

Charakterisierung von Charge-Transfer- Wechselwirkungen in Copoly(ester-imiden)

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie der
Universität Hamburg

vorgelegt von

Aleksandra Lorenc

aus Breslau

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Thorn

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Dezember 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg sowie am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans R. Kricheldorf durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans R. Kricheldorf und Frau Dr. Cathrin Spies für die Überlassung des interessanten Themas und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Weiterhin danke ich Frau Dr. Cathrin Spies für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit ebenso wie für die Hilfestellungen und Diskussionen und das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit. Des weiteren danke ich ihr für die Ermöglichung der Teilnahme an zahlreichen Tagungen.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich zum einen der Deutschen Forschungs-Gesellschaft, die die Mittel zur Verfügung gestellt hat, und zum anderen Frau Dr. Cathrin Spies, die mir diese Stelle angeboten hat.

Ich danke ebenso dem Deutschen Elektronen-Synchrotron für die Möglichkeit, als wissenschaftliche Hilfskraft für es tätig zu sein, und für die Möglichkeit, die hervorragende Ausrüstung für das Erstellen dieser Arbeit verwenden zu dürfen.

Bei Herrn Dr. Rainer Gehrke möchte ich mich für die vielfältig geleistete Hilfe und für zahlreiche wertvolle und interessante Diskussionen bedanken.

Herrn Dipl.-Chem. Oliver Narvark danke ich für die Hilfestellung bei der Durchführung von einigen Messungen und für die interessante Diskussionen.

Herrn Dr. Nicolas Probst und Frau Sigrid Böhme danke ich für die Darstellung der verwendeten Substanzen.

Frau Sabine Cunis danke ich für die Hilfe bei den kleinen Problemen praktischer Art.

Herrn Dr. Gebhard von Krosigk danke ich für die schnellen, kurzfristigen Hilfestellungen bei manchen Computerproblemen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Joachim Rösecke nicht nur für seine kompetente Hilfe in chemischen Sachfragen, sondern auch für die moralische Unterstützung in den letzten Jahren.

Für meine Eltern

Abkürzungsverzeichnis

ber.	berechnet
br. s	breites Singulett
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
ddd	doppeltes doppeltes Dublett
DMN	2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Differentialkalorimetrie
E	Energie
gef.	gefunden
η_{inh}	inhärente Viskosität
HOMO	höchstes besetztes Orbital
ICT	intramolecular Charge-Transfer
Kap.	Kapitel
k. A.	keine Angabe
LC	liquid crystalline, flüssigkristallin
LE	local excited
Lit.	Literatur
LM	Laufmittel
LUMO	unterstes leeres Orbital
m	Multipllett
MHz	Megahertz
NBPPP	2,6-Naphthalindicarbonsäure-bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenylester]
NCTB	<i>N</i> -(4-Carboxyphenyl)trimellitimid-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-diester
NCTD	<i>N</i> -(4-Carboxyphenyl)trimellitimidibutylester
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernresonanz
PE	Petrolether
PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
s	Singulett
S	Singulett-Zustand
t	Tripllett
T	Tripllett-Zustand
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
T_g	Glasübergangstemperatur
T_i	Isotropisierungstemperatur
TICT	twisted intramolecular Charge-Transfer
T_m	Schmelztemperatur
TMS	Tetramethylsilan
UV	ultraviolett
WICT	wagged internal charge-transfer
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG	2
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
3.1	UV-ABSORPTIONS- UND FLUORESZENZ-SPEKTROSKOPIE	3
3.1.1	<i>Das Franck-Condon-Prinzip, der angeregte Zustand, Solvatochromie, Stokes-Verschiebung und Temperatureffekt</i>	3
3.1.2	<i>Fluoreszenzlebensdauer</i>	6
3.1.3	<i>Quencheffekte</i>	7
3.1.4	<i>Anregungsenergietransfer</i>	7
3.1.5	<i>Duale Fluoreszenz und bimolekulare Wechselwirkung</i>	8
3.2	THEORETISCHE BERECHNUNGEN MIT HYPERCHEM™.....	11
4	EXPERIMENTELLE VERFAHREN	15
4.1	LÖSUNGSMITTEL UND CHEMIKALIEN	15
4.2	EXPERIMENTELLE METHODEN UND GERÄTE	16
4.3	SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND PROBENPRÄPARATION.....	18
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	23
5.1	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	23
5.1.1	<i>Verdünnte Lösungen der Diester der 2,6-Naphthalindicarbonsäure</i>	23
5.1.2	<i>N-(4-carboxyphenyl)-trimellitimidbutylester (NCTD)</i>	25
5.1.2.1	<i>Struktur und Dipolcharakter von NCTD im Grundzustand</i>	25
5.1.2.2	<i>UV-Spektroskopische Untersuchungen von verdünnten NCTD-Lösungen</i>	27
5.1.2.3	<i>UV-Spektroskopische Untersuchungen von höherkonzentrierten NCTD- und DMN-Lösungen</i>	30
5.1.2.4	<i>Fluoreszenzverhalten von NCTD</i>	32
5.1.3	<i>N-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimid-(4-tert-butylphenyl)-diester (NCTB)</i>	36
5.1.3.1	<i>UV-Absorptionsspektren von NCTB</i>	36
5.1.3.2	<i>Fluoreszenzverhalten von NCTB</i>	37
5.1.4	<i>Substanzgemische</i>	42
5.1.5	<i>Copoly(ester-imide) in Lösung</i>	48
5.1.6	<i>Copoly(ester-imide) als Feststoff</i>	56
5.2	MOLECULAR MODELING	60
5.2.1	<i>Berechnungen für NCTD</i>	60
5.2.1.1	<i>NCTD Monomeres</i>	60
5.2.1.2	<i>Bildung von NCTD-Grundzustandsdimeren</i>	72
5.2.2	<i>Berechnungen für NCTB</i>	76
5.2.3	<i>Berechnungen für NBPPP</i>	88
5.2.4	<i>Berechnungen für das Substanzgemisch aus DMN und NCTD</i>	89
5.2.5	<i>Berechnungen für die Copoly(ester-imide)</i>	90
5.3	ZEITAUFGELÖSTE FLUORESZENZUNTERSUCHUNGEN.....	92
5.3.1	<i>DMN und NBPPP</i>	92
5.3.2	<i>NCTD</i>	93
5.3.3	<i>NCTB</i>	99
5.3.4	<i>Substanzgemische</i>	105
5.3.5	<i>PEI6-Lösung in HFIP</i>	112

	<i>5.3.6 Copoly(ester-imid)-Folien</i>	<i>116</i>
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	120
7	SUMMARY	122
8	GEFAHRSTOFFANHANG.....	124
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	126

1 Einführung

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschäftigt die Menschen seit Jahrhunderten. Beginnend mit Künstlern, die schon sehr früh mit unterschiedlichen Pigmenten und deren Gemischen arbeiteten, bis hin zu den heutigen Chemikern, die neue hochmoderne, komplizierten Anforderungen angepasste Pigmente kreieren. Überall beeindruckt die Vielfalt der Möglichkeiten verbunden mit den komplizierten Gesetzmäßigkeiten dieser Wechselwirkung. So ist das Wechselspiel zwischen Licht und Materie nicht nur Gegenstand der ästhetischen Überlegung sondern zunehmend auch Objekt sehr wichtiger wissenschaftlicher Forschung geworden. Denn seit das Licht zur Untersuchung der Materie genutzt wird, steht eine große Menge von neuen Informationen über die atomare und molekulare Struktur der Materie zur Verfügung, die erheblich zum Verständnis der Natur der Materie beiträgt. Die elektromagnetische Strahlung bietet die Möglichkeit, die Identität, Struktur und Energiezustände der chemischen Systeme zu untersuchen.

Über die Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens von polymeren Materialien erhält man einen Einblick in deren intra- und intermolekulare Struktur. Da die Eigenschaften der Polymere direkt durch ihre molekulare Ordnung beeinflusst werden, sind die anhand von Fluoreszenzuntersuchungen gewonnenen Informationen von außerordentlicher Bedeutung. So konnten zahlreiche Erkenntnisse bezüglich des Charge-Transfer-Verhaltens (CT) der Polyimide gewonnen und zur Erklärung sehr vieler ihrer Eigenschaften herangezogen werden [1]. Hierbei wurden in voll aromatischen Polyimiden anhand von zahlreichen Ergebnissen der theoretischen und experimentellen Untersuchungen sowohl intra- als auch intermolekulare CT-Wechselwirkungen festgestellt [2-6]. Unter anderem beeinflussen diese schwach attraktiven Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen im Grundzustand und stark attraktiven Wechselwirkungen zwischen geladenem Donator und Akzeptor im angeregten Zustand unterschiedliche physikalischen Eigenschaften der Polyimide wie das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten [3], die elektrische Leitfähigkeit [7], das thermische Verhalten [8], die Schmelzviskosität [9], die dielektrische Konstante [9], die Resistenz gegenüber UV-Strahlung [10] und die Transparenz bzw. Farbigkeit [11]. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zwischen den Struktursegmenten der Polyimide und der Poly(ester-imide), können in Poly(ester-imiden) analoge CT-Wechselwirkungen erwartet werden. Es wird angenommen, dass sie eine sehr wichtige Rolle bei der Ausbildung von flüssigkristallinen (LC) Phasen spielen [12-14].

Poly(ester-imide) gehören zu den Polymeren, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften eine breite kommerzielle Anwendung finden. Eine hohe thermische Stabilität und chemische Resistenz zeichnet sie aus. Sie werden aber auch als selbstverstärkendes Harz verwendet. Um so wichtiger ist es, den Einfluss ihrer Mikrostruktur auf die Produkteigenschaft detailliert zu analysieren. Nur so können bekannte Kunststoffe verbessert und solche mit neuen Eigenschaften entwickelt werden. Da die molekulare Struktur und somit die Polymereigenschaften sowohl von den Monomerbausteinen und deren Sequenz als auch von der Behandlung des fertigen Produktes abhängig sind, können Informationen über die Polymerstruktur auf der molekularen Ebene auf unterschiedliche Produktionsschritte angewendet werden. So können einerseits durch gezielte Modifikation der Monomerbausteine und andererseits durch entsprechende mechanische und thermische Behandlung der erhaltenen Produkte die gewünschten Polymereigenschaften systematisch verändert werden.

2 Problemstellung

In dieser Arbeit wurden spezielle Copoly(ester-imide) untersucht. Zielsetzung war die Charakterisierung der vielfältigen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in diesen Copoly(ester-imiden), um eine Grundlage für die Aufklärung ihrer Struktur-Eigenschaftsbeziehung zu schaffen. Hierzu wurden Messmethoden angewendet, die die elektronischen Zustände von aromatischen Molekülen optimal charakterisieren. Diese Messmethoden sind die UV-Absorptions- und die Fluoreszenzspektroskopie sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen. Die anhand der Experimente gewonnenen Erkenntnisse sollten anschließend mithilfe von theoretischen Modellrechnungen mit HyperChem™ verifiziert und erweitert werden.

Aufgrund dessen, dass die zu untersuchenden Copoly(ester-imide) aus mehreren unterschiedlichen Monomereinheiten bestehen, die auf verschiedenste Art und Weise miteinander wechselwirken können, sollten zunächst einige Modellsubstanzen, die die einzelnen Polymerkettenabschnitte repräsentieren, spektroskopisch untersucht werden. Diese Art des Vorgehens sollte zum einen die Möglichkeit bieten, die Eigenschaften der einzelnen Monomereinheiten kennenzulernen. Zum anderen kann durch eine Variation der Konzentration der untersuchten Lösungen eine eventuelle intermolekulare Wechselwirkung der Substanzen mit sich selbst überprüft werden.

In einem weiteren Schritt sollten anhand spektroskopischer Untersuchungen von Lösungen von Substanzgemischen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Polymersegmenten näher charakterisiert werden. Hierbei sollten insbesondere die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen durchgeführt werden sollten, Aufschluss über die Stärke der eventuellen Wechselwirkung geben.

