über eine zeitabhängige Verteilungsfunktion beschrieben werden [471, 472]. Die anschließende Orientierungsrelaxation nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes kann mit Hilfe des Fickschen Gesetzes als Diffusionskoeffizient interpretiert werden [473]. Jedoch haben in amorphen Polymeren häufig nicht alle Chromophore denselben Rotationsdiffusionskoeffizienten, so daß für die Beschreibung zeitabhängiger Prozesse in geordneten Systemen bereits eine Vielzahl von Exponentialfunktionen existiert [474, 475]. Die Messpunkte in Abbildung 178 wurden mit Hilfe der am häufigsten in der Literatur verwendeten Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Exponentialfunktion angenähert [476, 477]:

Norm. Abnahme des SHG-Signals	Mittlere Relaxationszeit	
$\Phi(t) = e^{(-\frac{t}{\tau})^{\beta}}$ $\Phi(t) = e^{-\beta \cdot (t/\tau)}$	$\left\langle \tau \right\rangle = rac{t}{oldsymbol{eta}} \cdot \Gamma(oldsymbol{eta}^{-1})$	 β Verteilungsbreite Γ tabellierte statistische Verteilungsfunktion [478]

In der Literatur wird darüber spekuliert, ob die KWW-Funktion die fraktale Natur ungeordneter Systeme widerspiegelt [479], und vorgeschlagen, daß dieser molekularen Relaxation eine entsprechend nichtexponentielle kooperative Bewegung zugrunde liegt [480, 481].

Für den Vergleich der eigenen Resultate mit dem Stand der Technik wurde eine umfangreiche Literatur-Recherche durchgeführt und in der folgenden Tabelle 63 zusammengefaßt.

Tab. 63:Ergebnis der Literaturrecherche und Vergleich mit der im Rahmen dieser Arbeit erzielten
optischen Nichtlinearität anorganisch-organischer Materialien

		SHG-Effekt	SHG-Stabilität			
Matrix	NLO-Chromophor	d ₃₃ [pm/V]	t [h]	T [°C]	%	
RSiO _{1.5} /ZrO ₂	DR1	0.1	4000	25	20	[482]
PhSiO _{1.5}	DR1	1.54	30	100	40	[483]
RSiO _{1.5}	DR1	11.4	1200	25	40	[484]
SiO ₂ (TEOS)	DR1	157	700	25	100	[485]
RSiO _{1.5} /ZrO ₂	DNPA-Si	1.6	720	25	10	[486]
RSiO _{1.5}	DNPA-Si	9-10				[487]
RSiO _{1.5} /SiO ₂	DNPA-Si	10	6000	25	18	[488]
SiO ₂	DNPA-Si	11.7	48	25	80	[489]
RSiO _{1.5} /SiO ₂	DNPA-Si	9.1	25	60	38	[490]
RSiO _{1.5}	DO3Si	5.28	40	100	100	[491]
RSiO _{1.5} /ZrO ₂	DO3Si	9.7				[492]
RSiO _{1.5}	DO3Si	38.8	144	105	81	[493]
RSiO _{1.5} /TiO ₂	DR1Si	175.2	20	25	76	diese Arbeit
RSiO _{1.5}	DR1Si	28	1700	25	100	[494]
RSiO _{1.5} /SiO ₂	DR1Si	55	168	25	100	[495]

R = Methyl, Ethyl, Propyl oder Phenyl

DNPA-Si = silanisiertes 2,4-Dinitrophenlyamin

DO3 = silyliertes Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)

Die Spalte SHG-Effekt enthält die unmittelbar nach der Polung gemessenen elektro-optischen Koeffizienten d_{33} . In der Spalte SHG-Stabilität ist der nach Aufbewahrung der Proben im Dunkeln verbleibende Prozentsatz der ursprünglichen Zweiten Harmonischen angegeben. Weil der Verlust der

optischen Nichtlinearität durch die thermische Relaxation der uniaxialen Orientierung der Dipole verursacht wird, spielt die Temperatur bei der Lagerung ein wichtige Rolle. Das beste Resultat der Untersuchungen zur optischen Nichtlinearität hybrider Polymere, welche den Dipol DispersionsRot1 kovalent gebunden enthalten, ist in der Tabelle 63 grau hinterlegt. Nach 20 h Lagerung der in einem \vec{E} -Feld von 185 V·µm⁻¹ gepolten Probe bei Raumtemperatur ist die Zweite Harmonische lediglich auf ca. ³/₄ des ursprünglichen Wertes gesunken.

Mit den Messungen konnte gezeigt werden, daß die ausgewählten anorganisch-organischen Matrices einerseits bei der Polungstemperatur $T_{pol} > T_g$ flexibel genug sind, um eine Orientierung der Chromophore in einem \vec{E} -Feld zu ermöglichen, und andererseits genügend rigide sind, um die Relaxation der Chromophore bereits bei Raumtemperatur stark einzuschränken. Damit ist eine Voraussetzung – die optische Nichtlinearität – zur Herstellung photorefraktiver Materialien erfüllt. Die zweite wichtige Bedingung – Photoleitfähigkeit – wurde an Carbazol-haltigen, C₆₀- und TNF-dotierten Hybridpolymeren belegt (s. Kap. 4.2.4).

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, Beiträge zur Synthese photorefraktiver Nanokomposite durch die geschickte Kombination spezieller organischer Farbstoffe mit elektronenleitenden, anorganischen Nanopartikeln oder mit lochleitenden Carbazol-Derivaten in hybriden Polymeren zu leisten. Dabei wurden grundlegende Erkenntnisse auf folgenden Gebieten erzielt:

- TiO₂-Nanopartikel als anorganische Elektronenleiter
- Carbazol-Derivate als organische Lochleiter
- Metallkomplex-Farbstoffe als Photosensibilisatoren
- Optisch nichtlineare Chromophore
- Struktur und Zusammensetzung hybrider Materialien
- Photoleitung
- Optische Nichtlinearität

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden im folgenden anhand des Erreichens einzelner Teilziele zusammengefaßt.

• TiO₂-Nanopartikel als anorganische Halbleiter

Anorganische Halbleiter auf der Basis von kristallinem Titandioxid zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von $\mu = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ aus. Nanokristalline TiO₂-Partikel konnten durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Titanalkoxiden in alkoholischen Lösungen gewonnen werden. Dabei wurde der Einfluß der Syntheseparameter Reaktionsdauer, Temperatur, Konzentration, Art und Menge des Mineralisators sowie des eingesetzten Alkoxids auf die Partikeleigenschaften Größe, Kristallinität und Kristallmodifikation studiert und teilweise quantifiziert. Auch konnten TiO₂-Nanopartikel-dotierte Hybridmaterialien mit der geforderten Primärpartikelgröße d < 20 nm hergestellt werden. Mit Hilfe von time-of-flight (TOF) Messungen war es möglich, eine für Photorefraktivität ausreichende photoelektrische Leitfähigkeit nachzuweisen. Jedoch war die für einen meßbaren photorefraktiven Effekt bestehende Bedingung, daß das Material in Zweistrahl-Experimenten (Two-Beam-Coupling (2BC) Gain) die einfallenden Laserstrahlen weniger als 1 % streut, mit Halbleiterpartikel-haltigen Systemen bisher nicht zu erfüllen.

Weil auch der Nachweis im Vordergrund stand, daß hybride Polymersysteme eine echte Alternative zu konventionellen organischen Polymeren mit den bekannten Nachteilen wie mangelnde Orientierungsund Temperaturstabilität sein können, wurden die TiO₂-haltigen Systeme zunächst nicht weiter verfolgt; die Arbeiten konzentrierten sich daher auf Carbazol-haltige photorefraktive Materialien.

Carbazol-Derivate als organische Halbleiter

Polymere mit Carbazol-Struktureinheiten haben sich mit Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\mu = 10^{-6}$ cm²V⁻¹s⁻¹ für den Lochtransport als geeignete Materialklasse erwiesen. Im Rahmen der Arbeiten zur Synthese und Untersuchung hybrider Photoleiter wurden verschiedene silyl- und methacryl-funktionalisierte Carbazol-Derivate hergestellt und erstmals mit anderen Organosilanen copolymerisiert. Um die Zahl der notwendigen Komponenten für photorefraktive Materialien zu reduzieren und damit die bekannten Probleme Phasenseparation und Inhomogenität zu umgehen, wurden die elektrooptischen Eigenschaften der Azo-Farbstoffe mit den photoleitenden Eigenschaften der Carbazole in einem einzigen Monomerbaustein vereint. Hierzu wurde das Carbazol-Derivat 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol über eine Standardkupplungsreaktion zu einem Azo-Farbstoff erweitert und anschließend zu einem Methacrylat- oder Silylgruppenhaltigen Monomeren funktionalisiert.

Die Azo-Kupplung wurde auch mit 9-Vinylcarbazol - dem Monomeren des bereits seit 20 Jahren intensiv untersuchten Photoleiters Polyvinylcarbazol (PVK) - und dem aromatischen Amin 2-Methyl-4nitroanilin durchgeführt. Bei dieser Synthese wurde durch thermische Abspaltung der N-Vinylgruppe als Ethin erstmals das bislang in der Literatur als unzugänglich beschriebene Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'- nitrobenzen) erhalten - die einfachste bifunktionelle Verbindung auf der Basis von Carbazol, d.h. mit gleichzeitiger elektrooptischer und photoleitender Funktion.

• Sensibilisatoren

Der bekannte Metallkomplex-Sensibilisator Ru(dcbpy)₂(SCN)₂ wurde dargestellt und erstmals FT-Ramanspektroskopisch charakterisiert. Durch die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften des polycyklischen Farbstoffs C343 - ein Vertreter der Farbstoffklasse der Coumarine - konnte die Zahl effizienter Sensibilisatoren für TiO₂-Nanopartikel erweitert werden.

NLO-Chromophore

Neben der einfachen Funktionalisierung des Chromophors N,N-(2'-Hydroxyethyl-, Ethyl-Aminophenyl-4azo-(4''-nitrobenzen) (DR1 = DispersionsRot 1) mit einer Methacrylat- oder Triethoxysilyl-Gruppe, konnten auch strukturanaloge Farbstoffe über polymeranaloge Azo-Kupplungen hergestellt werden. Mit 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen) (DO3 = DispersionsOrange 3) und Araldit GY260[®] (ein technisches Bisphenol-A-diglycidylether Produkt) als Edukte konnte ein Epoxid-Harz mit einem NLO-Chromophor in der Seitenkette hergestellt und gelpermeationschromatographisch untersucht werden. Damit konnten sowohl die Verunreinigungen des Diglycidylethers identifiziert als auch die Zusammensetzung des Monomerengemisches, welches durch die ringöffnende Addition des Amins an das Epoxid entsteht, charakterisiert werden.

• Hybride Polymere

Die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen an hybriden Modellsystemen hatten das Ziel, den Einfluß der Synthesebedingungen auf die Polymerzusammensetzung und -struktur zu bestimmen. Letztendlich sollte die Kenntnis der Polymerstruktur eine Steigerung der elektrooptischen $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten sowie der Orientierungsstabilität uniaxial ausgerichteter NLO-Chromophore ermöglichen. Als "Modellsubstanz" diente ein hybrides Polymer, welches durch Polykondensation des Monomers BPADA/MPMDM (hergestellt über eine Michael-Addition aus ethoxyliertem Bisphenol-A-diacrylat und 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan) als hochviskose Lösung erhalten wurde. Umfassende gelpermeationschromatographische Untersuchungen wurden sowohl am Monomeren BPADA/MPMDM als auch für Vergleichszwecke an der Polymervorstufe DDDM/MPTM durchgeführt. Das DDDM/MPTM, hergestellt aus w-Dodecandioldimethacrylat und 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan als Vorstufe eines aliphatischen Hybridpolymeren, wurde für diese vergleichende Beurteilung der am aromatischen BPADA/MPTM gefundenen Ergebnisse ausgewählt. Wie die Untersuchungen zeigten, handelt es sich bei den Monomeren der hybriden Reaktionsprodukte nicht um molekular-einheitliche Verbindungen, sondern durchweg um Gemische von Mono-, Di- und Triaddukten der Michael-Addition. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten, daß bei der ionisch mit in Ethanol gelöstem KOH durchgeführten Michael-Addition das Markownikow-Additionsprodukt entsteht.