Die Interpretation des Emissionsverhaltens der einzelnen Modellsubstanzen, deren Aggregate sowie der Modellsubstanzgemische sollte mithilfe theoretischer Berechnungen belegt werden. Hierbei bietet das Computerprogramm HyperChem™ die Möglichkeit der Molekülstrukturoptimierung, der Berechnung der daraus folgenden Gesamtenergie des Moleküls sowie der Berechnung von UV-Absorptionsspektren, die eine Hilfestellung bei der Interpretation der experimentellen Daten geben.

Die anhand von Untersuchungen von Lösungen der Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse sollten anschließend bei der Interpretation der Messergebnisse angewendet werden, die anhand der gelösten Copoly(ester-imide) gewonnen werden sollten. Dabei hat die Untersuchung der verdünnten Polymerlösungen das Ziel, die intermolekularen Wechselwirkungen, die in den anschließend untersuchten Feststoffen verstärkt auftreten zu reduzieren und damit die Möglichkeit zu schaffen, diese von den intramolekularen zu unterscheiden. Die intermolekularen Wechselwirkungen stehen im Mittelpunkt der spektroskopischen Untersuchungen der amorphen und LC-Folien, die aus analogen chromophoren Gruppen bestehen, die aber aus sterischen Gründen eine andere intermolekulare Abstandsverteilung aufweisen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen wurden weiterhin durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Differentialkalorimetrie (DSC), Polarisationsmikroskopie sowie Kapillarviskosimetrie charakterisiert.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Ein Photon kann von einem Molekül absorbiert werden, wenn die elektromagnetische Energie des Lichtes der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen des Moleküls entspricht. Die Absorption eines Photons kann in einer großen Zahl von Molekülen auf die Anregung der Elektronen einer kleinen Gruppe von Atomen innerhalb des Moleküls (einer chromophoren Gruppe) zurückgeführt werden.

Bei der Fluoreszenz handelt es sich um eine Photonenemission aus einem elektronisch angeregten Zustand, wobei der Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität stattfindet und im Gegensatz zur Phosphoreszenz Spin-erlaubt ist. Bei Molekülen mit einem Singulett-Grundzustand handelt es sich somit bei der Fluoreszenz um den Zerfall des in der Regel ersten angeregten Singulett-Zustandes.

3.1.1 Das Franck-Condon-Prinzip, der angeregte Zustand, Solvatochromie, Stokes-Verschiebung und Temperatureffekt

Die Born-Oppenheimer-Näherung beschreibt, dass sich in einem Molekül die schweren Kerne im Vergleich zu den Elektronen so langsam bewegen, dass man ihre Lage als annähernd stationär ansehen kann. Darauf basierend kann davon ausgegangen werden, dass die Wellenfunktion der Kernbewegung unmittelbar nach einem elektronischen Übergang annähernd unverändert bleibt. Folglich ergibt sich bei einem Übergang das größte Übergangsdipolmoment für das vibronische Niveau des Endzustandes, dessen Wellenfunktion der des Anfangszustandes am ähnlichsten ist. Wird die Überlappung zwischen bestimmten vibronischen Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes kleiner, so sinkt das Übergangsdipolmoment zwischen diesen Wellenfunktionen. Das Franck-Condon-Prinzip besagt in diesem Zusammenhang, dass die Intensität eines Überganges vom Quadrat des Übergangsdipolmomentes abhängt.

In Abbildung 1 sind drei Potentialkurven wiedergegeben, die den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 eines zweiatomigen Moleküls entsprechen. Der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne ist in dem angeregten Molekül größer als im Grundzustand, was dem Regelfall entspricht. Vor der Absorption befindet sich das Molekül im niedrigsten Schwingungsniveau ($v = 0$) seines elektronischen Grundzustandes S_0 . Die Amplitude der Schwingungswellenfunktion ist beim Gleichgewichtsabstand der Kerne (R_{G1}) am größten. Die Absorption wird demnach höchstwahrscheinlich stattfinden wenn die Kerne diesen Abstand angenommen haben. Die Absorption erfolgt entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip als senkrechter Übergang in das Schwingungsniveau des angeregten Zustandes (in dem Fall S_2), dessen Schwingungswellenfunktion bei unveränderter Anordnung der Kerne ihre maximale Amplitude hat. Die größten Amplituden haben die Wellenfunktionen der angeregten Schwingungen ($v \geq 1$) in der Nähe der klassischen Wendepunkte der Schwingungsbewegung der Kerne, was ebenfalls in Abbildung 1 angedeutet wurde.

Ein elektronisch angeregter Zustand kann seine Energie auf verschiedene Arten wieder abgeben. Ein Teil der Energie geht sehr schnell in die Freiheitsgrade der Schwingung, Rotation und Translation der Moleküle in der Umgebung über. Weiterhin können angeregte Moleküle in den nächst tiefer gelegenen elektronischen Zustand (in Abbildung 1: S_1) übergehen. Bei diesem Prozess handelt es sich um einen Übergang zwischen isoenergetischen Niveaus von unterschiedlichen Zuständen derselben Multiplizität, der als interne Konversion (IC) bezeichnet wird. Die Übergänge $S_n \rightarrow S_{n-1}$ ($n > 1$) verlaufen strahlungslos und sind innerhalb von etwa 10^{-12} - 10^{-14} s abgeschlossen. Die Geschwindigkeit dieser Übergänge ist vergleichbar mit der einer vibronischen Relaxation oder sogar größer. Der Übergang $S_1(v = 0) \rightarrow S_0$ kann unter Emission eines Photons verlaufen und ist als

Fluoreszenz bekannt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{IC} des strahlungslosen und des strahlenden Prozesses $S_1(v=0) \rightarrow S_0$ liegen häufig in der gleichen Größenordnung. Strahlungslose Übergänge $S_n \rightarrow T_n$ werden Interkombinationsübergänge (Intersystem Crossing – ISC) genannt. Die während des Überganges $T_1 \rightarrow S_0$ emittierte Strahlung, die als Phosphoreszenz bekannt ist, wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

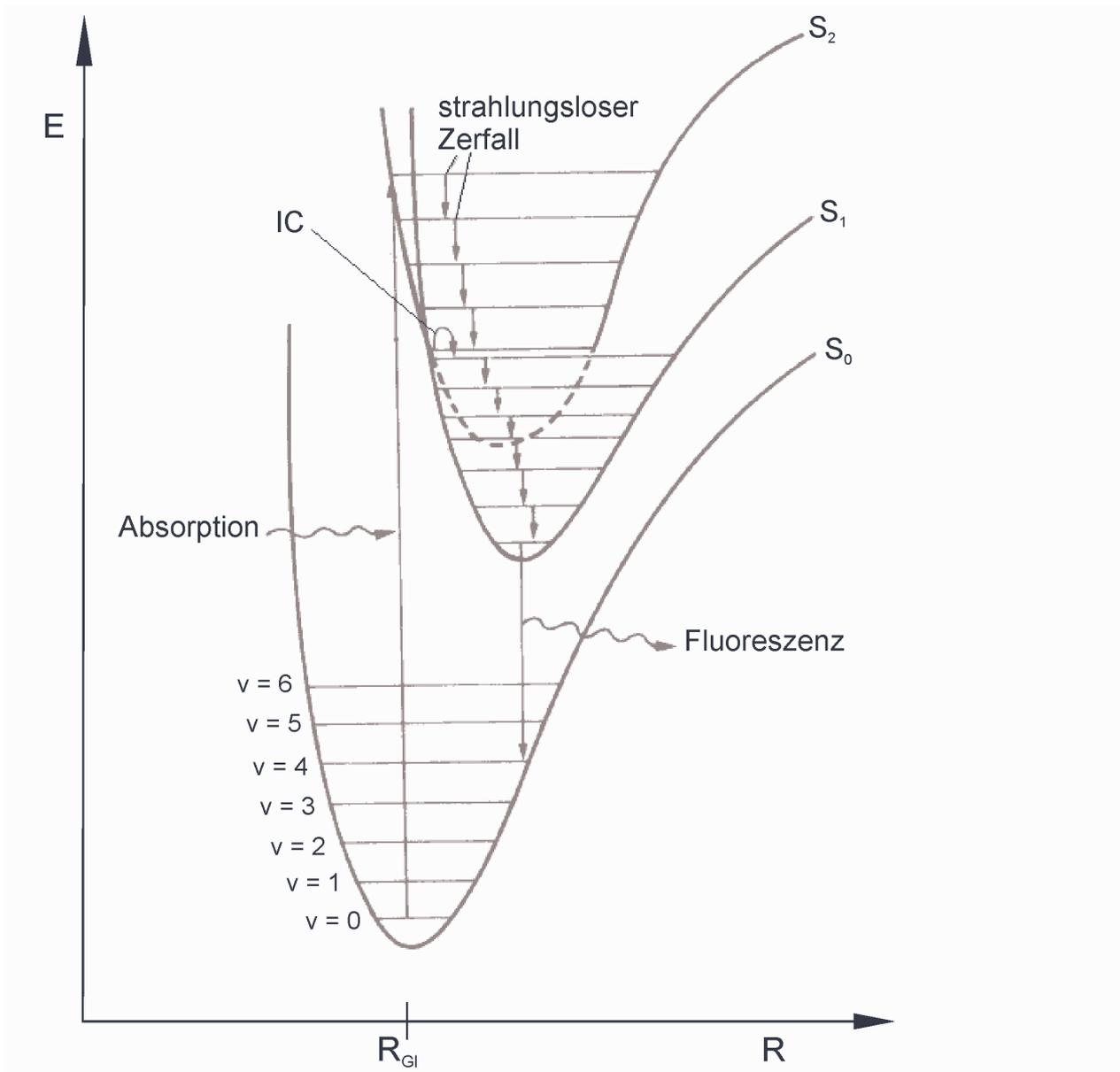


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips sowie der einzelnen Schritte, die zur Fluoreszenz führen.

Moleküle in elektronisch angeregtem Zustand haben, verglichen mit deren Grundzustand andere chemische und physikalische Eigenschaften. Da sich nach der Anregung die Elektronenverteilung ändert, hat das einen großen Einfluss auf die Geometrie des Moleküls, d.h. auf die Bindungslängen und -winkel, sowie auf dessen Dipolmoment und Basizität bzw. Azidität. Die Dipolmomentänderung ist direkt anhand der lösungsmittelabhängigen Absorptions- und Emissionswellenlängen zu beobachten, was unter dem Begriff Solvatochromismus zusammengefasst wird.

Man unterscheidet zwischen positivem und negativem Solvatochromismus [15], mit einer entsprechenden bathochromen oder hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande. Der solvatochrome Effekt wird durch die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Molekül erklärt, die mit steigender Polarität des Lösungsmittels stärker werden. Abhängig davon, ob der Grund- oder der angeregte Zustand vom Lösungsmittel energetisch besser stabilisiert wird, resultiert mit steigender Lösungsmittelpolarität eine stärkere hypsochrome oder bathochrome Verschiebung [16] (Abbildung 2). Im Falle eines π - π^* -Übergangs ist der angeregte Zustand polarer als der Grundzustand, was einen positiven Solvatochromismus zur Folge hat. Besteht das Molekül aus einer Donator- und einer Akzeptor-Einheit, ist die Ladungsverteilung im angeregten Zustand unsymmetrisch, was sich in einem besonders erhöhten Dipolmoment bemerkbar macht. Der positive Solvatochromismus ist in diesem Fall besonders stark ausgeprägt, was anhand des charakteristischen Verhaltens von ICT-Komplexen (internal charge transfer) beobachtet wurde [17,18]. Negativer Solvatochromismus tritt auf, wenn die freien Elektronenpaare des Moleküls im Grundzustand energetisch so weit abgesenkt werden, dass die benötigte Anregungsenergie für einen n - π^* -Übergang steigt. Gleichzeitig werden die an einem Atom lokalisierten freien Elektronen im angeregten Zustand in einem π^* -Orbital delokalisiert. Bei dieser Art von Übergang erniedrigt sich das Dipolmoment des Moleküls und infolge dessen kann der angeregte Zustand nur schwach stabilisiert werden, was zu einem negativem Solvatochromismus führt. Der Solvatochromismus ist besonders ausgeprägt bei polaren protischen Lösungsmitteln.