Photoleitung

Die photophysikalischen Eigenschaften von hybriden Komponenten, bestehend aus Ru(dcbpy)₂(SCN)₂sensibilisierten TiO₂-Nanokristalliten oder C₆₀-sensibilisierten Carbazol-Polymeren wurden eingehend studiert. Mit Hilfe der time-of-flight Technik wurden in den Diodenkennlinen sehr hohe Gleichrichtungsverhältnisse von 10⁴ bestimmt. Jedoch waren die berechneten Ladungsträgermobilitäten mit 10⁻³ bis 10⁻⁸ cm²V⁻¹s⁻¹, verglichen mit Literaturwerten von $\mu = 4 \cdot 10^{-1}$ cm²V⁻¹s⁻¹ für kristallines TiO₂, sehr niedrig. Die in den Photoleitfähigkeits-Spektren bestimmten Quantenausbeuten der Ladungsträger hingen stark von der angelegten Spannung ab. Im Gegensatz zu rein organischen Polymeren, welche nur einigen 100 V Spannung standhalten, konnten an die hybriden Polymerfilme Felder von bis zu 800 V angelegt werden. Es wurden in den Spektren maximale Photoströme von I_{max} = 2 \cdot 10⁻⁸ A detektiert und Quantenausbeuten von $\phi = 0.3$ % [e⁻ γ] gemessen.

Die Messungen stehen mit der Modellvorstellung im Einklang, daß zuerst ein photoinduzierter Elektronenübertrag von einem angeregten Farbstoffmolekül auf ein TiO₂-Partikel erfolgt. Daran schließen sich zur Stabilisierung des exzitonischen Zustands Elektronentransferprozesse zwischen negativ geladenen TiO₂-Nanopartikeln bzw. Farbstoffkationen und Polymermatrix an.

• Optische Nichtlinearität

Aufgrund seiner guten Löslichkeit und Cokondensierbarkeit wurde das silanisierte DispersionsRot 1 (DR1Si) als NLO-Chromophor und aufgrund sehr guter Filmbildungseigenschaften und hoher Kondensationstendenz eine hybride Matrix, hergestellt aus den Komponenten Titantetraethylat, 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan und Tetramethoxysilan, ausgewählt. Nach der Schleuderbeschichtung von ITO-Glassubstraten (ITO = Indium-Zinn-Oxid) und thermischer Nachvernetzung konnten bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangsbereiches (bei ca. 80 °C) die Chromophordipole im E-Feld einer Korona-Entladung gepolt werden. Bei Feldstärken von E = 50 V/µm wurden mit $\chi^{(2)} \approx 60$ pm/V sehr hohe elektrooptische Koeffizienten festgestellt. Diese konnten durch die Erhöhung auf die, für rein organische Polymere kaum zu erreichende Feldstärke von E = 185 V/µm noch auf $\chi^{(2)} = 175$ pm/V gesteigert werden. Die induzierte Anisotropie der Dipole zeigte bei Raumtemperatur, aufgrund der kovalenten Anbindung an das Rückgrat der dreidimensional quervernetzten Hybridpolymere, nur eine sehr langsame Orientierungsrelaxation.

Die Durchschlagsfestigkeit und thermische Stabilität beim Anlegen hoher elektrischer Spannungen, die hohen Orientierungsgrade der Dipole, verbunden mit großen elektrooptischen $\chi^{(2)}$ -Koeffizienten, sowie die Langzeitstabilität dieser Effekte unterstreichen die Überlegenheit hybrider Systeme. Mit den hergestellten Schichten konnten zwei weitere Vorzüge hybrider Materialien, das hohe Aufnahmevermögen für kovalent fixierte Farbstoffe und die hohe optische Transparenz, demonstriert werden. Der niedrige optische Streuverlust ist nach derzeitigem Kenntnisstand auf das ausgeprägte amorphe Phasenverhalten der hybriden Matrices zurückzuführen.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeines

Röntgen-Diffraktometer:	Hochspanr Vertikal-Go Steuergerä	Hochspannungsgenerator Philips PW1730 Vertikal-Goniometer Philips PW1050/80 Steuergerät Philips PW1710			
FT-Raman-Spektrometer:	Bruker RFS Laserleistu	Bruker RFS100, Anregungswellenlänge 1064 nm, Laserleistung 500 mW, spektrale Auflösung 4 cm ⁻¹			
FTIR-Spektrometer:	Nicolet Ma	Nicolet Magna 750, spektrale Auflösung 4 cm ⁻¹			
UV/Vis-Spektrometer:	Shimadzu	Shimadzu UV-2501PC			
NMR-Spektrometer:	Bruker AM	Bruker AMX-400			
GPC-Anlage	Pumpe:	Fa. tsp (Thermo Separation Products) "Spectra Series P 100" Flußrate 1 ml/min			
	Ofen:	Fa. GAT (Gamma Analysen Technik GmbH) "TC 1900 HPLC Oven" T = 38 °C			
	Säulen:	Fa.PSS (Polymer Standards Service) "SDV 5 µm" drei in Serie geschaltete Säulen Porengröße: 100 Å, 1000 Å, 100 000 Å Säuelnmaterial: makroporöse, vernetzte Styroldivinyl- Benzolharze der Partikelgröße 5 µm			
	UV-Detekt	or:Fa. GAT (Gamma Analysen Technik GmbH) "LCD 500 GAT"			
	RI-Detekto	r: Fa. GAT (Gamma Analysen Technik GmbH) "LCD 201 GAT"			
	DP-Detektor: Fa. Viscotek "Model H 502B Differentialviscometer"				
	Software:	Fa. PSS (Polymer Standards Service) "PSS WIN-GPC"			
Differenz-Thermoanalysen:	Setaram T	Setaram TAG24, Aufheizrate 10 K∙min ⁻¹			
Schichtdicken-Messungen:	UBM Micro	UBM Microfokus Profilometer			

6.2 Synthese der Titandioxid-Sole

In einem 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 3.42 g (15 mmol) Titantetraethylat in 100 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Unter Rückfluß wird eine Mischung aus 0.54 g (30 mmol) bidestilliertem Wasser und 45 g wasserfreiem Ethanol über einen Zeitraum von 4 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der klare Ansatz für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 8 g n-Butanol zugegeben und das niedriger siedende Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt, um schließlich ein konzentriertes TiO₂-Sol zu erhalten.

Die Zugabe von Mineralisatoren zur Steigerung der Kristallinität erfolgt zusammen mit dem Wasser beim Refluxieren. Die Mineralsäuren werden wie bereits beschrieben in verschiedenen Verhältnissen zum Titanalkoxid eingesetzt. Organische Säuren wie Propionsäure oder Methacrylsäure, die als Liganden an Titan(IV)-atome koordinieren sollen, werden zusammen mit dem Titanalkoxid in Ethanol vorgelegt.

Die hier beschriebene Syntheseroute gilt analog auch für die organischen Lösungsmittel Dioxan, THF und Ethylenglykol. Ebenso können andere Titanalkoxide verwendet werden, wobei lediglich die unterschiedlichen Molmassen berücksichtigt werden müssen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 40 °C im Ölpumpenvakuum werden feine, weiße Pulver erhalten, welche für 2-3 Stunden bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet werden, um für weitere analytische Untersuchungen verwendet werden zu können.

6.3 Synthese der hybriden Polymere

6.3.1 BPADA/MPMDM-System

In einem 500 ml Dreihalskolben werden unter Stickstoffatmosphäre 84.8 g (0.2 mol) ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat (BPADA) und 30.7 g (0.17 mol) 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan (MPMDM) in 200 ml Essigsäureethylester vorgelegt. Bei 5 °C wird eine Lösung von 0.125 g (2 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml abs. Ethanol innerhalb von 10 min. zugetropft. Anschließend wird mit einer Lösung von 10 mg Jod in 5 ml Essigseter und 4 ml Essigsäure auf freies Mercaptan geprüft.

Die Hydrolyse und Polykondensation wird durch Zugabe einer Lösung von 2.98 g 1N Salzsäure in 2.03 g Wasser eingeleitet. Nach 3 h Rühren wird die Polymerlösung zweimal mit je 40 ml einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Bei einem dritten Waschvorgang werden die 40 ml an gesättigter NaCl-Lösung mit 20 ml 1N Natronlauge versetzt, wobei der pH-Wert zwischen 4 und 5 liegen sollte. Nach Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat wird die organische Phase über einen hydrophoben Filter filtriert und im Ölpumpenvakuum bei 30 °C stark eingeengt.

Das hochviskose Polykondensat kann durch Zugabe von 3 Massen-% des Initiators Irgacure-500[®] auf Glas- oder ITO-Substrate appliziert und photochemisch gehärtet werden.

6.3.2 BPADA/MPTM-System

Entsprechend der Vorschrift in Kap. 5.1 werden g (mmol) BPADA mit g (mmol) 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan umgesetzt.

6.3.3 DDDM/MPTM-System

Nach der Vorschrift in Kap. 5.1 werden g (mmol) ω -Dodecandiolmethacrylat mit g (mmol) 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan umgesetzt.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der gelpermeationschromatographischen Untersuchungen:

	BPADA/MPTM	DDDM/MPTM			
R = HS					
	differentielle Häufigkeitsverteilung [mol-%]				
Monoaddukt	65 ± 5 M = 604 g/mol	66 ± 3 M = 535 g/mol			
Diaddukt	35 ± 3 M = 784 g/mol	34 ± 2 M = 731 g/mol			
	differentielle Häufigkeitsverteilung [mol-%]				
Monomere	79 ± 6 │M ≤ 1015 ± 11 g/mol	87 ± 3 M ≤ 2577 ± 57 g/mol			
Oligomere	14 ± 2 │M ≤ 2904 ± 3 g/mol	$4 \pm 3 \mid M \le 4087 \pm 82 \text{ g/mol}$			
Polymere	7 ± 2	10 ± 3			
	differentielle Massenverteilung [Massen-%]				
Monomere	33 ± 7 M ≤ 983 ± 3 g/mol	23 ± 4 M ≤ 2569 ± 57 g/mol			
Oligomere	22 ± 7 M ≤ 2891 ± 16 g/mol	8 ± 5 M ≤ 4087 ± 82 g/mol			
Polymere	45 ± 7	69 ± 5			
6.3.4 TGTi-, PGT- und DGT-Systeme

In einem 50 ml Einhalskolben werden 11.8 g (50 mmol) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 30 mmol des jeweiligen Silans 4.6 g Tetramethoxysilan , 5.9 g Phenyltrimethoxysilan oder 6.0 g Dimethyldimethoxysilan vorgelegt. Unter intesivem Rühren werden 4.6 g (20 mmol) Titantetraethylat so zugetropft, daß die Lösung stets klar bleibt. Anschließend wird mit 0.36 g (20 mmol) demin. Wasser die Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion initiiert, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann weitere 0.72 g (40 mmol) demin. Wasser langsam zugetropft. Nach 2 h intensivem Rühren werden zur Vervollständigung der Reaktion noch einmal 5.8 g (320 mmol) demin. Wasser zugegeben. Die Sole werden je nach Anwendung mit Tetrahydrofuran auf das 5- bis 10-fache verdünnt und über eine 1µm-Teflonmembran druckfiltriert. Die mit Hilfe der Rakel- oder Schleudertechnik zum Beispiel auf Glassubstraten applizierten Schichten werden im Trockenschrank bei 135 °C ca. 2 h lang thermisch gehärtet. Um einen möglichst statistischen Einbau der silylierten NLO-Chromophore in das anorganisch-organische Netzwerk zu erreichen, werden diese bereits mit den beiden Silanen vorgelegt.

6.4 Synthese der photoleitenden Verbindungen

6.4.1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol

In einem 2000 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter werden 70 g (1.25 mol) pulverisiertes Kaliumhydroxid in 400 ml DMF gelöst. Anschließend werden 33 g (0.2 mol) Carbazol zugegeben und bei Raumtemperatur 45 min lang intensiv gerührt. Unter Rückfluß werden zu dieser Lösung innerhalb von 2 h 20 g (0.25 mol) 2-Chlorethanol zugetropft und danach weitere 10 h, ebenfalls unter Rückfluß, gerührt. Durch Zugabe von 6 l demineralisiertem Wasser fällt bereits bei Raumtemperatur ein weißer Niederschlag aus, der auf einem Büchner-Trichter gesammelt und mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Das Präzipitat wird in 400 ml 70 %-igem Ethanol aufgenommen, der unlösliche Rest abfiltriert und verworfen. Durch Zugabe von 6 l eiskaltem Wasser wird das Produkt erneut gefällt, auf einem Büchner-Trichter gesammelt und bei 70 °C unter Vakuum getrocknet. Nach zweifacher Umkristallisation mit einer Mischung aus Hexan und Aceton (9:1 v/v) werden in einer Ausbeute von 79 % farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 82$ °C erhalten.



6.4.2 2'-(9-Carbazolyl)ethyl-methacrylat

In einem 100 ml Einhalskolben werden 1.06 g (5 mmol) 2'-Hydroxyethylcarbazol und 0.6 g (6 mmol) Triethylamin in 100 ml absolutem THF gelöst. Zu dem mit einem Eisbad auf 0 °C heruntergekühlten Ansatz wird unter Argonatmosphäre langsam eine Lösung von 1.04 g (10 mmol) Methacrylsäurechlorid in 20 ml THF zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0 °C und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit einer Lösung von 1.0 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser wird der Ansatz neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und zur Entfernung des überschüssig eingesetzten Methacryloylchlorids sowie des Triethylammoniumhydrochlorids mehrmals mit Wasser gewaschen. Das farblose Rohprodukt wird zuerst mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Ethanol und Chloroform (2:1 v/v) und danach zweimal in Ethanol/THF (3:1 v/v) umkristallisiert.

Ausbeute	67 %; farbloses, hochviskoses Produkt
FT-IR	ν (C=O, Ester) = 1715, ν (C=C, Carbazol) = 1635,1625, 1595, 750, 720 cm ⁻¹



6.4.3 Poly[N-ethylcarbazolyl-, methacrylat]



In einem 50 ml Einhalskolben werden 4.9 g (17.6 mmol) 2'-(9-Carbazolyl)ethylmethacrylat und 0.03 g (0.18 mmol) α, α' -Azoisobutyronitril (AlBN) in 30 ml getrocknetem 1,2-Dichlorbenzen vorgelegt. Der Ansatz wird entgast und unter N₂-Atmosphäre 48 h lang bei 60 °C polymerisiert. Nach Abkühlen der Lösung wird das entstandene Polymer mit Methanol gefällt und auf einer Glasfritte gesammelt. Durch erneutes Aufnehmen in Chloroform und zweifaches Umfällen der Lösung in Methanol wird das Polymer gereinigt.

Ausbeute	88 %; leicht braun gefärbtes Pulver
FT-IR	v(C=O, Ester) = 1720 cm ⁻¹ , v(C=C, Carbazol) = 1625, 1595, 750, 720 cm ⁻¹
DSC	T _g = 148 °C
GPC	$M_w = 83 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_n = 18 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $PI = 4.6$ (Eluent THF, PS-Standard)

Die über Teflon-Spritzenfilter gereinigten THF-Lösungen des mit C_{60} bzw. TNF dotierten Carbazolhaltigen Polymers wurden auf ITO-Glassubstrate aufgeschleudert, im Trockenschrank bei 105 °C zwei Tage lang getrocknet und anschließend die 10 µm dicken Filme mit einer Al-Topelektrode besputtert. Die Ergebnisse der Messungen zur Photoleitfähigkeit ergaben:

Elektrodenspannung	Dunkelstrom	Photoinduzierter Ladungsabbau	Halbwertszeit der TOF-Transitzeit
$E_{max} = 55 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_r = 16 \text{ mV}$	$\sigma_c = 49 \text{ mV}$	$\tau_{\rm 50}=188\ ms$

6.4.4 3'-(Ethyl-9-carbazolyl)propyl-(triethoxysilyl)urethan

2.3 g (5 mmol) 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol, 1.2 g (5 mmol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 0.6 ml (0.1 mmol) des Katalysators Dibutylzinndidodecanat werden in einem 200 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Innenthermometer und Blasenzähler in 100 ml absolutem Essigester gelöst. Unter Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch 3 h bei 80 °C unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 60 °C entfernt und das Rohprodukt zweimal aus absolutem Ethanol unter Argon umkristallisiert. Über mehrere Tage wird das farblose Produkt wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.





6.5 Synthese der photoleitenden und optisch nichtlinearen Verbindungen

6.5.1 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

Mit einem Eisbad wird eine Lösung aus 1.90 g (12.5 mmol) 2-Methyl-4-nitroanilin, 187.5 ml Wasser und 6.25 ml konz. Salzsäure auf unter 4 °C gekühlt und langsam in 6.25 ml Wasser gelöstes Natriumnitrit (1 g, 13.75 mmol) zugetropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird mit Jod-Stärke Papier auf Nitrit getestet und eventuelle Überschüsse durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

Zusammen mit 0.625 g des Phasentransferkatalysators Natriumdodecylbenzensulfonat wird als Kupplungskomponente 5.28 g (25 mmol) 2'-Hydroxyethyl-9-carbazol in 250 ml Dichlormethan vorgelegt. Während das Diazotierungsreagenz unter intensivstem Rühren zugetropft wird, darf die Temperatur der exothermen Kupplungsreaktion nicht über 10 °C ansteigen und wird mit einem Eisbad idealerweise im Bereich von 5 bis 10 °C gehalten. Danach wird der Ansatz noch für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Durch Zugabe von Natriumcarbonat wird der Ansatz neutralisiert, der farblose Niederschlag abfiltriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel des Filtrats vollständig entfernt. Aus dem resultierenden schwarzen Feststoff wird mit 500 ml abs. Diethylether der Farbstoff extrahiert, zurück bleiben im wesentlichen Natriumchlorid und schwarz gefärbte Nebenprodukte. Nachdem der dunkelrote etherische Extrakt dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel vollständig entfernt wurde, wird zweimal mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Chloroform (1:1 v/v) umkristallisert, um schließlich in einer Ausbeute von 70 % einen hellroten Feststoff zu erhalten.



6.5.2 9-Ethylcarbazolyl-[3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)]methacrylat

In einem 250 ml Einhalskolben werden g (mmol) 2'-Hydroxyethyl-9-carbazolyl-3-azo-(2'-methyl-4'nitro)benzen und g (mmol) Triethylamin in ml absolutem THF gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C heruntergekühlt. Unter Argonatmosphäre wird langsam eine Lösung von g (mmol) Methacryloylchlorid in ml absolutem THF zugetropft. Der Ansatz wird noch 1 h bei 0 °C und zur Vervollständigung der Reaktion 45 min auf 75 °C erhitzt. Für weitere 12 h wird der Reaktionsansatz bei RT gerührt, der Niederschlag abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das noch verunreinigte Rohprodukt wird zuerst mit einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Aceton (6:1 v/v) und danach in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (1:10 v/v) umkristallisert.





6.5.3 9-Allylcarbazol

In einem 500 ml Einhalskolben werden 1.05 g (6.3 mmol) Carbazol zusammen mit 2.3 g (40 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und anschließend 0.95 g (7.875 mmol) Allylbromid zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim Zutropfen von 200 ml eiskaltem Wasser fällt ein weißer Niederschlag aus, der auf einer Glasfritte gesammelt und gründlich mit viel Wasser gewaschen wird. Zur Abtrennung von Nebenprodukten und Edukten wie Kaliumbromid und Kaliumhydroxid, wird das Rohprodukt erneut in DMF gelöst und mit Wasser gefällt.



Oberton v(N–H) = 6692 cm⁻¹ des Carbazols; Oberton v_{allyl.}(C–H) = 6123 cm⁻¹ der terminalen =CH₂-Gruppe; Oberton v_{aromat.}(C–H) = 5949 cm⁻¹; Kombinationsbande v+ $\delta_{allyl.}$ (C–H) = 4726 cm⁻¹ der terminalen =CH₂-Gruppe; Kombinationsschwingung v+ $\delta_{allyl.}$ (CH₂=CH-) = 4641 cm⁻¹





6.5.4 Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan



Eine Lösung von Hexachloroplatinsäure und Dicyclopentadien in essigsaurem Wasser wird 24 h auf 70 °C erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird unter Schutzgas abfiltiert, wieder in Aceton aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird zweimal in THF umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblose, ein bis zwei Zentimeter lange Nadeln, die bei RT unter Schutzgas aufbewahrt

werden können.



0,60 g (10 mmol) Poly(CH₃-, H-)siloxan, 2.07 g (10 mmol) 9-Allylcarbazol und 20 ml abs. Toluol werden in einem 50 ml Rundkolben mit Stickstoffhahn vorgelegt. Unter Schutzgasathmosphäre werden 2 mg des Katalysators Cp₂PtCl₂ zugegeben und anschließend bei einer Temperatur von 80 °C 48 h lang intensiv gerührt. Danach wird der Ansatz langsam in 300 ml kaltes n-Hexan getropft, dabei fällt das dunkelbraune Polymer aus. Nach Absaugen des Lösungsmittels wird der Niederschlag auf dem Rundfilter mit THF wieder aufgenommen und zweimal in kaltem n-Hexan gefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden Nebenprodukte und nicht umgesetztes Edukt

mit Hilfe von Methanol extrahiert, zurück bleibt ein farbloser, weißer Rückstand. Das Produkt kann im Ölpumpenvakuum von restlichem Lösungsmittel befreit werden.



Ausbeute 60 %; leicht braun gefärbtes, hochviskoses Produkt DSC $T_a = 51 \text{ }^{\circ}\text{C}$

6.5.5 Poly[methyl-, 9-propyl-3-(2'-methyl-4'nitrobenzen)carbazolyl-]siloxan

In einem 50 ml Einhalskolben werden 1.5 g (10 mmol) 3-Methyl-4-nitroanilin in 1.5 ml konz. Salzsäure gelöst und mit einem Eisbad auf unter 5 °C gekühlt. Eine Lösung von 0.7 g (10 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser wird so zugetropft, daß die Temperatur des Ansatzes nicht über 5 °C steigt. Nach 15 min Rühren wird mit Jod-Stärke Papier auf überschüssiges Nitrit getestet und gegebenenfalls durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 2.67 g (10 mmol) der Kupplungskomponente Poly(methyl-, 9-propylcarbazolyl-)siloxan und 0.3 g des Phasentransferkatalysators Natriumdodecylbenzensulfonat (NaDBS) in 200 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser mit einem Eisbad auf 0 °C heruntergekühlten Lösung wird unter intensivem Rühren das Diazotat innerhalb von 2 h zugetropft und anschließend zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 24 h bei Raumtemperatur kräftig weitergerührt. Der Ansatz wird mit einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Aus dem dunkelroten Rückstand wird der polymere Azochromophor mit insgesamt 500 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der rote Festkörper mehrmals mit Wasser gewaschen und in einem Gemisch aus Toluol und CHCl₃ (25:75 v/v) umkrsitallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank erhält man ein hellrotes, hochviskoses Produkt.