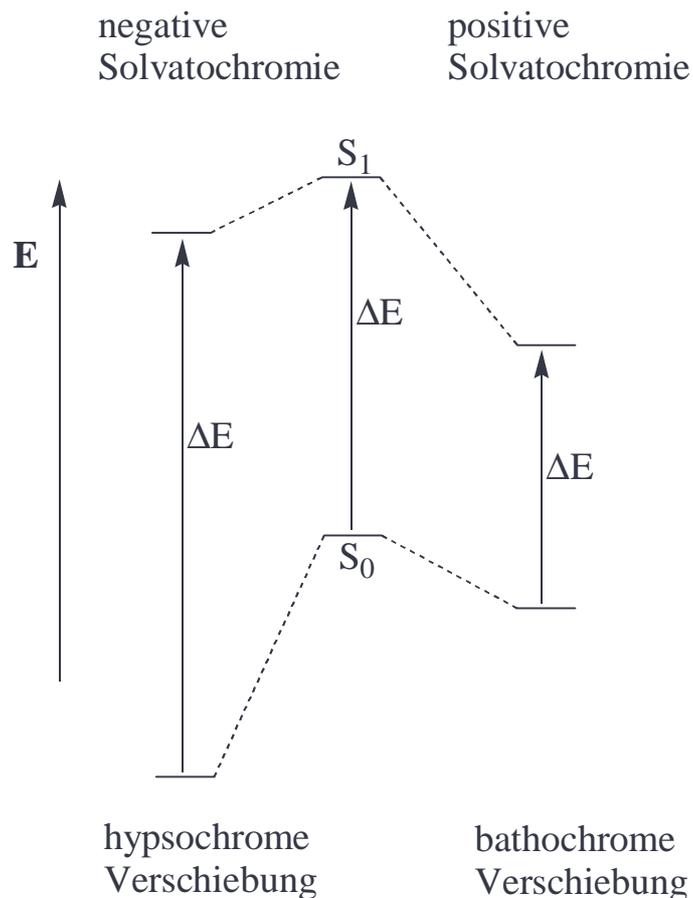


Abbildung 2: Bathochrome und hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande verursacht durch unterschiedlich starke Stabilisierung vom Grundzustand und angeregtem Zustand durch das Lösungsmittel [15].

Die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum in den Fluoreszenzspektren wird Stokes-Verschiebung genannt. Sie wird größer, wenn der Unterschied zwischen der Gleichgewichtsgeometrie des angeregten und der des Grundzustandes wächst. Überlappt sich der 0-0-Übergang der Absorption nicht mit dem 0-0-Übergang der Emission, entsteht eine größere (anomale) Stokes-Verschiebung.

Die photophysikalischen Prozesse in einem Molekül können ebenfalls, obwohl indirekt, temperaturabhängig sein. Da die Gleichgewichtsverteilung der Konformere im Grundzustand temperaturabhängig ist, hängt somit mit der Temperatur auch der Anteil der für eine bestimmte Konformation charakteristischen photophysikalischen Prozesse davon ab. Das ist möglich, da die Konformere bei der Betrachtung von photophysikalischen Prozessen als unterschiedliche Spezies angesehen werden können, da die Konformationsänderung oft langsamer erfolgt als Absorptions- und Emissions-Prozesse.

Der wichtigste Temperatureffekt ergibt sich daraus, dass mit einer Temperaturerniedrigung die vibronische Abregung des angeregten Zustandes durch IC-Prozesse oder die Desaktivierung des angeregten Zustand durch einen Stoss mit einem Quencher-molekül weniger wahrscheinlich wird und die Quantenausbeute (Quotient aus der Zahl der pro Zeiteinheit emittierten und der Zahl der pro Zeiteinheit absorbierten Photonen) sich dadurch erhöht. Es existiert aber auch der umgekehrte Effekt, bei dem Quantenausbeute mit der Temperaturerhöhung steigt. Das ist z.B. dann der Fall, wenn es sich bei der emittierenden Spezies um einen TICT (twisted internal charge-transfer) handelt. Ist bei einem TICT bei einem Torsionswinkel von 90° die Fluoreszenz 'verboten', können dennoch aufgrund der erhöhten Beweglichkeit Zustände vibronisch bevölkert werden, die von der 90° -Geometrie abweichen und die ein größeres Übergangsdipolmoment zum Grundzustand haben [19], was eine verstärkte Fluoreszenz zur Folge hat.

3.1.2 Fluoreszenzlebensdauer

Als strahlende oder natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_0 wird die mittlere statistische Zeit bezeichnet, die ein Molekül im angeregten Zustand verweilt, wenn der spontane strahlende Zerfall den einzigen Weg der elektronischen Abregung darstellt. Die Emissionswahrscheinlichkeit für ein einzelnes angeregtes Molekül ist zeitunabhängig und die Gesamtintensität der Emission hängt von der Anzahl der Moleküle im angeregten Zustand ab. In einem System mit einer großen Anzahl von Molekülen folgt der Zerfall dem Zeitgesetz erster Ordnung [Gleichung (1)]:

$$I(t) = I_0 e^{-k_0 t} \quad \text{bzw.} \quad \ln(I/I_0) = -k_0 t \quad (1)$$

I_0 - Emissionsintensität unmittelbar nach der Anregung, $t = 0$

$I(t)$ - Emissionsintensität nach Ablauf der Zeit t

k_0 - Zerfallskonstante, definiert als $k_0 = 1/\tau_0$

Gleichung (1) sagt aus, dass die Emissionsintensität bei einem Zerfall erster Ordnung exponentiell mit der Zeit abnimmt, wobei k_0 die Rate bestimmt. Wird $\ln(I/I_0)$ gegen die Zeit t aufgetragen, erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k_0$.

Die natürliche Fluoreszenzlebensdauer ist annähernd temperaturunabhängig, das Lösungsmittel kann sie aber durch den Brechungsindex oder lösungsmittelabhängige Veränderungen des Übergangsdipolmomentes beeinflussen.

Mit dem spontanen strahlenden Zerfall konkurrierende Prozesse reduzieren die Fluoreszenzlebenszeit τ relativ zur natürlichen Fluoreszenzlebenszeit τ_0 . Sind nur monomolekulare

Prozesse an der Deaktivierung beteiligt, ergibt sich bei i Prozessen mit der Zerfallskonstante k_i eine Fluoreszenzlebenszeit, die durch Gleichung (2) beschrieben wird.

$$\tau = \left(k_0 + \sum_i k_i \right)^{-1} \quad (2)$$

3.1.3 Quencheffekte

Unter dem Begriff Quencheffekt werden Prozesse zusammengefasst, die zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität führen. Das angeregte Molekül gibt dabei seine Anregungsenergie in anderer Form als über Fluoreszenzstrahlung ab. Die Mechanismen der elektronischen Abregung können sehr unterschiedlich sein. Handelt es sich nicht um die Entstehung einer neuen chemischen Spezies im angeregten Zustand infolge einer photochemischen Reaktion oder eine monomolekulare vibronische Deaktivierung, so kann man den Deaktivierungsprozess folgendermaßen formulieren:



Demnach tritt Fluoreszenzquenching auf, wenn die Anregungsenergie des einen Moleküls M^* auf ein anderes Q übertragen wird. Dabei geht das Molekül M in seinen Grundzustand oder einen anderen, energetisch tiefer liegenden angeregten Zustand über, der mit M' bezeichnet wird. Es kann sich bei dem Quencher Q entweder um eine andere chemische Spezies als das Molekül M selbst oder um das gleiche Molekül M im Grundzustand handeln. Die Wahrscheinlichkeit des Quenching durch das gleiche Molekül M steigt mit der Konzentration, daher wird hier auch der Begriff Konzentrationsquenching verwendet. Der Temperatureinfluss auf die Quencheffekte wurde in Kapitel 2.1.1. beschrieben.

3.1.4 Anregungsenergietransfer

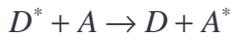
Ein Anregungsenergietransfer zwischen zwei Molekülen (oder allgemeiner: Spezies) tritt auf, wenn ein angeregtes Donatormolekül in seinen Grundzustand zurückfällt und gleichzeitig seine Anregungsenergie auf ein Akzeptormolekül übertragen wird. Das Resultat eines Anregungsenergietransfers ist das Quenching der Emission des Donatormoleküls, die gleichzeitig durch die Anregung des Akzeptormoleküls substituiert wird. Man unterscheidet zwischen strahlendem und nichtstrahlendem Mechanismus des Anregungsenergietransfers.

Der strahlende Anregungsenergietransfer (Reabsorptionsprozess) erfolgt in zwei Schritten, wobei keine direkte Wechselwirkung zwischen Donator (D) und Akzeptor (A) stattfindet:



Die Effizienz des Anregungsenergietransfers nach dem strahlendem Mechanismus hängt direkt davon ab, wie stark der Donator in dem Spektralbereich, in dem der Akzeptor angeregt wird, emittiert [20]. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens des strahlenden Mechanismus verringert sich mit wachsendem Donator-Akzeptor-Abstand verglichen mit anderen Mechanismen relativ langsam.

Der nichtstrahlende Anregungsenergietransfer nach dem Förster Mechanismus [20] verläuft in einem Schritt:



Hierbei sind die Übergänge $D^* \rightarrow D$ und $A \rightarrow A^*$ isoenergetisch und es gilt eine direkte Donator-Akzeptor-Wechselwirkung als Voraussetzung für den Mechanismus.

Der nichtstrahlende Anregungsenergietransfer nach Förster [20] basiert auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Transferrate k_T nimmt bei diesem Mechanismus mit R_{AD}^{-6} (R_{AD} – Donator-Akzeptor Abstand) nach folgender Gleichung ab:

$$k_T = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R_{AD}} \right)^6$$

Die Transferrate k_T ist gleich der Fluoreszenzzerfallskonstante τ^{-1} beim Förster-Radius R_0 .

3.1.5 Duale Fluoreszenz und bimolekulare Wechselwirkung

Ist eine zusätzliche Emissionsbande im Fluoreszenzspektrum neben der des lokal angeregten Zustandes (local excited - LE) zu beobachten spricht man von dualer Fluoreszenz. Ist der Zerfall nicht monoexponentiell, weist das auf eine zusätzliche Spezies im angeregten Zustand hin, die auch aufgrund einer bimolekularen Wechselwirkung zustande kommen kann. Es gibt mehrere Möglichkeiten für die molekulare Natur dieser Spezies [21]:

- (a) Ein Excimer (excited dimer) ist ein Komplex bestehend aus sandwich-artig angeordneten aromatischen Systemen. Es wird gebildet aus einem Molekül im Grundzustand und einem Molekül der gleichen Sorte im ersten angeregten Zustand [22]. Durch die Wechselwirkung der HOMO- und der LUMO-Orbitale der beiden Moleküle ergibt sich ein Energieminimum auf der Potentialfläche des Excimers. Das kinetische Modell, das den diffusionskontrollierten Bildungsmechanismus der Excimere beschreibt, wurde von Förster et al. [23] und Birks et al. [24] vorgeschlagen.
- (b) Ein Grundzustandsdimer besteht, ähnlich wie das Excimer, aus sandwichartig angeordneten aromatischen Systemen (z.B. Anthracen [25] oder 9-Phenyl-carbazol [26]), mit dem Unterschied, dass zwischen den dimerbildenden Molekülen schon im Grundzustand eine bindende Wechselwirkung besteht und dass sie beide gemeinsam angeregt werden. Im Gegensatz zu dem Excimeren kann man die Grundzustandsdimerabsorption im UV-Spektrum beobachten.
- (c) Ein Grundzustandskomplex entsteht durch eine bindende Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen im Grundzustand. Beide Moleküle werden gemeinsam angeregt und können aus dem bindenden angeregten Zustand Lumineszenz aufweisen. Diese kann eine starke Stokes-Verschiebung zeigen, da nach dem vertikalem Übergang sich die Geometrie des Komplexes im angeregten Zustand stark verändert [27]. Eine der an dem Grundzustandskomplex beteiligten Spezies spielt die Rolle des Elektronendonators (D), die andere die des Elektronenakzeptors (A). Laut der von Mulliken entwickelten Theorie [28] wird der Komplex als ein Hybrid zwischen dem nichtgebundenen $\Psi_0(D, A)$ und dem CT-Zustand $\Psi_1(D^+ - A^-)$ beschrieben. Das Mischen beider Zustände ergibt den Grund- Ψ_N und den angeregten Ψ_E Zustand:

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-)$$

$$\Psi_E = -b^*\Psi_0(D, A) + a^*\Psi_1(D^+ - A^-)$$

Dabei gilt: $a^* \cong a$ und $b^* \cong b$, sowie $|a| \gg |b|$. Das hat zur Folge, dass die CT-Wechselwirkung in den Komplexen im Grundzustand klein ist und erst nach der Anregung, nachdem die Elektronenübertragung vom Donator zum Akzeptor stattgefunden hat, von einem CT-Zustand ausgegangen wird.