Ausbeute	72 %; hellroter, hochviskoser Feststoff
FT-IR	v(N=N) bei 1400 cm ⁻¹
UV/Vis	$\lambda_{max} = 412 \text{ nm} (THF)$



6.5.6 Poly[9-vinyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)carbazol]



In einem 50 ml Einhalskolben werden 2.2 g (14.4 mmol) 3-Methyl-4nitroanilin in 1.4 ml konz. Schwefelsäure und 28.75 ml Eisessig aufgelöst. Die hellgelbe Lösung wird mit einem Eisbad auf unter 5 °C gekühlt und auch bei dieser Temperatur gehalten, während eine Lösung von 1.15 g (16.6 mmol) Natriumnitrit in 2.9 ml Wasser zugetropft wird. Nach 5 min wird überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört. Parallel zur Herstellung des Diazotats werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühkler, Tropftrichter und

Innenthermometer von der Kupplungskomponente Poly[9-vinylcarbazol] 2.22 g (11.5 mmol) in 200 ml Dichlormethan gelöst. Unter intensivem Rühren wird bei 0 °C das Diazotat langsam zugetropft und anschließend der gesamte Ansatz für weitere 12 h bei 0 °C intensiv durchmischt. Der Ansatz wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der polymere Azofarbstoff muß durch mehrmaliges Umkristallisieren in einem Gemisch aus Toluol und ${\rm CHCl}_3$ (25:75 v/v) gereinigt werden

FT-IR $v(N=N) = bei1400 \text{ cm}^{-1}$ UV/Vis $\lambda_{max} = 442 \text{ nm}$ (THF)DSC $T_g = 127 \text{ °C}$

6.5.7 Carbazolyl-3-azo(2'-methyl-4'-nitrobenzen)

1.90 g (12.5 mmol) 2-Methyl-4-nitroanilin werden in einem 250 ml Einhalskolben in einer Mischung aus 150 ml Wasser und 6.25 ml konz. Salzsäure gelöst. Eine Lösung von 1 g (13.75 mmol) Natriumnitrit in 6.25 ml Wasser wird unter gleichzeitiger Kühlung mit Eiswasser zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird mit einem Jod-Stärke Papier auf Nitrit geprüft und der Überschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört. Parallel werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler 2.41 g (12.5 mmol) 9-Vinylcarbazol und 0.625 g Natriumdodecylbenzensulfonat in 200 ml Dichlormethan gelöst und mit einem Eisbad auf ca. 0 °C heruntergekühlt. Um die Bildung nitroser Gase zu verhindern, darf bei der Zugabe des Diazotats die Reaktionstemperatur 10 °C nicht überschreiten. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird 4 h intensiv bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemeperatur gerührt. Durch Zugabe von Natriumcarbonat wird der Ansatz neutralisiert und anschließend die beiden Lösungsmittel CH₂Cl₂ und Wasser im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Aus dem festen Rückstand wird mit absolutem Diethylether extrahiert und nach Entfernen des Lösungsmittels ein rotes Produktgemisch erhalten. Dieses kann chromatographisch über eine 30 cm lange, mit Kieselgel der Korngröße 32 - 63 µm gefüllte Säule unter einem Überdruck von 0.5 bar und unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus CH₂Cl₂/n-Pentan (1:1 v/v) in seine Fraktionen aufgetrennt werden.





1344 cm⁻¹; gleichgerichtete $v_{aromat/i.ph.}(C=C) + \delta_{i.p.}(C-H) = 1311$ cm⁻¹; $v_{i.ph.}(C-N-C) = 1285$ cm⁻¹ trigonale Ringatmungsschwingung; $v_{i.ph.}(C-C) + \delta(C-H) = 1258$ cm⁻¹ + 1241 cm⁻¹ Biegeschwingungen des annellierten aromatischen Ringsystems im Carbazol; v(ph) = 1207 cm⁻¹ Ringatmungsschwingung; $\tau(C-N) = 1198$ cm⁻¹ Torsionsschwingung der Azo-Gruppe; v(py) = 1158 cm⁻¹ Ringatmungsschwingung des Pyrrolrings im Carbazol; v(C-N) = 1148 cm⁻¹ der Azo-Gruppe; entgegengerichtete $v_{aromat/o.o.ph.}(C=C) + \delta_{i.p.}(C-H) = 1117$ cm⁻¹; $v_{i.ph}(ph) = 1011$ cm⁻¹ Ringatmungsschwingung der Benzenringe des Carbazols; v(C-N) = 1086 cm⁻¹ der Nitro-Gruppe; $\delta_{o.o.ph.}(C-H) + \delta_{i.p.}(N-O) = 887$ cm⁻¹ wagging des isolierten H-Atoms und scissoring der Nitro-Gruppe; $v_{i.p.}(C-CH_3) = 801$ cm⁻¹; $\delta_{o.o.p.}(C-H) = 771$ cm⁻¹ + H 744 cm⁻¹ des 1,2,4-trisubstituierten Aromaten und des kondensierten H-3C NO_2 Ringsystems des Carbazols; $\delta_{i.p.}(ph) = 680$ cm⁻¹ Ringdeformations

schwingung des Heteroaromaten Carbazol;



6.6 Synthese der elektro-optisch aktiven Verbindungen

6.6.1 N,N-(3-Triethoxysilylpropylurethanoethyl)-,Ethyl-aminobenzen-4-azo-4'-nitrobenzen

In einem einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 5.0 g (15.9 mmol) N,N-Ethyl-,Hdroxyethyl-aminobenzen-4-azo(4'-nitrobenzen), sog. DispersionsRot1 (DR1), und 3.9 g (15.9 mol) 3-lsocyanatopropyl-triethoxysilan in 100 ml Eissigester vorgelegt. Nach Zugabe von 0.06 ml (0.1 mmol) des Katalysators Dibutylzinndidodecanat wird das Reaktionsgemisch unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre 3 h lang bei 80 °C refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt dreimal mit je 50 - 100 ml absolutem Ethanol ca. 15 min lang refluxiert. Die Suspension wird filtriert und der dunkelrote Rückstand bei 50 °C für 6 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der silanisierte Farbstoff wird im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

Ausbeute	78 %, hellrotes, pulverförmiges Produkt
UV/Vis	$\lambda_{max} = 474 \text{ nm} (\text{EtOH})$
FT-IR	$v(N-H, Urethan) = 3343 \text{ cm}^{-1}; v(C=O, Urethan) = 1689 \text{ cm}^{-1}$



6.6.2 N,N-(2-Methacryloxyethyl)-, ethyl-aminobenzen-4-azo-(4'-nitrobenzen)

4.0 g (12.75 mmol) N,N-Ethyl-,Hydroxyethyl-aminobenzen-4-azo(4'-nitrobenzen), sog. DispersionsRot (DR1), und 1.30 g (12.75 mmol) Triethylamin werden bei 75 °C in 150 ml absolutem Toluol gelöst. Unter Refluxieren und einer Argon-Schutzgasatmosphäre wird langsam eine Lösung von 1.33 g (12.75 mmol) Methacrylsäurechlorid in 20 ml Toluol zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei 75 °C und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt und der erhaltene rote Feststoff in 20 ml Wasser suspendiert. Der methacrylierte Farbstoff wird vom gelösten Nebenprodukt Triethylammoniumhydrochlorid mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert. Das Rohprodukt wird zweimal aus einem Gemisch von Ethanol und Aceton (6:1 v/v) umkristallisiert, wobei der auf einem Büchner-Trichter gesammelte, kristalline Niederschlag nochmals mit reichlich Wasser gewaschen wird. Die mit einer Ausbeute von 72 % erhaltenen roten Nadeln werden 3 h lang im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.



6.6.3 Poly[(4'-azophenyl-4''-nitrobenzen)-carbazolyl-(diethoxylato-bisphenol-A)-ester]-amid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 7.1 g (25 mmol) ethoxyliertes Bisphenol-A-diepoxid (Araldit GY260[®]) und 3.03 g 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen), sog. DispersionsOrange3 (DO3), in 25 ml Dichlorbenzol gelöst. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 110 °C gestartet, nach 4 h auf 130 °C erhöht und dort für 48 h gehalten. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt, der zurückbleibende Feststoff in 50 ml eines Lösungsmittelgemischs aus Chloroform und Methanol (4:1 v/v) gelöst und durch Zutropfen von insgesamt 500 ml Aceton wieder gefällt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschank bei 50 °C für 24 h getrocknet.

2.22 g (3.8 mmol) des elektro-optisch aktiven Präpolymers werden zusammen mit 0.4 g (4.18 mmol) Triethylamin in 50 ml abs. THF vorgelegt und dann 0.96 g (4.18 mmol) Carbazol-9-carbonsäurechlorid, gelöst in 25 ml abs. THF, unter Argon-Schutzgasatmosphäre langsam zugetropft. Anschließend wird der Ansatz noch 24 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der rote Rückstand wird dreimal mit je 80 ml absolutem Methanol ca. 15 min lang refluxiert und die dunkelrote Lösung dekantiert. Der vereinigte rote Extrakt wird bei 80 °C im Ölpumpenvakuum 6 h lang getrocknet.





6.6.4 Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-oxypropyl-triethoxysilyl-2''-carbazolylester

1. Stufe: EO-Silan:



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 3.5 g (12.5 mmol) 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan und 3.03 g (12.5 mmol) 1-Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen),

sog. DispersionsOrange3 (DO3), in 150 ml absolutem Dichlorbenzol suspendiert. Nach 16 h Refluxieren bei 140 °C wird das rote Feststoffgemisch, bestehend aus dem eigentlichen Produkt und dem eingesetzten Chromophor DO3, von dem Flüssigkeitsgemisch aus nicht umgesetztem Silan und Lösungsmittel abfiltriert. Zur Abtrennung des Edukts DispersionsOrange3 wird das Rohprodukt dreimal in je 50 ml absolutem Ethanol umkristallisert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute	50 %; rotes, amorphes Produkt
UV/Vis	$\lambda_{max} = 419 \text{ nm} (THF)$
FT-IR	v_{sym} (N-H, sek. Amin) = 3300 cm ⁻¹ ; δ_{sym} (N-H, sek. Amin) = 1469 cm ⁻¹
DSC	T _g = 127 °C



2. Stufe: PR-Silan:



3.12 g (6 mmol) des optisch nichtlinearen Silans Aminophenyl-4-azo(4'-nitrobenzen)-N-1''-propyl-3''-

oxypropyl-triethoxysilan werden zusammen mit 0.6 g (7 mmol) Pyridin in 100 ml absolutem THF vorgelegt. Unter Argonatmosphäre wird langsam eine Lösung von 1.40 g (6 mmol) Carbazol-9-carbonsäurechlorid in 20 ml THF zugetropft. Zur Vervollständigung der

Reaktion wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz ca. 4 h im Kühlschrank aufbewahrt und danach der weiße Niederschlag an Pyridiniumhydrochlorid über eine Druckfiltration abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird das rotbraune Rohprodukt je zweimal aus 50 ml THF und 50 ml Ethanol umkristallisert.

Ausbeute	80 %; hellrotes bis oranges Produkt
UV/Vis	$\lambda_{max} = 398 \text{ nm} (THF)$
FT-IR	v_{sym} (C=O, Ester) = 1729 cm ⁻¹ und v_{sym} (C-O-C, Ester) = 1219 cm ⁻¹

7 Literatur

- [1] IBM Patentdatenbank "Intellectual Property Network" http://www.patents.ibm.com 12/1998
- [2] IBM Patentdatenbank "Intellectual Property Network" http://www.patents.ibm.com 12/1998
- [3] H. Weller, U. Koch, M. Gutierrez, A. Henglein, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984, 88, 649
- [4] A. Fojtik. H. Weller, U. Koch. A. Henglein, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1984, 88, 969
- [5] H. Weller, A. Fojtik, A. Heglein, Chem. Phys. Lett. 1985, 117, 485
- [6] Ch.-H. Fischer, H. Weller, A. Fojtik, C. Lume-Pereira, E. Janata, A. Henglein, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1986, 90, 46
- [7] A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, Chem. Phys. Lett. 1985, 120, 552
- [8] S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 375
- [9] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, Chem. Phys. Lett. 1985, 122, 507
- [10] H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Diemann, Chem. Phys. Lett. 1986, 124, 557
- [11] H.M. Schmidt, H. Weller, Chem. Phys. Lett. 1986, 129, 615
- [12] A. Henglein, A. Kumar, E. Janata, H. Weller, Chem. Phys. Lett. 1986, 132, 133
- [13] G.D. Stucky, J.E. Mac Dougall, *Science* **1990**, *247*, 669
- [14] Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem. 1991, 95, 525
- [15] L.E. Brus, Appl. Phys. A 1991, 53, 465
- [16] H. Weller, Adv. Mater. 1993, 5, 88
- [17] H. Weller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 41
- [18] M. Reed, Sci. Am. **1993**, 118
- [19] L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1987, 91, 88
- [20] A. Fojtik, H. Weller, S. Fiechter, A. Henglein, Chem. Phys. Lett. 1987, 134, 477
- [21] A. Henglein, A. Fojtik, H. Weller, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1987, 91, 441
- [22] A. Fojtik, A. Henglein, L. Katsikas, H. Weller, Chem. Phys. Lett. 1987, 138, 535
- [23] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 6632
- [24] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, J. Phys. Chem. 1988, 92, 482
- [25] L. Spanhel, A. Henglein, H. Weller, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1987, 91, 1359
- [26] P. Wyness, J.F. Klausner, D.Y. Goswami, K.S. Schuanze, *Trans. ASME, J. Sol. Energy Eng.* **1994**, 116, 2
- [27] M. Grätzel, MRS Bull. 1993, 18 (11), 61
- [28] C. Christiani, M. Bolletto, P. Forzatti, F. Bregani, J. Mater. Res. 1993, 138, 2019
- [29] T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya, S. Sakka, J. Electrochem. Soc. 1991, 138, 2279
- [30] C. da Fonseca, M. da Cunha Belo, C.R. Acad. Sci II, Mec. Phys. Chim. Astron. 1994, 318, 753
- [31] J. Huusko, V. Lantto, H. Trovela, Sens. Actuators B Chem. 1993, 16, 245
- [32] G. Gusmano, G. Montesperelli, P. Nunziante, E. Traversa, A. Montenero, M. Braghini, G. Mattogno, A. Bearzotti, J. Ceram. Soc. Jpn. 1993, 101, 1095
- [33] D. Haarer, Angew. Makromol. Chem. 1990, 183,197
- [34] I. Kaminow "An Introduction to Electrooptic Devices" Academic Press, New York 1974
- [35] P.N. Prasad, D.J. Williams "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers" *John Wiley & Sons Inc., New York* **1991**
- [36] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, Chem. Phys. 1993, 305
- [37] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 1936, 1486
- [38] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, E. Weinreich, Phys. Rev. Letters 1961, 7, 118
- [39] D.F. Eaton, G.R. Meredith, J.S. Miller, Adv. Mater. 1991, 3, 564
- [40] N.J. Long, Angew. Chem. 1995, 107, 37
- [41] T.J. Marks, M.A. Ratner, Angew. Chem. 1995, 107, 167
- [42] J.L. Oudar, D.S. Chemla, J. Chem. Phys. 1977, 66, 2664
- [43] JW. Nle, Adv. Mater. 1993, 5, 520
- [44] S.R. Marder, J.W. Perry, Adv. Mater. 1993, 5, 804
- [45] P. Gunter, J.P. Huignard "Photorefractive Materials and Their Applications", *Springer Verlag, Berlin* **1988**, *Vol. 1 and 2*
- [46] M. Goodwin, D. Bloor, S. Mann "Nonlinear Materials, Special Polymers for Electronics and Optoelectronics" Chapmann & Hall, London 1995, 131

- [47] D.J. Williams, Angew. Chem. 1984, 96, 637
- [48] E.G.J. Staring, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1991, 492-506
- [49] C. Bosshard, K. Sutter, R. Schlesser P. Günter, J. Opt. Soc. Am. B 1993, 10 (59), 867
- [50] K. Meerholz, Angew. Chem. 1997, 9, 109
- [51] D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon, Macromolecules 1995, 28, 6116
- [52] C.L. Hoffmann, H.-T. Man, G.G. Fuller, Acta Polymerica 1993, 44, 39
- [53] K.D. Singer, J.E. Sohn, S.J. Lalama, J. Appl. Phys. Lett. 1986, 49, 248
- [54] D.S. Chemla, J. Zyss "Nonlinear Optical Porperties of Organic Molecules and Crystals" Academic Press, New York 1987
- [55] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Katz, M.L. Schilling, J. Appl. Phys. Lett. 1988, 53, 1800
- [56] M. Eich, B. Reck, D.Y. Yoon, C.G. Willson, G.C. Bjorklund, J. Appl. Phys. 1989, 66 (7), 3241
- [57] S. Jacobson, P. Landi, T. Findakly, J. Stamatoff, H. Yoon, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 563, 649
- [58] D.R. Robello, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990, 1
- [59] H. Steins "Untersuchungen an Azofarbstoffen in organisch modifizierten Polysiloxanen" Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **1993**, 78-91
- [60] A. Ashkin, G.D. Boyde, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levenstein, K. Nassau, Appl. Phys. Lett. 1966, 9, 72
- [61] O. Nuyken, C. Scherer, A. Baindl, A.R. Brenner, U. Dahn, R. Gärtner, S. Kaiser-Röhrich, R. Kollefrath, P. Matusche, B. Voit, Prog. Polym. Sci. 1997, 22, 93
- [62] K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Nature 1994, 371, 497
- [63] M. Orczyk, J. Zieba, P. Prasad, J. Phys. Chem. 1994, 98, 8699
- [64] S. Silence, R. Twieg, G. Bjorklund, W. Moerner, Phys. Rev. Lett. 1994, 73, 2047
- [65] C. Zhao, C. Park, P. Prasad, Y. Zhang, S. Ghosal, R. Burzynski, Chem. Mater. 1995, 7, 1237
- [66] Y. Zhang, S. Ghosal, M. Casstevens, R. Burzynski, Appl. Phys. Lett. 1995, 66, 256
- [67] P. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. Twieg, M. Jurich, V. Lee, C. Moylan, D. Burland, *Science* **1996**, *274*, 1182
- [68] Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, H. Sasabe, Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2949
- [69] M. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* 1996, 29, 4613
- [70] W.E. Moerner, S.M. Scott, Chem. Rev. 1994, 94, 127
- [71] C.J. Brinker, G. Scherer "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press, London **1990**
- [72] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 1990, 90, 33
- [73] J. Zarzycki, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997, 8, 17
- [74] H. Schmidt "Better Ceramics through Chemistry" Ed. C.J. Brinker, C.E. Clark, D.E. Ulrich, North Holland, New York **1984**
- [75] G. Philipp, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 1984, 63, 283
- [76] X. Li, T.A. King, J. Non-Cryst. Solids **1996**, 204, 235
- [77] B.M. Novak, Adv. Mater. 1993, 5, 422
- [78] C. Sanchez, F. Ribot, Proc. 1st Europ. Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, Bierville, France **1993**, 9
- [79] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010
- [80] R. Corriu, D. Leclerq, Angew. Chem. 1996, 108, 1524
- [81] J. Wen, G.L. Wilkes, Chem. Mater. **1996**, 8, 1667
- [82] V.I. Smirnov, SU 1043582 1982
- [83] Bayer AG, *DE 835172* **1950**
- [84] A.J. Chalk, Vickers plc., EP 112169 1982
- [85] Sumitomo, JP 5705761 1980
- [86] Sumitomo, DE 3211607 1981
- [87] Sumitomo, JP 58120673 1982
- [88] Wiedemann et. al., Boehringer Mannheim, DE 2815926 1979
- [89] A.M. Patterson, L.T. Capel, D.F. Walker "The Ring Index" Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1960 2nd Ed., Supplement I
- [90] K. Fukui, T. Yonezawa, Ch. Nagata, H. Shingu, J. Chem. Phys. 1954, 22, 1433
- [91] R.W. Schmid, Helv. Chim. Acta 1962, 14, 1982
- [92] H. Hoegl, O. Süs, W. Neugebauer, Kalle AG Deutsches Patent 1068115 1957

- [93] H. Hoegl, J. Phys. Chem. 1965, 69, 755
- [94] M. Stolka "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering" J. Wiley & Sons, New York 2nd Ed., **1988**, Vol. 11, 154
- [95] H. Naarmann, P. Strohriegl "Handbook of Polymer Synthesis" *Marcel Dekker Inc, New York* **1991**, *Part B*, 1404
- [96] P. Strohriegl, D. Haarer, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991, 44, 85
- [97] P. Strohriegl, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990, 183, 261
- [98] J. Heller, D.J. Lyman, W.A. Hewett, Makromol. Chem. 1968, 73, 48
- [99] H.C. Brown, E.F. Knights, C.G. Scouten, J. Am. Chem. Soc 1974, 96, 7765
- [100] R.C. Schulz, P Elzer, W. Kern, Makromol. Chem. 1960, 42, 189
- [101] R.C. Schulz, P Elzer, W. Kern, Makromol. Chem. 1960, 42, 197
- [102] R.C. Schulz, P Elzer, Makromol. Chem. 1960, 42, 205
- [103] H. Kamogawa, J. Polym. Sci. 1969, A1, 7, 2458
- [104] I. Yahagi, M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, J. Poym. Sci., Polym. Chem. 1987, 25, 727
- [105] S. Polowinski, Acta Polymerica **1984**, 35, 193
- [106] P. Strohriegl, Makromol. Chem. 1993, 194, 363
- [107] K. Meerholz, B. Kippelen, N. Peyghambarian "Noncrystalline Organic Photorefractive Materials: Chemistry Physics and Apllications" Marcel Dekker Inc., New York **1998**
- [108] H.S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers" John Wiley & Sons, New York 1997, Vol. 1-4
- [109] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 1973, 45, 574
- [110] D. Stauffer "Introduction to Percolation Theory" Taylor and Francis, London 1985
- [111] P.G. de Gennes "Scaling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press, Ithaca, New York **1979**
- [112] D. Stauffer, A. Conoglio, M. Adam, Adv. Polym. Sci. 1982, 44, 103
- [113] F. Leaustic, F. Babonneau, J. Livage, Chem. Mater. **1989**, *1*, 248
- [114] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leaustic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3166
- [115] E. Mitscherlich, Liebigs Ann. Chem. 1834, 12, 311
- [116] H.H. Hodgson, F. Leigh, G. Turner, J. Chem. Soc. 1942, 744
- [117] D.C. Freeman, C.E. White, J. Org. Chem. **1956**, 21, 379
- [118] K.H. Saunders, W.A. Waters, J. chem. Soc. 1946, 1154
- [119] H.E. Fierz, L. Blangey "Grundlegende Operationen der Farbenchemie" *Springer-Verlag, Wien* **1952**, *8. Aufl.*, 328
- [120] M. Regitz, Angew. Chem. 1967, 79, 786
- [121] Houben-Weyl, 213-465, 467-485, 10/3, 332
- [122] M. Martynoff, Bull. Soc. Chim. France 1951, 214
- [123] S. Hüning, H. Balli, K.H. Fritsch, H. Hermann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther, K.-H. Oette, Angew. Chem. 1958, 70, 215
- [124] S. Hüning, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller, H. Quast, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 818
- [125] H. Balli, F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 1961, 647, 1
- [126] H. Balli, Liebigs Ann. Chem. 1961, 647, 11
- [127] H. Balli, F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 1963, 663, 96
- [128] H. Balli, R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 1966, 699, 133
- [129] F. Suckfüll, H. Dittmer, Chimia 1961, 15, 137
- [130] M. Christen, L. Funderburk, E.A. Halevi, G.E. Lewis, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1376
- [131] H. Zollinger "Chemie der Azofarbstoffe" Birkhäuser-Verlag, Basel 1958
- [132] H.E. Fierz, L. Blangey "Grundlegende Operationen der Farbenchemie" *Springer-Verlag, Wien,* **1952**, *8. Aufl.*, 243
- [133] K. H. Saunders "The Aromatic Diazo-Compounds" Edward Arnold & Co., London **1966**, 2. Aufl., 6
- [134] H. Zollinger "Diazo and Azo Chemistry" Interscience, New York 1961, Kap. 1
- [135] E.D. Hughes, C.K. Ingold, J.H. Ridd, J. Chem. Soc. 1958, 58, 65, 70, 77, 82, 86
- [136] J.H. Ridd, J. Soc. Dyers Colourists 1965, 81, 355
- [137] K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Academic Press, New York 1974, Vol. VII