- (d) Ein Exciplex (excited complex) ist ähnlich wie ein Excimer nur im angeregten Zustand stabil, wird aber von unterschiedlichen Molekülen unter Einhaltung einer definierten Stöchiometrie (meist 1:1) gebildet. Eine Komponente des Exciplexes fungiert als Elektronendonator, die andere als Elektronenakzeptor, so dass die im angeregten Zustand gebildete Spezies einen charge-transfer-Charakter besitzt und daher hochpolar ist [30,31]. Die Exciplex-Bildung erfolgt durch eine Elektronenübertragung vom LUMO des angeregten Donators zum LUMO des Akzeptors oder vom HOMO des Donators zum HOMO des angeregten Akzeptors. In beiden Fällen hat der entstandene Exciplex ein einfach besetztes HOMO des Donators und ein ebenfalls einfach besetztes LUMO des Akzeptors.

Die intermolekulare Bindungsenergie des Eximers und des Exciplex ist größer als die mittlere kinetische Energie ($3kT/2$). Beide repräsentieren also eine neue chemische Spezies mit einer definierten Struktur, die dem Minimum der Potentialfläche entspricht. Die Fluoreszenz des Excimers und des Exciplexes tritt gegenüber der der beteiligten Moleküle allein bathochrom verschoben auf. Die Emissionsbande ist in der Regel breit und weist keine vibronische Feinstruktur auf, was damit zusammenhängt, dass der Übergang in den nichtbindenden Grundzustand erfolgt. In bestimmten Fällen kann sich ein angeregtes Grundzustandsdimer zu einem Excimer und ein angeregter Grundzustandskomplex zu einem Exciplex umwandeln [29]. Das ist dann der Fall, wenn die Potentialfläche des angeregten Zustandes zwei Energieminima aufweist und sich somit die Grundzustandsdimere und die Excimere bzw. die Grundzustandskomplexe und die Exciplexe nur durch den intermolekularen Abstand unterscheiden. Ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung zwischen den beiden angeregten Zuständen niedrig, d.h. ist der geometrische Unterschied zwischen dem Grundzustandsdimeren und den Excimeren bzw. zwischen dem Grundzustandskomplex und dem Exciplex klein, kann eine Umwandlung ineinander im angeregten Zustand stattfinden.

Sowohl beim angeregten Grundzustandskomplex als auch beim Exciplex handelt es sich um polare Spezies mit CT-Charakter. Die Ladungsübertragung kann aber auch innerhalb eines einzigen Moleküls mit einer Donator- und einer Akzeptor-Einheit auftreten, was auf zweierlei Wegen erfolgen kann: zum einen durch die direkte Ladungsübertragung vom HOMO des Donators zum LUMO des Akzeptors (entsprechend dem Grundzustandskomplex) und zum anderen durch eine Elektronenübertragung vom angeregten Donator zum Akzeptor oder vom angeregten Akzeptor zum Donator (entsprechend dem Exciplex). Unabhängig davon, ob es sich um intra- oder intermolekulare CT-Komplexe handelt, führt eine Komplexbildung im Grundzustand zu einer Anregungsbande im UV-Spektrum [32,33]. Zerfallen die gebildeten CT-Komplexe strahlend, kann man ihre Emissionsbanden im Fluoreszenzspektrum oder bzw. auch anhand zeitaufgelöster Fluoreszenzuntersuchungen erkennen.

Nach einer Ladungsübertragung innerhalb eines Moleküls entsteht ein ICT-Komplex (internal charge-transfer). Für die vollständige Ladungstrennung durch eine Entkopplung der an dem elektronischen Übergang beteiligten Orbitale in einem ICT-Komplex, durch die eine Stabilisierung des angeregten Zustand erreicht werden kann, wurden Konformationsänderungen vorgeschlagen [34,35]. Zu den wichtigsten Konformationsänderungen dieser Art gehört in Molekülen, die ein Stickstoffatom enthalten, die Verdrillung der Donator- und der Akzeptoreinheit gegeneinander (TICT: twisted internal charge-transfer [36-39]) und die Pyramidalisierung von Stickstoff (WICT:

wagged internal charge-transfer [34,35,40]). Eine Konformationsänderung ist aber keine notwendige Voraussetzung für eine duale Fluoreszenz. Selbst bei Molekülen, bei denen durch eine kovalente Bindung die Konformationsänderung verhindert ist, kann ein biexponentieller Zerfall beobachtet werden [21].

Intramolekulare CT-Übergänge in Molekülen mit einer Donator und einer Akzeptorgruppe werden gleichsam zur Erklärung der dualen Fluoreszenz herangezogen wie die Übergänge in den bimolekularen Komplexen. Wird der ICT-Übergang von einer Veränderung des Torsions- oder des Diederwinkels zwischen der Donator- und der Akzeptor-Einheit begleitet, kann die Emission von zwei Konformeren des Moleküls aus erfolgen: aus dem lokal angeregten (LE) und aus dem mit einem Torsionswinkel von üblicherweise 90° (TICT) bzw. dem mit einem sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom (WICT). Im TICT-Modell stehen die Donator- und Akzeptor-Einheit üblicherweise orthogonal zueinander. Durch diese Verdrillung findet eine Entkopplung der Orbitale der beiden Subsysteme statt, so dass eine vollständige Ladungstrennung erfolgt. Infolge dessen steigt das Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand und eine starke Stabilisierung in polaren protischen Lösungsmitteln wird beobachtet. Aufgrund der Unterschiede bezüglich des Dipolmoments zwischen LE- und TICT-Zustand, werden diese angeregten Zustände durch das Lösungsmittel unterschiedlich stark stabilisiert, so dass im Emissionsspektrum zwei Banden zu beobachten sind.

Für ICT-Prozesse ist eine Konjugation der Donator- und der Akzeptoreinheit erforderlich. Ist das Donator- vom Akzeptor- π -System völlig entkoppelt, was bei einem Torsionswinkel von 90° der Fall ist, ist die Fluoreszenz aus diesem Zustand „verboten“ (overlap forbidden), d.h. schwach, solange andere Effekte, wie vibronische Kopplung mit erlaubten Zuständen, dem nicht entgegenwirken [41]. Durch eine Temperaturerhöhung werden zunehmend Zustände besetzt, deren Torsionswinkel von 90° abweicht, so dass man mit steigender Temperatur eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität des TICT-Komplexes beobachtet.

Typisch für alle Arten von ICT-Emission ist eine große Stokes-Verschiebung [42]. Sie kommt dadurch zustande, dass sich das Molekül im Grund- und im angeregten Zustand durch ein genau entgegengesetztes Moleküldipolmoment auszeichnet. Die Direktanregung der ICT-Spezies, d.h. die Übertragung eines Elektrons von einem elektronenreichen auf einen elektronenarmen Aromaten, erfolgt während das Molekül von einer Solvathölle umgeben ist, die dem Grundzustand entspricht. Dem entsprechend hoch ist zunächst die Energie des angeregten Zustandes. Während der Relaxation lagern sich die Lösungsmittelmoleküle entsprechend dem neuen Dipolmoment um, was einen Gleichgewichtszustand mit einer, verglichen mit dem nichtrelaxierten Zustand deutlich niedrigeren Energie ergibt. Die Emission erfolgt dann aus dem relaxierten Gleichgewichtszustand mit niedriger Energie, was eine große Stokes-Verschiebung zur Folge hat.

Experimentell sind CT-Übergänge in Absorptions- (wenn direkt anregbar) und Fluoreszenzspektren durch breite Banden ohne vibronische Feinstruktur und durch die hohe Abhängigkeit der Lage ihrer Intensitätsmaxima von der Lösungsmittelpolarität zu erkennen. Die unstrukturierte Bandenform der bimolekularen CT-Komplexe im UV-Absorptionsspektrum kann damit erklärt werden, dass die Bindungsenergie im Grundzustand klein und dementsprechend das Energieminimum auf der Potentialfläche des Grundzustandes wenig ausgeprägt ist. Es können sich daher im Grundzustand viele unterschiedliche Konformationen des Komplexes im Gleichgewicht miteinander befinden. Des Weiteren ist der intermolekulare Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand deutlich kleiner als im Grundzustand, was zu einem großen Unterschied in der Lage des Minimums der beiden Potentialkurven führt. Es ist also zu erwarten, dass die Anregung in dem Bereich erfolgen wird, in dem die Schwingungsniveaus des angeregten Zustand energetisch sehr nahe beieinander liegen.

3.2 Theoretische Berechnungen mit HyperChem™

Für die theoretischen Berechnungen wurde HyperChem™ Release 5.11 Pro für Windows verwendet. HyperChem™ ist ein vielseitiges Programm für komplexe chemische Berechnungen, mit dem sich Molecular Modeling und Simulationen durchführen lassen. Aus dem breitem Spektrum der Möglichkeiten dieses Programms wurden einige spezielle Anwendungen ausgewählt und für die Berechnungen der Modellsubstanzen eingesetzt. Dazu gehören:

- Optimierung der Molekülkonformation bezüglich des Minimums ihrer potentiellen Energie im Vakuum nach der semi-empirischen AM1-Methode,
- Berechnung der Gesamtenergie und des Dipolmoments des Moleküls mithilfe der semi-empirischen AM1-Methode,
- Berechnung der Molekülorbitale und deren Konfiguration nach der semi-empirischen ZINDO/S-Methode,
- Berechnung der UV-Absorptionsspektren der Modellsubstanzen im Vakuum nach der semi-empirischen ZINDO/S-Methode.

Für die quantenmechanischen Berechnungen wurden die semi-empirischen Methoden AM1 und ZINDO/S gewählt, da sie weniger zeitaufwendig als *ab initio*-Berechnungen sind und genauere Ergebnisse als die molekularmechanischen Methoden liefern. Anhand von semi-empirischen Berechnungen können elektronische Eigenschaften von Molekülen beschrieben werden. Dabei wird die Schrödinger-Gleichung mit gewissen Näherungen gelöst. Damit sind Vereinfachungen gemeint, die die sonst zeitaufwendigen Berechnungen verkürzen. Zu ihnen gehören die Berücksichtigung lediglich der Valenzelektronen, die Vernachlässigung einiger Wechselwirkungen, die Verwendung von nichtoptimierten standardisierten Basisfunktionen der Elektronenorbitale sowie der Gebrauch von aus Experimenten abgeleiteten Parametern.

Bei den in dieser Arbeit genutzten quantenmechanischen Berechnungen verwendet HyperChem™ die LCAO-MO-Näherung (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbital). Beschreibt Ψ_i ein Molekülorbital und ϕ_μ ein Atomorbital, so gilt für die LCAO-Darstellung:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu_i} \phi_{\mu} \quad (3)$$

worin C_{μ_i} den Koeffizienten des μ -ten Atomorbitals im i -ten Molekülorbital darstellt. Atomorbitale sind Funktionen der x -, y - und z -Koordinaten der Elektronen, die stark den Valenzorbitalen der isolierten Atome ähneln. Diese Atomorbitale, auch Slater Type Orbitals genannt, sind eine Vereinfachung der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom. Aus Slater-Atomorbitalen werden Molekülorbitale konstruiert, wobei nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden.