- [138] R. Wistar, P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 413
- [139] H. Baumann, H.R. Hensel, Fortschr. chem. Forsch. 1967, 7, 643
- [140] H.F. Hodson, O.A. Stamm, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 1955, 38, 1597
- [141] H.F. Hodson, O.A. Stamm, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 1958, 41, 1816
- [142] H.F. Hodson, O.A. Stamm, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 1958, 41, 2274
- [143] C.H. Bamford, F.C.H. Tipper "Comprehensive Chemical Kinetics" *Elsevier, Amsterdam* **1976**, *Bd. 14A*, 15
- [144] G.A. Olah, M.W. Meyer "Friedel-Crafts and Related Reactions" *Interscience, New York* **1963**, *Bd. 1*, Kap. 8
- [145] M.A. Fox, Top. Curr. Chem. 1987, 142, 71
- [146] S.-I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, S. Adzuma, T. Kagiya Polymn. Commun. 1985, 26, 292
- [147] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem. 1987, 91, 4305
- [148] R.W. Matthews, Solar Energy 1987, 38, 405
- [149] D.F. Ollis, Environ. Sci. Technol. **1985**, 19, 480
- [150] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 2977
- [151] M. Meyer, C. Wallberg, K. Kurihara, J.H. Fendler J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 90
- [152] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerewald, L.E. Brus, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1327
- [153] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, M.P. Pileni, Langmuir 1992, 8, 1049
- [154] V.L. Colvin, A.N. Goldstein, A.P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5221
- [155] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5649
- [156] Y. Nosaka, K. Yamaguchi, H. Miyama, H. Hayashi, Chem. Soc. Jpn. Chem. Lett. 1988, 605
- [157] Ch.-H. Fischer, A. Henglein, J. Phys. Chem. 1989, 93, 5578
- [158] U. Resch, A. Eychmüller, M. Haase, H. Weller, Langmuir 1992, 8, 2215
- [159] Y. Nosaka, N. Ohta, T. Fukuyama, N. Fuji, J. Colloid Interface Sci. 1993, 155, 23
- [160] N. Herron, Y. Wang, H. Eckert, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1322
- [161] N. Herron, A. Suma, Y. Wang, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992, 2329
- [162] Y. Wang, M. Harmer, N. Herron, Isr. J. Chem. 1993, 33, 31
- [163] P.V. Kamat, M.L. van Wijngaarden, S. Hotchandani, Isr. J. Chem. 1993, 33, 47
- [164] J. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109
- C.B. Murray, D. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 8706
- [165] T. Boyed, J. Polym. Sci. 1951, 7, 591
- [166] N.M. Cullinane, S.J. Chard, G.F. Price, B.B. Millward, G. Langlois, J. Appl. Chem. 1951, 1, 400
- [167] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. 1988, 16, 100
- [168] J. Livage, M. Henry "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics" J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, John Wiley, New York **1988**, 183
- [169] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. 1988, 18, 259
- [170] C.J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 1988, 100, 31
- [171] Z. Zhu, Y. Tsung, M. Tomkiewicz, J. Phys. Chem. 1995, 99, 15945
- [172] Z. Zhu, M. Lin, G. Dagan, M. Tomkiewicz, J. Phys. Chem. 1995, 99, 15950
- [173] A. Benedetti et al., J. Appl. Cryst. 1993, 26, 717
- [174] Y. W. Zeng, P. Riello, A. Benedetti, G. Fagherazzi, J. Non-Cryst. Solids 1995, 185, 78
- [175] C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 1994, 18, 1007
- [176] B.E. Yoldas, J. Mater. Sci 1986, 21, 1087
- [177] B.E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids 1982, 51, 105
- [178] B.E. Yoldas, *Material Research Society Symposium Proceedings* Elsevier Science, *New York* **1984**, 24, 291
- [179] B.E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids 1984, 63, 145
- [180] B.E. Yoldas, J. prakt. Chem. 1996, 338, 7
- [181] B.E. Yoldas, Chem. Lett. **1996**, 69-70
- [182] J.M.G. Amores, V.S. Escribano, M. Daturi, G. Busca, J. Mater. Chem. 1996, 6(5), 879
- [183] S.D. Ross "Inorganic Infrared and Raman Spectra" Mc GrawHill, London 1998, 101-104
- [184] Pachler, Matlok, Gremlich "Merck-FT-IR-Atlas" Merck (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1988**
- [185] Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley&Sons, New York **1986**
- [186] J.C. Parker, R.W. Siegel, J. Mater. Res. 1990, 5, 1246

- [187] C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V.A. Maroni, R.W. Siegel, J. Mater. Res. 1989, 4, 1246
- [188] R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky, J. Mater. Res. 1988, 3, 1367
- [189] J.C. Parker, R.W. Siegel, Appl. Phys. Lett. **1990**, 57, 943
- [190] D. E. Williams, P. T. Moseley, B. C. Tofield "Solid State Gas Sensors" Adam Hilger, Bristol 1987
- [191] U. Kirner, Sens. Actuators B **1990**, *1*, 103
- [192] A.N. Nesmeyanov, E.M. Brainina, R.K. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1952, 85, 571
- [193] D.C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1957, 469
- [194] D.C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1955, 721
- [195] V.W. Day, T.A. Eberspacher, Y.W. Chen, J. Hao, Inorg. Chim. Acta 1995, 229, 391
- [196] K. Watenpaugh, C.N. Caughlan, J. Chem. Soc. Commun. 1967, 76
- [197] R. Schmidt, A. Mosset, J. Galy, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 1999
- [198] V.W. Day, T.A. Eberspacher, W.G. Klemperer, C.W. Park, F.S. Rosenberg, J.Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8190
- [199] A. Mosset, J. Galy, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II 1988, 307, 1747
- [200] V.W. Day, T.A. Eberspacher, W.G. Klemperer, C.W. Park, J. Am. Chem. Soc. 1993, 15, 8469
- [201] Y.W. Chen, W.G. Klemperer, C.W. Park, Mater. Res. Sym. Proc. 1992, 271, 57
- [202] C.W. Park, Ph.D. Dissertation, University of Illinois 1993
- [203] R.W. Siegel, Ann. Rev. Mater. Sci. 1991, 21, 559
- [204] G. Redmond, A. O'Keeffe, C. Burgess, C. MacHale, D. Fritzmaurice, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 11081
- [205] L. Kavan, B. O'Reagan, A. Kay, M. Graetzel, J. Electroanal. Chem. 1993, 346, 291
- [206] L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice, V. Shklover, J. Phys. Chem. 1993, 97, 9493
- [207] R. Rossetti, R. Hull, J. Gibson, L. Brus, J. Phys. Chem. 1985, 83, 1406
- [208] L. Brus, J. Quanum Electron. **1986**, 22, 1909
- [209] L. Brus, J. Chem. Phys. 1984, 80, 4403
- [210] L. Brus, J. Phys. Chem. 1986, 90, 2555
- [211] C. Kormann, D. Bahnemann, M. Hoffmann, J. Phys. Chem. 1988, 92, 5196
- [212] B. Enright, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. 1996, 100, 1027
- [213] H. Rumpf, Chem. Ing. Tech. 1958, 30, 144
- [214] H. Rumpf, Chem. Ing. Tech. 1958, 30, 329
- [215] H. Schubert, Chem. Ing. Tech. 1979, 51, 266
- [216] W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 1943, 11, 45
- [217] M.F. Bechtold, J. Polym. Sci. 1949, 4, 219
- [218] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non-Cryst. Solids 1988, 100, 65
- [219] B.E. Yoldas, Appl. Opt. 1982, 21, 2980
- [220] J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, Chem. Mater. 1996, 8, 1167
- [221] J.H. Fendler, F.C. Meldrum, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607
- [222] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier "Makromolekulare Chemie" Birkäuser Verlag, Basel 1993, 62
- [223] B.E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids 1982, 51, 105
- [224] V.J. Nagel, R.M. Davis, S.B. Desu, J. Mater. Res. 1995, Vol. 10, No. 12, 3068
- [225] L. B. McCusker in J. Weitkamp, H. G. Kage, H. Pfeifer, W. Hölderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 341
- [226] H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Diemann, Chem. Phys. Lett. 1986, 124, 557
- [227] A. Henglein, A. Kumar, E. Janata, H. Weller, Chem. Phys. Lett. 1986, 132, 133
- [228] R.A. Parker, Phys. Rev. 1961, 124, 1719
- [229] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Phys. Rev. B: Condens. Matter 1978, 18, 5606
- [230] V.T. Agekyan, A.A. Berezhnaya, V. Lutsenko, Y.A. Stepanov, Sov. Phys. Solid State 1980, 22, 6
- [231] G. Zapf, K. Dalal "Die Metallpulver Herstellung und Eigenschaften" Fachverband für Pulvermetallurgie: Die Pulvermetallurgie – Vorlesungsreihe, Hagen 1986
- [232] J.A. Eastman, Y.X. Liao, A. Narayanasamy, R.W. Siegel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1989, 155, 255
- [233] R.W. Siegel, Mater. Res. Sc. Proc. 1990, 196, 59
- [234] E. Hort, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1986
- [235] A. Thomas, J.C. Parker, *Materials Engineering* **1992**, 3
- [236] J. Lantz, R. Corn, J. Phys. Chem. 1994, 98, 9387

- [237] T. Yoko, K. Kamiya, A. Yuasa, S. Sakka J. Non-Cryst. Solids 1988, 100, 483
- [238] R. Bickley, Chem. Phys. Soldis Their Surf. 1978, 7, 118
- [239] C. Stalder, J. Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 2007
- [240] D. Jäger, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 1979, 23, 3146
- [241] M.V. Rao, K. Rajeshwar, V.R. Pai Verneker, J. Du Bow, J. Phys. Chem. 1980, 84, 1978
- [242] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. 1995, 95, 49
- [243] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leaustic "Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites" **1987**
- [244] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur "Metal Alkoxides" Academic Press, New York 1987
- [245] E. Sánchez, T. López, R. Gómez, A. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro
- [246] X.Z. Ding, Z.A. Qi, Y.Z. He, Nanostructured Materials **1994**, 4, 663
- [247] B. O'Reagan, M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737
- [248] Y. Du, A.S. Nowick "Solid State Inonics IV" Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh 1995, 369
- [249] M. Aono, R.R. Hasiguti, Phys. Rev. B 1993, 48, 12406
- [250] R.R. Hasiguti, Ann. Rev. Mater. Sci. 1972, 2, 69
- [251] J.B. Bates, R.A. Perkins, Phys. Rev. B 1977, 16, 3713
- [252] S. Klauer, M. Wöhleke, Phys. Rev. B 1994, 49, 158
- [253] A. Bokhimi, A. Morales, T. López, E. R. Gómez, J. Solid State Chem. 1995, 115, 411
- [254] J. Neyman, E.L. Scott, The American Statistician 1984, 38, 124-126
- [255] J. Neyman, E.L. Scott, *Metrika* **1990**, *37*, 345
- [256] J.R. King "Probability Charts for Decision Making" Industrial Press, New York 1971, 290
- [257] M. Dekker, E.L. Crow, K. Shimizu "Lognormal Distributions: Theory and Applications" Statistics, New York 1988, Vol. 88, 387
- [258] A.P. Alivisatos, A.L. Harris, N.J. Levinos, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4001
- [259] H. Weller, A. Chemseddine, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1993, 97, 636
- [260] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemsiddine, A. Eychmüller, H. Weller, J. Phys. Chem. 1994, 98, 7665
- [261] J. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. 1994, 98, 4109
- [262] D. Matthews, P. Infelta, M. Grätzel, Sol. En. Mat. Sol. Cells 1996, 44, 119
- [263] D.R. Lide "CRC Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press, New York 1994
- [264] C. Nordling, J. Österman "Physics Handbook" Studentliteratur, Lund 1980
- [265] J.H.A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen, D.C. Koningsberger, J. Phys. Chem. 1988, 92,1903
- [266] G. Spoto, C. Morterra, L. Marchese, L. Orio, A. Zecchina, Vacuum 1990, 41, 37
- [267] G. Cerrato, L. Marchese, C. Morterra, Appl. Surf. Sci. 1993, 70/71, 200
- [268] E.W. Montroll, H. Scher, J. Stat. Phys. 1973, 9, 101
- [269] H. Scher, E.W. Montroll, Phys. Rev. B 1975, 12, 2455
- [270] J. Noolandi, Phys. Rev. B 1977, 16, 4466
- [271] F.W. Schmidlin, Phys. Rev. B 1977, 16, 2362
- [272] W.D. Gill, J. Appl. Phys. **1972**, 43, 5033
- [273] B. Enright, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. 1996, 100, 1027
- [274] Th. Förster, Discuss. Faraday Soc. 1959, 27, 7
- [275] N. Ozer, H. Demiryont, J.H. Simmons, Appl. Optics 1991, 30, 3661
- [276] K. Khono, J. Mater. Sci. **1992**, 27, 658
- [277] J. Haisma, Appl. Optics 1985, 24, 2666
- [278] T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya, S. Sakka J. Electrochem. Soc. 1991, 138, 2279
- [279] P. Liska, N. Vlachopoulos, M.K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 3686
- [280] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, N. Vlacho-poulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382
- [281] R.B. Jordan "Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen", Teubner Studienbücher, Stuttgart 1994, 217-222
- [282] J.A. Kargol, R.W. Cresely, J.L. Burmister, Inorg. Chem. 1979, 18, 2532
- [283] C. Reichardt "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry" VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1988**, 2. Aufl.
- [284] M.L. Stone, G.A. Grosby, Chem. Phys. Lett. 1981, 79, 169
- [285] G.M. Bryant, J.E. Fergusson, H.K.J. Powell, Aust. J. Chem. 1971, 24, 257

- [286] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Bargelletti, L. De Cola, L. Flamigni, Chem. Rev. 1994, 94, 993
- [287] M.-K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, F.R. Rotzinger, M. Grätzel, Abstr. 10th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy; Interlaken, 1994, 201
- [288] V. Shklover, M.-K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbé, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.-U. Nissen, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 430
- [289] T. Schimidzu, T. Iyoda, K. Izaki, J. Phys. Chem. 1985, 89, 642
- [290] P.J. Giordano, C.R. Bock, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 6960
- [291] M.-K. Nazeeruddin, K. Kalyanasundaram, Inorg. Chem. 1989, 28, 4251
- [292] Oliver Kohle, Michael Grätzel, Andreas F. Meyer, Tobias B. Meyer, *Adv. Mater.* **1997**, 9(11), 904
- [293] J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 1996, 100, 9577
- [294] O. Enea, J. Moser, M. Grätzel, J. Electroanal. Chem. 1989, 59, 259
- [295] J.A. Chilton, M.T. Goosey "Special Polymers for Electronics and Optoelectronics" *Chapmann & Hall, London* **1995**, 115
- [296] S. Abbott "Special Polymers for Electronics and Optoelectronics" Chapmann & Hall, London 1995, 313
- [297] S. Jacobson, P. Landi, T. Findakly, J. Stamatoff, H. Yoon, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 649
- [298] K. Rose, Persönliche Mitteilungen **1997**
- [299] N. Böhm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M.M. Müller, G. Schottner, Macromolecules 1996
- [300] N. Böhm "Spektroskopische Untersuchungen an Azofarbstoffen in anorganisch-organischen Copolymeren" Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **1996**
- [301] E. Klemm, U. Gorski, Angew. Makromol. Chem. 1993, 207, 187
- [302] A. Müller, D. Weiß, R. Beckert, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 11
- [303] D.M. Doddrell, D.T. Pegg, M.R. Bendall, J. Am. Reson. 1982, 48, 323
- [304] H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun "¹³C-NMR-Spektroskopie" Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984, 84
- [305] L. Küchler "Polymerisationskinetik" Springer-Verlag, Berlin 1951
- [306] H. Tobita, A. E. Hamielec, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988, 20/21, 501
- [307] H. Tobita, A. E. Hamielec, Macromolecules 1989, 22, 3105
- [308] H. Tobita, A. E. Hamielec, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990, 35/36, 193
- [309] P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca N.Y. 1953
- [310] P.J. Flory "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Interscience, New York 1969
- [311] K. Kircher "Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung" *Carl Hanser Verlag, München* **1987**
- [312] J.W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. 1936, 32, 39
- [313] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 3083
- [314] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 3091
- [315] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3096
- [316] C. Cozewith, W. W. Graessley, G. Ver Strate, Chem. Eng. Sci. 1979, 32, 245
- [317] S. K: Gupta, A. Kumar "Reaction Engineering of Step Growth Polymerization" *Plenum Press, New York*, **1987**, Kap. 4
- [318] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 11 1943, 11, 45
- [319] W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 1944, 12, 125
- [320] W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci. 1952,9, 69
- [321] W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci. 1953, 11, 11
- [322] R. Huisgen, E. Laschturka, F. Bayerlein, Chem. Ber. 1960, 93, 392
- [323] Y. Tsunashima, M. Kuroki, J. Heterocycl. Chem. 1981, 18, 715
- [324] J. W. Baker. D. Nathan, J. Chem. Soc. 1935, 1844
- [325] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 1939, 7, 339
- [326] Klessinger, Michl "Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle" VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1989**
- [327] E. Merckel, C. Wiegand, Z. Naturforsch 1948, 3b, 93
- [328] M. Stolka, D.M. Pai, Adv. Polym. Sci. 1978, 29, 1
- [329] M. Stolka, Encyclopedia of Polymer Science and Technologie 1988, 2nd Ed., Vol. II, 154

- [330] J.M. Rodriguez-Parada, V. Percec, Macromolecules 1986, 19, 55
- [331] R. Oshima, T. Uryu, M. Seno, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1045
- [332] T. Uryu, H. Ohkawa, R. Oshima, Macromolecules 1987, 20, 712
- [333] H. Bässler, Adv. Mater. **1993**, 5, 662
- [334] A. Goonesekera, S. Ducharme, J. Appl. Phys. 1999, 85 (9), 6506
- [335] W.A. Schröder, , P.E. Wilcox, K.N. Trueblood, A.O. Dekker, Anal. Chem. 1951, 23, 1740
- [336] Y. Tsunashima, M. Kuroki, J. Heterocycl. Chem. 1981, 18, 715
- [337] R. Huisgen, E. Laschturka, F. Bayerlein, Chem. Ber. 1960, 93, 392
- [338] R. Mitzner, G. Röbisch, D. Heilmann "Physikalisch-chemische Arbeitsmethoden" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1985**, 46
- [339] P. Stohriegl, D. Haarer, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991, 44, 85
- [340] M.A. Abkowitz, M.J. Rice, M. Stolka, Phil. Mag. B. 1990, 61, 25
- [341] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss "Organic Photoreceptors for Imaging Systems" *Marcel Dekker, New York* **1993**
- [342] F.W. Schmidlin, Phys. Rev. B 1977, 16, 2362
- [343] H. Bässler, Phys. Stat. Sol. B 1993, 175, 15
- [344] F. Chaput und D. Haarer, Persönliche Mitteilungen 1998
- [345] H.J. Bolink, C. Arts, V.V. Krasnikov, G.G. Malliaras, G. Hadziioannou, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1407
- [346] G. Kortüm , H. Rau, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1964, 68, 973
- [347] G. Gauglitz "Praxis der UV/Vis-Spektroskopie" Attempto Verlag, Tübingen 1983
- [348] R. Bock "Methoden der analytischen Chemie" Verlag Chemie, Weinheim 1980, Band II, Teil 1
- [349] O.F. Solomon, M. Dimonie, M. Tomescu, Makromol. Chem. 1962, 1, 56
- [350] R.M. Joshi, Makrmol. Chem. 1962, 35, 55
- [351] Y. Shirota, K. Tada, M. Shimizu, Sh. Kusabayashi, H. Mikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1110
- [352] J.W. Breitenbach, F. Sommer, G. Unger, Monatsh. Chem. 1970, 32, 101
- [353] W. Reppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 1965, 81, 601
- [354] W. Reppe, F. Nicolai, Chem. Zentralbl. 1936, II, 868
- [355] J. M. Pearson, M. Stolka "Polymer Monographs No. 6" Gordon and Breach Science Publishers, New York – London - Paris **1981**
- [356] Z. Sekkat, M. Dumont, Synth. Met. **1993**, 54, 373
- [357] Büchel, Z. Sekkat, S. Paul, B. Weichart, H. Menzel, W. Knoll, *Langmuir* **1995**, *11*, 4460
- [358] J. Stumpe, L. Läsker, Th. Fischer, M. Rutloh, S. Kostromin, R. Ruhmann, *Thin Solid Films* **1996**, 284/285, 252
- [359] X. Meng, A. Nathanson, C. Barrett, P. Rochon, Macromolecules 1996, 29, 946
- [360] M.L. Schilling, H.E. Katz, D.I. Cox, J. Org. Chem. 1988, 53, 5538
- [361] M. Amano, M. Hikita, Y. Shuto, T. Watanabe, S. Tomaru, M. Yaita, T. Nagatsuma, *SPIE* **1994**, *2143*, 68
- [362] H. Rau "Photochemistry and Photophysics" Ed. J.F. Rabeck, CRC Press, New York 1990, Vol. 2
- [363] H. Rau, Angew. Chem. Int. Ed. 1993, 12, 224
- [364] N. Nishimura, S. Kosaka, Y. Sueishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984, 57, 1617
- [365] R.E. Moore, H. Rapoport, J. Org. Chem. 1967, 32, 3335
- [366] D. Drew, J.R. Doyle, Inorganic Syntheses 1977, 47
- [367] T. Tsubakimoto, Nippon Shokubai Kagaku Kogyo, US 4734478 1988
- [368] L.A. Grigor'eva, V.O. Reikhsfeld, Chem. Abstr. 1964, 61, 10553
- [369] R.N. Meals, Pure Appl. Chem. 1966, 13, 141
- [370] R.A. Benkeser, R.A. Hickner, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5298
- [371] J.W. Ryan, J.L. Speier, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 895
- [372] A.J. Chalk, J.F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1133
- [373] R.A. Benkeser, Pure Appl. Chem. 1966, 12, 133
- [374] F.F. Bovey "High Resolution NMR of Macromolecules". Academic Press, New York 1972
- [375] R.G. Kepler, Phys. Rev. 1960, 119, 1226
- [376] H. Scher, E.W. Montroll, Phys. Rev. B 1975, 12, 2455
- [377] W.D. Gill, J. Appl. Phys. 1972, 43, 5033
- [378] J. Frenkel, Phys. Rev. 1938, 54, 647
- [379] M. Stolka, J.F. Yanus, D.M. Pai, J. Phys. Chem. 1984, 88, 4707