Alle Molekülorbitale sind Kombinationen bestehend aus jeweils dem gleichen Satz von Atomorbitalen, sie unterscheiden sich lediglich in Bezug auf die LCAO-Koeffizienten C_{μ_i} . Die LCAO-Koeffizienten werden so berechnet, dass die Energie der Molekülorbitale minimal wird.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten ZINDO/S-Methode handelt es sich um eine Self-Consistent-Field-Berechnung (SCF). Hierbei wird zunächst die Säkular-Matrix aufgestellt und ihre Energiewerte und Eigenvektoren berechnet. So erhält man verbesserte Werte für die in der Matrix stehenden Integrale. Mit diesen neuen Werten wird die Säkular-Matrix modifiziert und wieder ihre

Energieeigenwerte und -vektoren bestimmt bis sich dieses Ergebnis in den dem Programm zu übergebenden Grenzen nicht mehr ändert, d.h. selbstkonsistent ist.

Die semi-empirische AM1-Methode (Austin Model 1) [43-45] wurde für die Berechnung der Gesamtenergie, des Dipolmomentes sowie zur Durchführung der Geometrieoptimierung von Modellsustanzen eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine SCF-Methode, die die Elektronenrepulsionsenergien bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt. Hierbei wird angenommen, dass sich jedes Elektron frei bewegen kann und dabei nur mit dem mittlerem Feld, das von den übrigen $n-1$ Elektronen herrührt, in Wechselwirkung tritt. Die SCF-Methode beginnt die Berechnungen mit der Bestimmung einer Wellenfunktion, die die Molekülorbitale und die Elektronenrepulsionen beschreibt. Darauf basierend wird eine neue Wellenfunktion berechnet und das Ergebnis mit dem vorigen verglichen. Nach jeder Iteration erfolgt eine Anpassung der Molekülorbitale. Bei der Geometrieoptimierung wurde dieser Prozess so lange wiederholt bis die RMS-Gradient (root-mean-square) von 0.001 kcal/Å·mol für das Molekül erreicht oder unterschritten wurde. Der RMS-Gradient (G_{RMS}) gibt die Änderungsrate der Gesamtenergie des Moleküls (E) bei einer Verschiebung von jedem Atom in x -, y - und z -Richtung an. Für Moleküle aus n Atomen bestehend gilt:

$$G_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{3n} \sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial z_i} \right)^2 \right)} \quad (4)$$

Bei der Gesamtenergieberechnung wurde das Konvergenzkriterium erfüllt, wenn die Energiedifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationen unterhalb von 0.001 kcal/mol lag.

Die energetische Geometrieoptimierung mit HyperChem™ kann nur ohne geometrische Einschränkungen durchgeführt werden [46]. Die Optimierung der Geometrie der Moleküle mit einem gegebenen Torsions- oder Diederwinkel erfolgte demnach durch das Hinzufügen von Kräften, die die gewünschten geometrischen Parameter während der Optimierung zu erhalten unterstützten. Die eingesetzte Kraftkonstante betrug 10000. Die Optimierung erfolgte nach der Methode der konjugierenden Gradienten (conjugate gradient). Es handelt sich hierbei um eine Erweiterung und Verbesserung der Methode des steilsten Abstiegs (steepest descent), bei der zunächst die erste Ableitung der Funktion der potentiellen Energie (E) des Moleküls mit der aktuellen Konformation nach den Atomkoordinaten (X, Y, Z) gebildet wird. Mathematisch betrachtet ist die erste Ableitung der Funktion im Minimum gleich oder annähernd gleich Null. Die Richtung des steilsten Abstiegs (g) wird nach Gleichung (5) berechnet.

$$g = -\nabla E = -\left(\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial Y_1}, \frac{\partial E}{\partial Z_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \frac{\partial E}{\partial Y_2}, \dots \right) \quad (5)$$

∇ -Laplace-Operator

Die Atomkoordinaten werden dann in die Richtung verändert, die dem größten Wert von g entspricht. Die neuen Koordinaten werden nach Gleichung (6) berechnet.

$$x_{i+1} = x_i + \lambda_i \frac{g_i}{|g_i|} \quad (6)$$

Die Schrittweite (λ_i) für die folgenden Berechnungen wächst um den Faktor 1.2, wenn die Energie bei x_{i+1} niedriger ist als bei x_i , oder sie wird halbiert, wenn die Energie gestiegen ist. Bei der Methode des steilsten Abstiegs wird bei jedem Iterationsschritt die erste Ableitung der Energie

neu berechnet und es wird nicht berücksichtigt, wie sich die Ableitung im Laufe der durchlaufenen Berechnungsschritte verändert hat. Das erlaubt die Methode des konjugierenden Gradienten, bei der sowohl der aktuelle Wert der Ableitung als auch die Verbesserungsrichtungen der vorigen Berechnungsschritte berücksichtigt werden. Auf diese Weise kann mit dieser Methode das Konvergenzkriterium bedeutend schneller erreicht werden. Dazu wird bei der Methode des steilsten Abstiegs zunächst die erste Richtung der Konformationsuche mit $h_0 = g_0$ definiert. Die Suche wird dann in die konjugierte Richtung h_i so lange durchgeführt bis ein Minimum erreicht ist. An dieser Stelle wird g_{i+1} definiert und es wird überprüft ob das Konvergenzkriterium erfüllt ist. Ist das nicht der Fall so wird eine neue Richtung nach Gleichung (7) berechnet.

$$h_{i+1} = g_{i+1} + \gamma_{i+1} h_i \quad (7)$$

Der Koeffizient γ_{i+1} wird dabei nach der Polak-Ribiere-Methode berechnet (Gl. 8):

$$\gamma_{i+1} = \frac{(g_{i+1} - g_i) \cdot g_{i+1}}{g_i \cdot g_i} \quad (8)$$

In der so ermittelten konjugierten Richtung wird die Minimierung weiter durchgeführt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt bis das Konvergenzminimum erreicht wird.

Zu den Moleküleigenschaften, die durch die AM1-Berechnungen mit HyperChem™ ermittelt werden können, gehört unter anderem das Moleküldipolmoment. In der quantenmechanischen Beschreibung des Dipolmomentes ist die Ladung eine Funktion der Position im Raum (r), was einer kontinuierlichen Ladungsverteilung entspricht. Das Dipolmoment gleicht dem Mittelwert über der Wellenfunktion des Dipolmomentoperators (μ), der durch Gleichung (9) beschrieben wird.

$$\mu = \sum_i (-r_i) + \sum_A Z_A R_A \quad (9)$$

Z_A - Kernladungszahl

R_A - Kernposition im Raum

Die semi-empirische Methode ZINDO/S ist eine INDO-Methode (Intermediate Neglect of Differential Overlap), die in der Forschungsgruppe von Dr. Michael Zerner an der Universität von Florida entwickelt wurde [47,48]. Diese Methode ist speziell für die Berechnung von UV-Spektren geeignet. Die Berechnungen mit der ZINDO/S-Methode werden für die Ermittlung der Molekülorbitale sowie deren Besetzung durch vorhandene Elektronen (Konfiguration) eingesetzt. Weiterhin wurden die UV-Absorptionsspektren der Modellsubstanzen nach der ZINDO/S-Methode berechnet. Um angeregte Zustände möglichst genau beschreiben zu können, werden bei dieser Methode Konfigurationswechselwirkungen (Configuration Interactions, CI) berücksichtigt. Bei den CI-Berechnungen wird die unmittelbare Wechselwirkung der Elektronen, und damit deren Tendenz, einander auszuweichen über die Anforderung des Pauli-Prinzips hinaus, berücksichtigt. Die durch die Berechnungen erhaltenen CI-Wellenfunktionen liefern die Orbitalenergien der angeregten Zustände sowie des Grundzustands, so dass eine Berechnung der Absorptionsfrequenzen durch die Berechnung der Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen möglich wird. Für die Erzeugung des Satzes der wechselwirkenden Konfigurationen wurde jeweils der Bereich von zehn besetzten (beginnend mit HOMO) und zehn nicht besetzten (beginnend mit LUMO) Orbitalen gewählt. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung von 20 Orbitalen ausreichend ist, da eine größere Anzahl keine signifikante Änderung der berechneten UV-Spektren ergibt.

Als Ergebnis der ZINDO/S-Berechnungen, die um die CI erweitert wurden, liefert HyperChem™ unter anderem Konturzeichnungen, die die einzelnen Molekülorbitale darstellen.

Anhand der Konturzeichnungen können die Knotenebenen und die Elektronenverteilung der einzelnen Molekülorbitale verdeutlicht werden. Außerdem stellt das Programm ein UV-Absorptionsspektrum dar, in dem die einzelnen Absorptionswellenlängen mit den dazugehörigen Oszillatorstärken aufgezeichnet sind. Dabei muss erwähnt werden, dass die mit HyperChem™ berechneten Absorptionslinien nur die symmetrieerlaubten Übergänge wiedergeben. Übergänge, die symmetrieverboten, aber durch Schwingung aktiviert sind, erscheinen im Spektrum nicht. Die dimensionslose Oszillatorstärke ($f_{i \rightarrow f}$) zwischen Ausgangs- (i) und Endzustand (f) wird gemäss Gleichung (10) berechnet.

$$f_{i \rightarrow f} = \left(\frac{8\pi^2 m_e}{3e^2 h^2} \right) (E_f - E_i) |d_{fi}|^2 \quad (10)$$

m_e - Elektronenmasse

e - Elementarladung

h - Plancksches Wirkungsquantum

E_f bzw. E_i - Energie des End- bzw. Ausgangszustandes

d_{fi} - Übergangsdipolmoment zwischen Ausgangs- und Endzustand

Aufgrund eines erheblichen Rechenaufwands, der für die Berechnungen für Moleküle samt Lösungsumgebung notwendig wäre, wurden alle Berechnungen im Vakuum durchgeführt. Somit gelten die durch die Energieminimierung erhaltenen Konformationen nicht exakt für solvatisierte Moleküle. Die anhand dieser Berechnungen gewonnenen Ergebnisse erlauben aber dennoch mehrere Schlüsse bezüglich des Absorptions- und des Emissionsverhaltens des Moleküls. Ein großes Dipolmoment in der Gasphase impliziert z.B. eine deutliche Stabilisierung des betrachteten Zustandes im polaren Medium, sodass auch Berechnungen in der Gasphase eine wertvolle Hilfe für die Betrachtung der bevorzugten Relaxationsmechanismen des angeregten Moleküls sowie der Art der emittierenden Spezies sein können. Die Berechnungen, die für den Vakuumzustand gelten, können jedoch nicht direkt auf den flüssigen oder festen Zustand übertragen werden. Das wurde am Beispiel des Torsionswinkels in Biphenyl von B. Tinland gezeigt. Dieser Winkel beträgt im Kristall 0° , in flüssiger Phase 18° - 23° und im Vakuum 42° [49]. Des Weiteren ist auch zu beachten, dass die theoretischen Berechnungen mit Programmen wie HyperChem™ keine hochgenauen Absolutwerte liefern. Vielmehr eignen sie sich zur Untersuchung von Trends und Unterschieden in den Rechenergebnissen bei Variation der Parameter.

4 Experimentelle Verfahren

4.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Tab.1. Verwendete Lösungsmittel und Reinigungsmethoden

Lösungsmittel	Bezugsquelle	Reinigung
Chloroform	Merck	1a
Chloroform-d ₁	Aldrich	-
Chloroform Uvasol	Merck	-
Cyclohexan Uvasol	Merck	-
Dichlormethan	Merck	1a
Diethylether	Merck	3
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	BASF	1b
1,4-Dioxan	Merck	3
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol Uvasol	Merck	-
Petrolether 60 / 70	Merck	2
Pyridin	Merck	-
Toluol	Merck	3
Trifluoressigsäure	Aldrich	-
1) Destillation über Phosphorpentoxid 1a) unter Normaldruck, 1b) im Vakuum 2) Destillation im Vakuum, 3) Destillation über Natrium unter Normaldruck		

Tab.2. Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Bezugsquelle	Reinheit [%]
4-Aminobenzoesäure	Merck	>99
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A)	Fluka	97
1-Butanol	Merck	>99
<i>tert</i> -Butylhydrochinon	Aldrich	97
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Aldrich	99
Essigsäureanhydrid	Merck	98
Magnesiumoxid	Merck	97
2,6-Naphthalindicarbonsäure	Aldrich	95
Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredichlorid	AK-Bestand	k. A.
Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester	Aldrich	>98 ^{a)}
Natriumsulfat	Merck	>99
4-(2-Phenyl-2-propyl)-phenol	Aldrich	99
Polyethylen-2,6-naphthalat	DSM Reserch	-
Salzsäure	Riedel de Haen	-
Schwefelsäure, Konz.	Merck	-
Thionylchlorid	Merck	99
Trimellitsäureanhydrid	Aldrich	97
Zinkoxid	Merck	>99
a) die Substanz wurde durch Sublimation bei 160°C und bei 2 mbar gereinigt		

4.2 Experimentelle Methoden und Geräte

Flüssigchromatographie

Für flüssigchromatographische Trennungen wurde eine Glassäule mit einem Durchmesser von 5 cm verwendet. Als stationäre Phase wurde Kieselgel (0.040-0.063 mm) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Alle Trennungen wurden bei 0.2 bar Überdruck durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden beschichtete Platten der Firma Merck verwendet (Aluminium mit Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm). Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht und durch Ansprühen mit 10% ethanolischer Schwefelsäure.

Kernresonanzspektren

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC-100 FT-NMR Spektrometer bei einer Messfrequenz von 100.13 MHz bzw. an einem Bruker AM-400 FT-NMR Spektrometer bei einer Messfrequenz von 400.13 MHz aufgenommen. ¹³C-NMR- sowie zweidimensionale Spektren wurden an einem Bruker DRX-500 Spektrometer bei einer Messfrequenz von 125.76 MHz (¹³C) aufgenommen. Es wurden Probenröhrchen mit 5 mm Durchmesser verwendet. Als Lösungsmittel diente Chloroform-d₁ mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die Spektren wurden mit Hilfe der Programme „WIN-NMR 6.1“ sowie „2D-WIN-NMR“ der Firma Bruker sowie „Chemsketch 4.0“ und „Specviewer“ der Firma ACDLabs ausgewertet.

DSC-Messungen

DSC-Messungen erfolgten an einem Differentialkalorimeter DSC-4 der Firma Perkin Elmer. Alle Proben wurden bei Abkühl- bzw. Aufheizraten von 20°C/min in Aluminiumpfännchen unter Stickstoff vermessen.

Viskositätsmessungen

Die inhärenten Viskositäten der Polymere wurden mit einem auf 20°C thermostatisierten Ubbelohde-Viskosimeter mit einer 0c Kapillare der Firma Schott bestimmt. Die Durchlaufzeiten wurden mit einem Visko-Boy 2 der Firma Lauda gemessen. Die Konzentration der vermessenen Polymere betrug ca. 2 g/l in einem Gemisch aus Dichlormethan/Trifluoressigsäure (4:1 Vol%).

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der niedermolekularen Verbindungen wurden an einem Büchi 530 der Firma Büchi ermittelt. Schmelzpunkte von über 280°C wurden aus DSC-Messungen bestimmt.

Polarisationsmikroskopie

Zur optischen Untersuchung wurde ein Mikroskop BH-2 der Firma Olympus mit gekreuzten Polarisatoren verwendet. Die Proben wurden auf einem Heiztisch THM 600 der Firma Linkham zwischen zwei Deckgläschen untersucht.

UV-Absorptionsspektren

Die UV-Absorptionsspektren wurden an einem Biochrom 4060 Spektrophotometer der Firma Pharmacia in Quarzglasküvetten von 10 mm Schichtdicke mit einer Scanrate von 1 nm/s

aufgenommen. Die Spektren wurden gegen reines Lösungsmittel gemessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Bereich von 200 nm bis 900 nm durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mittels Microsoft Excel.

Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren wurden an einem Spektralfluorimeter SPF-500 der Firma Aminco Bowman gemessen. Als Referenz zur Korrektur der Fluoreszenzanregungsspektren diente eine Rhodamin-B-Lösung der Konzentration von 3 g/l in Ethylenglykol. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von 30 nm/min. Die zu untersuchenden Lösungen befanden sich in quadratischen Quarzglasvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm oder in Dreieckquarzglasvetten. Die Datenauswertung erfolgte mittels Microsoft Excel.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit der Puls-Methode durchgeführt. Sie ermöglicht die Untersuchung des Abklingverhaltens von Fluorophoren. Hierbei wird die zu untersuchende Probe durch einen kurzen Lichtblitz angeregt und das Abklingen der Fluoreszenzintensität beobachtet. Gemessen wird dabei das Zeitintervall zwischen dem Anregungslichtblitz und der Ankunft des von der Probe emittierten Photons auf dem Detektor (Photomultiplier). Das Zeitintervall wurde mit einem TAC (Time to Amplitude Converter) 2043 der Firma Caberra bestimmt. Der TAC wurde so eingestellt, dass zwischen Start- und Stop-Signal maximal 50 bzw. 200 ns lagen. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten betrug 49 bzw. 196 ps. Anregung und Datenspeicherung wurden so lange wiederholt, bis die gewünschte Genauigkeit der Abklingkurve erreicht war. Um eine Auswertung mit einer guten Statistik zu erhalten, weisen die aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven mindestens 6000 Ereignisse im Maximum der Intensität auf. Je nach Konzentration und Quantenausbeute der Probe betrug die Messzeit zwischen 0.2 und 10 Stunden. Aus dem Abklingverhalten lässt sich die Fluoreszenzlebenszeit der Fluorophore durch Anpassung der gemessenen Kurven mit Exponentialfunktionen bestimmen.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden an der Messstrecke VISUV (Visible and UV) des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB am Deutschen Elektronensynchrotron DESY durchgeführt. Der Positronen-Speicherring DORIS III liefert einen Puls der Halbwertsbreite 150 ps je nach Betriebsmodus mit der Wiederholungsfrequenz von 2 bzw. 5 MHz. Die Anregungswellenlänge des Primärstrahls wurde mit einem Strichgittermonochromator H.10 oder H225 der Firma Jobin Ivon eingestellt. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem H320 Strichgittermonochromator der Firma Jobin Ivon analysiert. Teilweise wurden zusätzlich zu den Monochromatoren Bandpassfilter der Firma Melles Griot verwendet um die Weißlichtanteile des Anregungslichtes vollständig zu eliminieren. Für die Photonendetektion (single photon counting detection) wurde ein R3809U-50 microchannel plate Photomultiplier der Firma Hamamatsu eingesetzt. Die Proben befanden sich in Quarzvetten unterschiedlicher Ausführung in einem auf 15°C bzw. 25°C temperierten Probenhalter. Die Streulichtpulse wurden mit einer Milch in Wasser-Suspension aufgenommen. Das Experiment wurde rechnergestützt gesteuert. Der Rechner war mit einem Mehrkanalanalysator (auf 1024 Kanäle eingestellt) zur Datenerfassung sowie einer IEEE-488 Karte zur Steuerung der Monochromatoren ausgestattet.

Datenauswertung der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen

Die Auswertung der Messdaten [50] erfolgte interaktiv mit einem internen, unter IDL (Interactive Data Language) geschriebenen Programm. Die Benutzeroberfläche erlaubte die Einstellung des Anpassungsintervalls, das Abziehen von Untergrundrauschen, die

Anfangsschätzung der Anpassungsparameter sowie eine schnelle Begutachtung der berechneten Anpassungskurven im Hinblick auf deren Güte. Die Güte wurde über die gewichteten Residuen $r(t)$, deren Autokorrelation sowie die berechneten Vertrauensparameter wie z.B. das reduzierte χ^2 , das mittlere Residuum r_m und die Standardabweichung der Residuen σ_r beurteilt. Für eine gute Anpassung der Daten sollte χ^2 zwischen 0.8 und 1.2, r_m um 0.0 und σ_r bei etwa 1.0 liegen.

4.3 Synthese, Charakterisierung und Probenpräparation

Darstellung acetylierter Dihydroxyverbindungen

58.2 g (0.35 mol) *tert*-Butylhydrochinon bzw. 39.9 g (0.35 mol) Bisphenol-A wurden in einem Gemisch aus 0.5 l Toluol und 0.25 l Acetanhydrid suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml Pyridin wurde 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde anschließend auf das halbe Volumen eingengt und 12 Stunden bei -20°C stehen gelassen. Das auskristallisierte Rohprodukt wurde abfiltriert, mehrmals mit einem Petrolether/Toluol(1:1)-Gemisch gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. 1,4-Diacetoxy-3-*tert*-butylbenzol wurde im Ölpumpenvakuum destilliert

Ausbeute 1,4-Diacetoxy-3-*tert*-butylbenzol: 49 g (0.24 mol) 69 %, Schmelzpunkt: 63°C ; Lit.[51]: $63-65^\circ\text{C}$

Ausbeute 2,2-Bis(*p*-acetoxyphenyl)propan: 84 g (0.27 mol) 77 %, Schmelzpunkt: 80°C ; Lit.[52]: $79.5-81.5^\circ\text{C}$

Darstellung von 2,6-Naphthalindicarbonsäure-bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenylester] (NBPPP)

14.3 g (0.05 mol) 2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid und 21.23 g (0.1 mol) 4-(2-Phenyl-2-propyl)-phenol wurden in 400 ml trockenem Dichlormethan gelöst, und eine Lösung von 7.9 g (0.1 mol) Pyridin in 50 ml trockenem Dichlormethan wurde unter Rühren langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, einmal mit 1 N-Salzsäure und dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Produkt wurde anschließend abfiltriert, abgesaugt und nach mehrmaligen Waschen mit Petrolether bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 18 g (0.04 mol) 80%, Schmelzpunkt: $175-178^\circ\text{C}$

12 g der Substanz wurden anschließend säulenchromatographisch an 450 g Kieselgel gereinigt [LM: PE/ CHCl_3 3:1 (1000 ml), PE/ CHCl_3 2:1 (1000 ml), PE/ CHCl_3 1:1 (2000 ml)]. So wurden 7,1 g Substanz erhalten, die um die Reinheit zu erhöhen erneut an 300 g Kieselgel gereinigt wurden [LM: PE/ CHCl_3 2:1 (3000 ml), CHCl_3 (500 ml)]. Es wurden 4,1 g der reinen Substanz erhalten.

Elementaranalyse	[%]	C	H
$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_4$	ber.	83.42	6.00
(424.45 g/mol)	gef.	83.42	6.02

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3/TMS): δ 1.71 (12H, *s*, 4 x Me), 7.24 (18H, *m*), 8.10 (2H, *d*, $J = 8.0$ Hz), 8.28 (2H, *ddd*, $J = 14.2, 8.6, 1.5$ Hz), 8.81 ppm (2H, *d*, $J = 1.0$ Hz)

Darstellung von *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid

100 g (0.52 mol) Trimellitsäureanhydrid und 71.4 g (0.52 mol) 4-Aminobenzoessäure wurden in einem Liter trockenem *N,N*-Dimethylformamid 2 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 60°C wurden 80 g (0.78 mol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz weitere 4 Stunden bei 120°C gerührt und nach dem erneuten Abkühlen mit 1.5 l Diethylether versetzt, worauf die Dicarbonsäure ausfiel. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, bei 50°C im Vakuum getrocknet, aus Dioxan umkristallisiert und erneut bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 121 g (0.39 mol) 75 %, Schmelzpunkt: 375°C; Lit.[53]: 376°C (DSC)

Darstellung von *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimidchlorid

200 g (0.64 mol) *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid wurden in 600 ml Thionylchlorid suspendiert. Die Mischung wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach etwa 3 h war eine klare Lösung entstanden, die für weitere 5 h unter Rückfluss erhitzt wurde. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand in 100 ml abs. Dichlormethan aufgenommen. Dann wurde die Lösung in 1 l kalten getrockneten Diethylether gegeben. Das ausgefallene Säurechlorid wurde unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit filtriert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 114.5 g (0.33 mol) 51 %, Schmelzpunkt: 172-175°C; Lit.[54]: 175-177°C

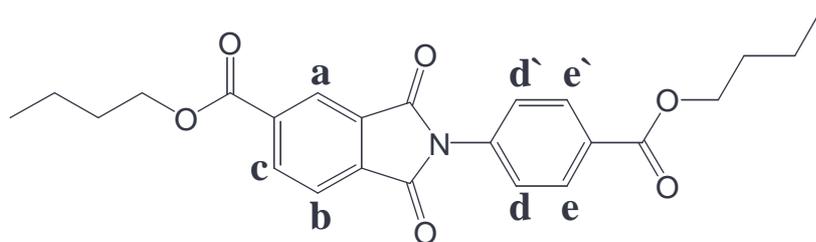
Darstellung von *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimidbutylester (NCTD)

Zu einer Lösung aus 17.4 g (0.05 mol) *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimidchlorid und 7.4 g (0.1 mol) 1-Butanol in 400 ml Dichlormethan wurden 7.9 g (0.1 mol) Pyridin in 50 ml Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, einmal mit 1 N-Salzsäure und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen der Lösung wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 11.75 g (0.03 mol) 56 %, Schmelzpunkt: 141-143°C

7 g der Substanz wurden anschließend säulenchromatographisch an 450 g Kieselgel gereinigt [LM: PE/CHCl₃ 3:1 (1000 ml), PE/CHCl₃ 2:1 (500 ml), PE/CHCl₃ 1:1 (1000 ml)]. So wurden 4,8 g Substanz erhalten, die um die Reinheit zu erhöhen erneut an 300 g Kieselgel gereinigt wurden [LM: PE/CHCl₃ 2:1 (2000 ml), CHCl₃ (500 ml)]. Es wurden 2,8 g der reinen Substanz erhalten.