- [380] P.W. Atkins "Physikalische Chemie" VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1987**, 1. Aufl., 691
- [381] H. Domes, R. Leyrer, D. Haarer, A. Blumen, Phys. Rev. B. 1987, 36, 4522
- [382] W. Storch, H. Wolter, Tätigkeitsbericht des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung, Würzburg 1988, 124
- [383] S.J. Santos Lemus, J. Hirsch, Philos. Mag. B 1986, 53, 25
- [384] J. Mort, G. Pfister, S. Grammatica, Solid State Commun. 1976, 18, 693
- [385] J. Mort, G. Pfister, S. Grammatica, Phys. Rev. Lett. 1976, 37, 1360
- [386] E. Müller-Horsche, D. Haarer, H. Scher, Phys. Rev. B 1987, 35, 1273
- [387] J.H. Pearson, M. Stolka "Polymer Monographs" Gordon and Breach, New York 1981, Vol. 6
- [388] G. Lugli, U. Pedretti, G. Perego, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1985, 23, 129
- [389] F. Schwertfeger, W. Glaubitt, U. Schubert, J. Non-Cryst. Solids 1992, 145, 85
- [390] F. Schwertfeger, N. Hüsing, U. Schubert, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994, 2, 103
- [391] N. Hüsing, F. Schwertfeger, U. Schubert, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997, 8, 807
- [392] M.S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **1996**, *2*9, 4613
- [393] M. Ellwood, J. Griffiths, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 181
- [394] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, Chem. Lett. 1981, 579
- [395] Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie 1953, 3. Aufl., Bd. 4, 136
- [396] E. Heinrich, J. Ribka, Casella Co., *Deutsches Patent 2603836* **1977**
- [397] Z.J. Allan, J. Podstat, Collect. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1324
- [398] R.E. Kirk, The American Statistician **1991**, 45, 28
- [399] P. Weiß "Stochastische Modelle für Anwender" Teubner Verlag, Stuttgart 1987
- [400] B.C. Arnold "Pareto Distributions" International Cooperative Publ. House, Burtonsville, MD 1987, 326
- [401] G. Gauglitz, K.-A. Kovar in E. Nürnberg, P. Surmann "Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis" Springer Verlag, Berlin 1991, 5. Aufl., Vol. 2, 157
- [402] H. A. Staab "Einführung in die theoretische organische Chemie" VCH Verlag, Weinheim 1966
- [403] G. Kotrüm, Z. Physik. Chem. B **1936**, 33, 243
- [404] G. Kortüm, G. Dreesen, Chem. Ber. 1951, 84, 182
- [405] D'Ans-Lax "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" Springer-Verlag 1970 Band III
- [406] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, Appl. Phys. Lett. 1992, 60, 4
- [407] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, J. Phys. Chem. 1995, 99, 17226
- [408] Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, L. Dalton, Appl. Phys. Lett. 1991, 59, 2935
- [409] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, C.L. Callender, L. Robitaille, Proc. SPIE 1997, 3006, 441
- [410] W. Moerner, S. Silence, Chem. Rev. 1994, 94, 127
- [411] L. Yu, W. Chan, Z. Peng, A. Gharavi, Acc. Chem. Res. **1996**, 29, 13
- [412] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, M. Casstevens, Adv. Mater. 1996, 8, 11
- [413] Y. Zhang, T. Wada, L. Wang, T. Aoyama, H. Sasabe, Chem. Commun. 1996, 2325
- [414] C. Barrett, B. Choudhury, A. Natansohn, P. Rochon, Macromolecules 1998, 31, 4845
- [415] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Katz, M.L. Schilling, J. Appl. Phys. **1988**, 53, 1800
- [416] B. Kippelen, Phys. Rev. B 1993, 15, 10710
- [417] M. Liphardt, Science 1994, 263, 367
- [418] B. Kippelen, Electronics Letters 1993, 29, 1873
- [419] W.E. Moerner, J. Opt. Soc. Am. B 1994, 2, 320
- [420] E. Breitmaier, G. Jung "Organische Chemie II" Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1983**, 1. Aufl, 312
- [421] E. Merkel, C. Wiegand, Z. Naturforschung **1948**, 3b, 93
- [422] B. Hampel "Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich" Vieweg-Verlag, Berlin **1962**, 88
- [423] G. Kortüm, G. Dreesen, Chem. Ber. 1951, 84, 182
- [424] H. Rau, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1971, 75, 1343
- [425] R. J. Morgan, J. E. O'Neal, Org. Coat. Plast. Chem. 1978, 38, 485
- [426] B.A. Rozenberg, Adv. Polym. Sci. 1986, 75, 113
- [427] E.F. Oleinik, Adv. Polym. Sci. 1986, 80, 49
- [428] F. Lohse, R. Schmid, Chimia 1974, 28, 576

- [429] A, Clayton, Y. Tanaka "Epoxy Resins, Chemistry and Technology" *M. Deckker Verlag, New* York **1973**
- [430] R.J. Jeng, Y.M. Chan, A.K. Jain, J. Kumar, S.K. Tripathy, Chem. Mater. 1992, 4, 1141
- [431] G. Stevens, M. Richardson, Polymer 1983, 24, 851
- [432] D. Plazek, Z. Frund, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1990, 28, 431
- [433] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 1991, 131, 13
- [434] H. Steins "Untersuchungen an Azofarbstoffen in organisch modifizierten Polysiloxanen" Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg **1993**, 85
- [435] P.F. Gordon, P. Gregory "Organic Chemistry in Colour" *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg* **1987**, 142
- [436] B. Lebeau, C. Guermeur, C. Sanchez, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1994, Vol. 346, 315
- [437] R.B. Taylor, B. Parbhoo, D.M. Fillmore "Analytical Chemistry of Silicones" Wiley Intersience, New York, Ed. A.L. Smith 1991, 347
- [438] M.S. Paley, R.A. McGill, S.C. Howard, S.E. Wallace, J.M. Harris, *Macromolecules* 1990, 23, 4557
- [439] M. Ueda, H.-B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura, Chem. Mater. 1992, 4, 1229
- [440] C.S.P Sung, I.R. Gould, N.J. Turrro, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1447
- [441] W.C. Yu, C.S.P Sung, R.E. Robertson, Macromolecules 1988, 21, 355
- [442] G.S. Kumar, C. Savariar, M. Saffaran, D.C. Neckers, Macromolecules 1985, 18, 1525
- [443] I. Mita, K. Horie, K. Hirao, Macromolecules 1989, 22, 558
- [444] G. Boyd, C. Francis, J. Trend, D. Ender, J. Opt. Soc. Am. B 1991, 8, 887
- [445] W. Ren, S. Bauer, S. Yilmas, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, L. Appl. Phys. 1994, 75, 7211
- [446] P.L. Carr, G.R. Davies, I.M. Ward, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 633
- [447] G.R. Meredith, J.G. Van Dusen, D.J. Williams "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" ACS Symp. Ser. No. 233, Washington 1983, 120
- [448] C. Xu, B. Wu, M.W. Becker, L.R. Dalton, Chem. Mater. 1993, 5, 1439
- [449] R.M. Sessler "Electrics" Springer-Verlag, Berlin 1987
- [450] K. Yamaoka, E. Charney, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 8963
- [451] G. O. Carlisle, D.R. Martinez, J.Mater. Sci., Mater. in Electronics 1992
- [452] H. Müller, O. Nuyken, P. Strohriegl, Macromol. Chem. Rapid Commun. 1992, 13, 125
- [453] J.A. Morrell, A.C. Albrecht, Chem. Phys. Lett. 1979, 64, 46
- [454] D.R. Kanis, M.A. Rattner, T.J. Marks, Chem. Rev. 1994, 94, 195
- [455] K. Singer, J. Sohn, S. Lalama, Appl. Phys. Lett. 1986, 49(5), 248
- [456] M. Eich, B. Reck, D.Y. Yoon, C.G. Wilson, G.C. Bjorklund, J. Appl. Phys. 1989, 66, 3241
- [457] S. Brück, S. Groh, R. Kasemann, INM Jahrestätigkeitsbericht 1993, 107
- [458] H. Steins "Dissertation "Untersuchungen an Azofarbstoffen in organisch modifizierten Polysiloxanen" Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Würzburg 1993, 78-91
- [459] M. Stähelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 8471
- [460] M. Stähelin, D. Burland, M. Ebert, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, W. Volksen, C. Walsh, Appl. Phys. Lett. 1992, 61, 1626
- [461] C. Walsh, D. Burland, V. Lee, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, W. Volksen, Macromolecules 1993, 26, 3720
- [462] J. Victor, J. Torkelson, *Macromolecules* **1987**, 20, 2241
- [463] J. Royal, J. Victor, J. Torkelson, Macromolecules 1992, 25, 729
- [464] J. Royal, J. Torkelson, Macromolecules 1992, 25, 4792
- [465] Q. Deng, Y. Jean, *Macromolecules* **1993**, *26*, 30
- [466] H. Man, H. Yoon, Adv. Mater. **1992**, 4, 159
- [467] H.L. Hampsch, J. Yang, G.K. Wong, J.M. Torkelson, Polym. Commun. 1989, 30(2), 40
- [468] H.L. Hampsch, J. Yang, G.K. Wong, J.M. Torkelson, Macromolecules 1988, 21, 526
- [469] G. Boyd, C. Francis, J. Trend, D. Ender, J. Opt. Soc. Am. B 1991, 8, 887
- [470] R. Levenson, J. Liang, E. Toussaere, A. Carenco, J. Zyss, Proc. SPIE 1991, 1560, 251
- [471] J. Wu, J. Valley, S. Ermer, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, R. Lytel, J. Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 225
- [472] R. Meyrueix, G. Mignani, Proc. SPIE 1989, 1127, 160
- [473] M. Doi, S. Edwards "The Theory of Polymer Dynamics" Oxford University Press, Oxford **1986**, 291

- [474] C. Lindsey, G. Patterson, J. Chem. Phys. 1980, 73, 3348
- [475] S. Chung, J. Stevens, J. Am. Phys. 1991, 59, 1024
- [476] M. Cicerone, M. Ediger, J. Chem. Phys. 1992, 97, 2156
- [477] A. Dhinojwala, G. Wong, J. Torkelson, Macromolecules 1992, 25, 7395
- [478] M. Abramowitz, I. Stegun "Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables" *CRC-Press, New York* **1965**
- [479] T. Chow, Adv. Polym. Sci. 1992, 103, 152
- [480] G. Williams, M. Cook, P. Hains, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2nd 1972, 2, 1045
- [481] A. Jonscher, Phys. Status Solidi 1977, 6, 585
- [482] L. Kador, R. Fischer, D. Haarer, R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, H. Dürr, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 270
- [483] R.J. Jeng, Y.M. Chen, A.K. Jain, S.K. Tripathy, J. Kumar, Opt. Commun. 1992, 89, 212
- [484] R.J. Jeng, Y.M. Chen, A.K. Jain, J. Kumar, S.K. Tripathy, Chem. Mater. 1992, 4, 972
- [485] K. Izawa, N. Okamoto, O. Sugihara, Japan. J. Appl. Phys. **1993**, 32, 807
- [486] E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, C. Sanchez, Nonlin. Opt. 1991, 1, 349
- [487] H.W. Oviatt, K.J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W.H. Steier, L.R. Dalton, Chem. Mater. 1995, 17, 493
- [488] B. Lebeau, J. Maquet, C. Sanchez, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, J. Mater. Chem. **1994**, 4, 1855
- [489] J. Kim, J.L. Plawsky, R. LaPeruta, G.M. Korenowski, Chem. Mater. 1992, 4, 249
- [490] J. Kim, J.L. Plawsky, E. van Wagenen, G.M. Korenowski, Chem. Mater. 1993, 5, 1118
- [491] R.J. Jeng, Y.M. Chen, A.K. Jain, J. Kumar, S.K. Tripathy, Chem. Mater. 1992, 4, 972
- [492] R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, L. Kador, Sol-Gel Optics III, Proc. SPIE 1994, 2288, 321
- [493] R.J. Jeng, Y.M. Chen, J.I. Chen, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Polymer* **1993**, 34
- [494] S. Matrurunkakul, J.I. Chen, R.J. Jeng, S. Sengupta, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 743
- [495] D. Riehl, F. Chaput, Y. Lévy, J.-P. Boilot, F. Kajzar, P.-A. Chollet, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 36

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich meine Dissertation "Synthese von TiO₂-Nanopartikeln und Carbazol-Farbstoffderivaten für optische Anwendungen in anorganisch-organischen Hybridpolymeren" selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Jürgen Rettenmaier

Lebenslauf

Name		Jürgen Rettenmaier
Anschrift		Im Lerchenfeld 1 30926 Seelze
Geburtsdatum/-ort		18.01.1969, Aalen
Familienstand		verheiratet
Schulbildung	09/75 - 07/79 09/79 - 07/80 09/80 - 05/88	Grundschule Mittelhof in Ellwangen Eugen-Bolz-Realschule in Ellwangen Peutinger-Gymnasium in Ellwangen, Abitur
Ersatzdienst	04/88 - 05/96	Rettungssanitäter im Katastrophenschutz der Hilfszug Abteilung II des DRK
Studium	10/88 - 07/95	Chemie-Studium an der Universität Ulm
Berufstätigkeit	08/95 - 07/98	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer- Institut für Silicatforschung
	08/98	Angestellter bei der Continental AG, Hannover