Elementaranalyse	[%]	C	H	N
C ₂₄ H ₂₅ O ₆ N ₁	ber.	68.07	5.95	3.31
(423.46 g/mol)	gef.	68.15	5.95	3.29



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3/TMS): δ 1.00 (3H, t, $-\text{CH}_3$, $J = 7.7$ Hz), 1.01 (3H, t, $-\text{CH}_3$, $J = 7.7$ Hz), 1.51 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.80 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.37 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 6.6$ Hz), 4.42 (2H, t, $-\text{CH}_2-$

$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 6.6$ Hz), 7.60 (2H, t, H^c , $J = 2.0$ Hz), 7.61 (2H, t, $\text{H}^{c'}$, $J = 2.0$ Hz), 8.05 (1H, d, H^b , $J = 7.7$ Hz), 8.19 (2H, t, H^d , $J = 2.0$ Hz), 8.21 (2H, t, $\text{H}^{d'}$, $J = 2.0$ Hz), 8.51 (1H, dd, H^a , $J = 7.7$, 1.0 Hz), 8.60 ppm (1H, br. s, H^a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3/TMS): δ 13.75 (q, 2 x $-\text{CH}_3$), 19.27 (t, 2 x $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 30.68 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 30.80 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 65.15 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 66.06 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 124.02 (d, C^c), 125.00 (d, C^a), 125.92 (d, $\text{C}^{c'}$), 130.05, 130.50 (d, C^d), 131.83, 134.77, 135.47, 136.00 (d, C^b), 136.71, 164.64 (s, 2x $\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 165.86 (s, COO), 166.00 ppm (s, COO)

Darstellung von *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid-(4-*tert*-butylphenyl)-diester (NCTB)

Zu einer Lösung aus 10.5 g (0.03 mol) *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimiddichlorid und 9 g (0.06 mol) 4-*tert*-Butylphenol in 200 ml Dichlormethan wurden 9.48 g (0.12 mol) Pyridin in 30 ml Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Verdünnung der Lösung mit Dichlormethan wurde einmal mit 0.5 N-Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Einengen der Lösung fiel das Produkt aus. Es wurde abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2 g ($3.5 \cdot 10^{-3}$ mol) 12 %, Schmelzpunkt: 141-143°C

1 g der Substanz wurde anschließend säulenchromatographisch an 150 g Kieselgel gereinigt [LM: PE/ CHCl_3 3:1 (500 ml), PE/ CHCl_3 2:1 (1000 ml), CHCl_3 (500 ml)]. So wurden 600 mg reine Substanz erhalten.

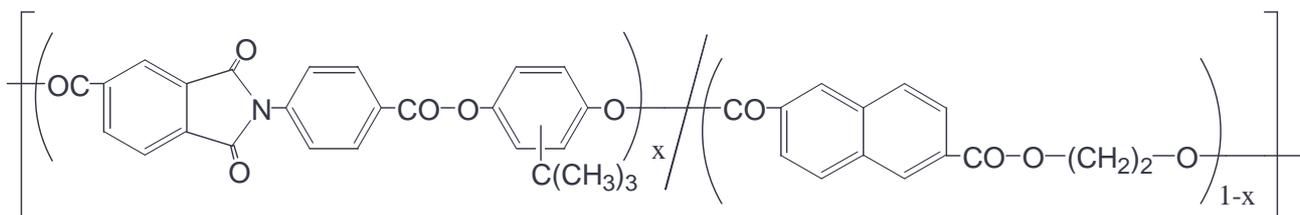
Elementaranalyse	[%]	C	H	N
$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_1$	ber.	75.11	5.78	2.43
(575.65 g/mol)	gef.	72.48	5.64	2.60

$^1\text{H-NMR}$ (100.13 MHz, CDCl_3/TMS): δ 1.38 (18H, s, $-\text{CH}_3$), 7.23 (4H, dd), 7.46 (4H, dd), 7.76 (2H, d), 8.15 (1H, d), 8.38 (2H, d), 8.70 (1H, d), 8.81 ppm (1H, br. s)

Darstellung der Copoly(ester-imide)

Ein Gemisch aus *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid, diacetyliertem *tert*-Butylhydrochinon bzw. Bisphenol-A, Polyethylen-2,6-naphthalat und 30 mg ZnO/MgO (1:1 Gew.-Anteil) pro 20 mmol Comonomer *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid und 2,6-Naphthalindicarbonsäure wurde in einen zylindrischen Glasreaktor (Durchmesser: 3 cm), ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und Gaseinleitungsanschlüssen eingewogen. Die Polykondensation erfolgte unter langsamen Rühren (0.5 U/s) bei 300°C. Die während der Reaktion entstehende Essigsäure wurde mittels eines Stickstoffstroms ausgetragen. Nach 4 Stunden wurde für weitere 2 Stunden im Ölpumpenvakuum weiterkondensiert bis eine zähe Schmelze entstanden war. Das abgekühlte Rohprodukt wurde in

einem Gemisch aus Trifluoressigsäure und Dichlormethan (1:4 Vol.-%) gelöst und in 500 ml Methanol ausgefällt. Anschließend wurde das Produkt bei 140°C im Vakuum getrocknet.

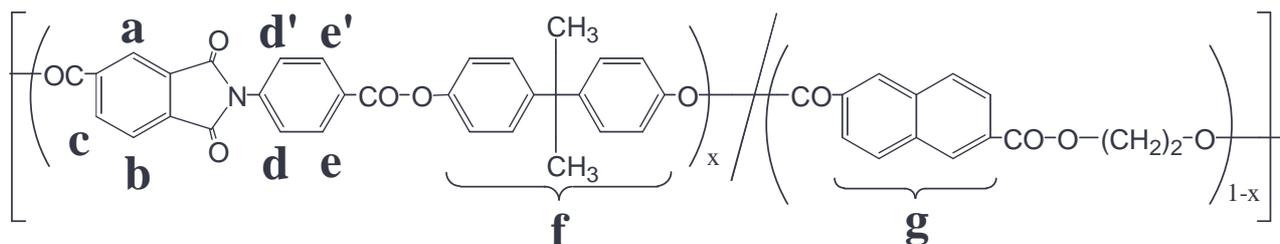


Polymer	Mol-% PEN	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g]	Summenformel (Formelgewicht)	Elementaranalyse (%)			
						C	H	N
PEI1	5	87	0.72	$C_{508}H_{371}N_{19}O_{118}$ (8621)	ber.	70.71	4.30	3.09
					gef.	68.08	4.15	3.05
PEI2	10	92	0.50	$C_{248}H_{181}N_9O_{58}$ (4211)	ber.	70.67	4.30	2.99
					gef.	66.72	4.04	2.90
PEI3	20	88	0.80	$C_{118}H_{86}N_4O_{28}$ (2006)	ber.	70.59	4.29	2.79
					gef.	68.26	4.10	2.61

Polymer	1H -NMR (100.13 MHz, $CDCl_3$ /TFA(4:1 Vol%)/TMS)	T_g^a [°C]	T_m^b [°C]	T_i^b [°C]
PEI1	δ 1.42 (885H, s, <i>tert</i> -Butyl-), 4.86 (20H, s, $-CH_2-CH_2-$), 7.24-8.84 ppm (980H, m, arom.)	210	262	> 450
PEI2	δ 1.42 (810H, s, <i>tert</i> -Butyl-), 4.86 (40H, s, $-CH_2-CH_2-$), 7.19-8.93 ppm (960H, m, arom.)	202	260	> 450
PEI3	δ 1.42 (720H, s, <i>tert</i> -Butyl-), 4.86 (80H, s, $-CH_2-CH_2-$), 7.19-8.93 ppm (840H, m, arom.)	193	255	> 450

a) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min

b) Bestimmt mittels optischer Polarisationsmikroskopie bei einer Heizrate von 20°C/min



Polymer	Mol-% PEN	Ausbeute [%]	η_{inh} [dl/g]	Summenformel (Formelgewicht)	Elementaranalyse (%)			
						C	H	N
PEI4	5	89	0.62	C ₆₀₃ H ₄₀₉ N ₁₉ O ₁₁₈ (9799)	ber.	73.84	4.17	2.71
					gef.	72.62	4.01	2.60
PEI5	10	82	0.42	C ₂₉₃ H ₁₉₉ N ₉ O ₅₈ (4769)	ber.	73.73	4.17	2.64
					gef.	72.38	4.19	2.51
PEI6	20	86	0.55	C ₁₃₈ H ₉₄ N ₄ O ₂₈ (2254)	ber.	73.47	4.17	2.28
					gef.	71.72	4.16	1.88

Polymer	¹ H-NMR	T _g ^{a)} [°C]
PEI4	(400.13 MHz, CDCl ₃ /TMS): δ 1.74 (570H, s, -CH ₃), 4.77(20H, s, -CH ₂ -CH ₂ -), 7.17 (380H, m, arom. H ^f), 7.37 (380H, m, arom. H ^f), 7.70 (190H, d, H ^e +H ^{e'}), 8.09 (10H, m, H ^g), 8.14 (95H, d, H ^b), 8.30 (10H, m, H ^g), 8.37 (190H, d, H ^d +H ^{d'}), 8.68 (95H, d, H ^c), 8.79 (95H, br. s, H ^a), 8.85 ppm (10H, br.s, H ^g)	230
PEI5	(100.13 MHz, CDCl ₃ /TMS): δ 1.74 (540H, s, -CH ₃), 4.77 (40H, s, -CH ₂ -CH ₂ -), 7.13-8.83 ppm (1410H, m, arom.)	212
PEI6	(100.13 MHz, CDCl ₃ /TMS): δ 1.74 (480H, s, -CH ₃), 4.77 (80H, s, -CH ₂ -CH ₂ -), 7.13-8.83 ppm (1320H, m, arom.)	210

a) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min

Herstellung der Folien

Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren und für die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der Polymere in der Festphase wurden die Substanzen in Folienform überführt. Dazu wurden sie in einen Aluminiumrahmen mit einer Dicke von 200 μ m gefüllt und zwischen die Backen einer hydraulischen Heizpresse gebracht, die auf die Temperatur von 310°C vorgeheizt wurden. Es wurde eine Aufschmelzzeit von einer Minute im Vakuum gewählt. Anschließend wurde die Presse für 10 Sekunden auf einen Druck von 60 bar zusammengefahren und die entstandene Folie schnell im Eiswasser abgeschreckt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Copoly(ester-imide) bestehend aus *N*-(4-carboxyphenyl)-trimellitimid- und *tert*-Butylhydrochinon-Einheiten können thermotrope flüssigkristalline (LC) Phasen bilden, wohingegen solche aus *N*-(4-carboxyphenyl)-trimellitimid und Bisphenol-A aus sterischen Gründen amorph bleiben. LC-Phasen werden bevorzugt gebildet, wenn bestimmte sterische Faktoren wie Kettensteifheit, lineare Konformation und ein günstiges Durchmesser-Längenverhältnis des Mesogens vorliegen. Sind die sterischen Faktoren für die Bildung der LC-Phase weniger vorteilhaft, kann sie in bestimmten Fällen infolge starker elektronischer Wechselwirkungen dennoch entstehen. Es handelt sich dabei um intermolekulare elektronische Donator-Akzeptor Wechselwirkungen zwischen den temporär coplanaren π -Systemen der Polymerketten, die in der Lage sind, die wenig vorteilhaften sterischen Faktoren überzukompensieren [12,13,55]. Von entscheidender Bedeutung sind dabei in den Copoly(ester-imiden) die π -Akzeptor Eigenschaften des elektronenarmen Imides und die π -Donatoreigenschaften der elektronenreichen aromatischen Ketteneinheiten. Diese Donator-Akzeptor Wechselwirkungen sollen durch Vergleich der flüssigkristallinen und amorphen Copoly(ester-imide) näher charakterisiert werden.

Das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Polymere liefert Auskünfte über die Umgebung der einzelnen chromophoren Gruppen, im Falle der Copoly(ester-imide) über die der einzelnen Aromaten. Aufgrund dessen, dass die Polymerkette aus unterschiedlichen monomeren Einheiten besteht, die jede für sich ein anderes Absorptions- und Fluoreszenzverhalten aufweist, sind die zu erwartenden Spektren entsprechend komplex. Darüber hinaus handelt es sich bei aromatischen Poly(ester-imiden) um Ketten, die aus Segmenten bestehen, die abwechselnd Elektronendonator- und Akzeptorcharakter aufweisen, so dass man erwarten kann, dass sowohl intramolekulare als auch intermolekulare Wechselwirkungen eine große Rolle beim Absorptions- und Fluoreszenzverhalten spielen [2,56-59]. Um zwischen den beiden Arten der Wechselwirkung unterscheiden zu können und um die Beiträge der einzelnen Kettenfragmente zu den Polymerspektren erkennen zu können, wurden zunächst Modellsubstanzen hergestellt und untersucht, die unterschiedliche Ausschnitte der Polymerkette repräsentieren. Möchte man intermolekulare Wechselwirkungen vermeiden, untersucht man verdünnte Lösungen der Modellsubstanzen. Dagegen ermöglichen Untersuchungen von hochkonzentrierten Lösungen die Charakterisierung von Aggregaten. Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Modellsubstanzen dargestellt werden.

5.1 Spektroskopische Untersuchungen

5.1.1 Verdünnte Lösungen der Diester der 2,6-Naphthalindicarbonsäure

In den synthetisierten Copoly(ester-imiden), die flüssigkristalline Phase bilden, ist die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit mit zwei Ethylengruppen oder zwei Bisphenol-A-Einheiten oder einer Ethylen- und einer Bisphenol-A-Gruppe benachbart. In den amorphen Copoly(ester-imiden) tritt an die Stelle der Bisphenol-A-Einheit die *tert*-Butylhydrochinon-Gruppe. Dementsprechend wurden als Modellsubstanzen Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (DMN) und 2,6-Naphthalindicarbonsäure-bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenylester] (NBPPP) untersucht.

Die Absorptions-, Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren der 10^{-4} -molaren HFIP-Lösungen von DMN und NBPPP sind in Abbildung 3 dargestellt. Anhand von Abbildung 3 lässt sich erkennen, dass das spektroskopische Verhalten von DMN und NBPPP sehr ähnlich ist. Die Anregungsspektren beider Substanzen stimmen mit ihren UV-Spektren gut überein, was zeigt, dass die emittierende Spezies direkt anregbar ist. Die Fluoreszenzspektren verhalten sich gegenüber der langwelligen Bande des Anregungsspektrums wie Bild und Spiegelbild und der 0-0-Übergang

kann deutlich beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass die Molekülgeometrien im Grundzustand und im angeregten Zustand sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Absorptions- und Emissionsbanden weisen eine vibronische Feinstruktur auf, was ein Hinweis darauf ist, dass nur eine schmale Verteilung der vibronischen Zustände in den elektronischen Übergang involviert ist [60]. Der einzige Unterschied in den spektroskopischen Verhalten der beiden Substanzen besteht darin, dass sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsspektren von NBPPP (Spektrum b und d in Abbildung 3) um 5 nm bathochrom gegenüber denen von DMN (Spektrum a und c in Abbildung 3) verschoben sind und ihre Halbwertsbreite größer ist als die von DMN. Das kann damit zusammenhängen, dass die Substitution der Methyl-Gruppen in DMN durch 4-(2-phenyl-2-propyl)phenyl-Gruppen in NBPPP eine Chromophorerweiterung des emittierenden 2,6-Naphthalindicarboxylats verursacht. Nach Berechnungen mit HyperChem™ (Kap. 5.2.3), die für 4-*tert*-Butylphenyl-2,6-naphthalindicarboxylat durchgeführt wurden, welches als Modellsubstanz für NBPPP gewählt wurde, beträgt der Torsionswinkel zwischen der Aromatebene der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen und der Naphthalinebene ca. 50°. Dieser Torsionswinkel ist zwar groß, eine gewisse Konjugation der Teilsysteme 4-*tert*-Butylphenyl und 2,6-Naphthalindicarboxylat bleibt jedoch möglich, insbesondere wenn eine Solvathülle den Torsionswinkel verkleinern kann.

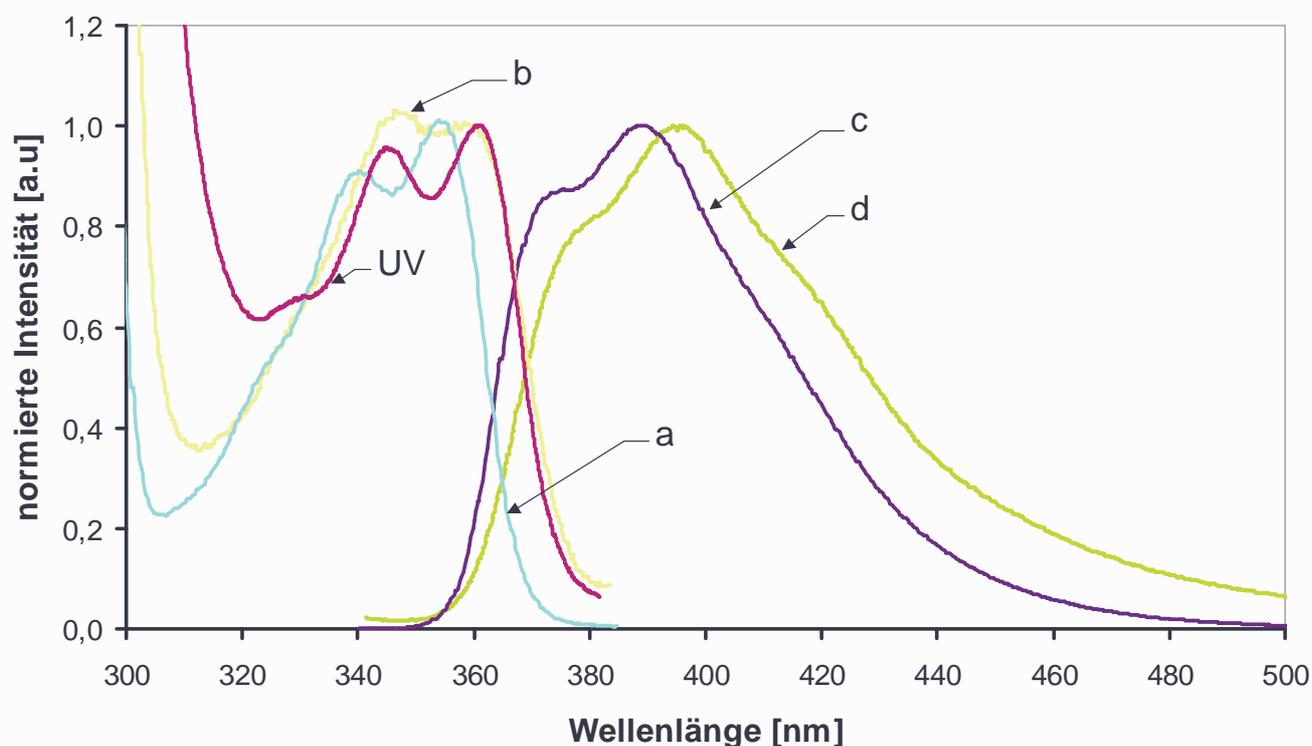


Abbildung 3: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren von 10^{-4} -molaren Lösungen in HFIP: a) und c): DMN; b), d) und UV: NBPPP; a) und b) $\lambda_{em} = 390$ nm; c) und d) $\lambda_{ex} = 330$ nm, alle Spektren sind jeweils auf das Intensitätsmaximum normiert.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der bathochromen Verschiebung und der Verbreiterung der Fluoreszenzbanden von NBPPP wäre eine Überlappung der 2,6-Naphthalindicarboxylat- mit der einer ICT-Emission, die bei DMN nicht stattfindet, und eine Donator-Funktion der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen und Akzeptor-Eigenschaft der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe bedeuten würde (Kap. 5.2.3). Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.3.1) zeigen jedoch eindeutig, dass es sich bei NBPPP um die Emission von nur einer Spezies handelt, was bedeutet, dass die emittierenden Zustände bei DMN und NBPPP gleichartig sind und der ICT-Übergang nicht strahlend erfolgt.

5.1.2 *N*-(4-carboxyphenyl)-trimellitimidibutylester (NCTD)

Zu den in kommerziell genutzten Polyimiden am häufigsten eingesetzten Imidmesogenen gehören die Derivate des *N*-Phenylphthalimids [61-63]. Die in dieser Arbeit untersuchten Copoly(ester-imide) enthalten *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid als mesogene Einheit. Um die Löslichkeit in wenig polaren organischen Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Chloroform zu steigern, wurde *N*-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimid zum Dibutylester modifiziert.

5.1.2.1 *Struktur und Dipolcharakter von NCTD im Grundzustand*

Bei den Betrachtungen der Geometrie des NCTD-Moleküls spielt der Torsions- und der Diederwinkel im Molekül eine zentrale Rolle. Der Torsionswinkel beschreibt die Rotation entlang der N-C-Bindung, also der Bindung zwischen dem Stickstoff und dem aromatischen Kohlenstoff des 4-(Carboxybutyl)phenyl-Substituenten. Durch den Diederwinkel wird die Stickstoffhybridisierung beschrieben. Dabei handelt es sich um den Winkel zwischen der durch das Phthalimid aufgespannten Ebene und der N-C-Bindung.

Die semiempirische AM1 Berechnung ergab, dass das NCTD-Molekül planar gebaut ist (Kap. 5.2.1.1), d.h. dass der Imidstickstoff sp^2 -hybridisiert ist, was bedeutet, dass der Stickstoff mit den an ihm gebundenen drei Kohlenstoffatomen coplanar ist. Die Messungen des molekularen Dipolmomentes am *N*-Phenylphthalimid bestätigen die Planarität des Moleküls [64].

Aufgrund der Planarität ergeben sich viele Möglichkeiten von mesomeren Grenzstrukturen, die gemeinsam mit den induktiven Effekten den Dipolcharakter des Moleküls ausmachen. Beide Effekte sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Ring A erfährt drei $-I$ - und drei $-M$ -Effekte der benachbarten Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen, was bei ihm ein Elektronendefizit bewirkt. Verglichen damit ist Ring B elektronenreich, da der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar in der Lage ist, die $-I$ - und $-M$ -Effekte der benachbarten Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen teilweise zu kompensieren. Somit ergibt sich ein Polarisationsunterschied in der Form $A^{\delta+}B^{\delta-}$ [10].

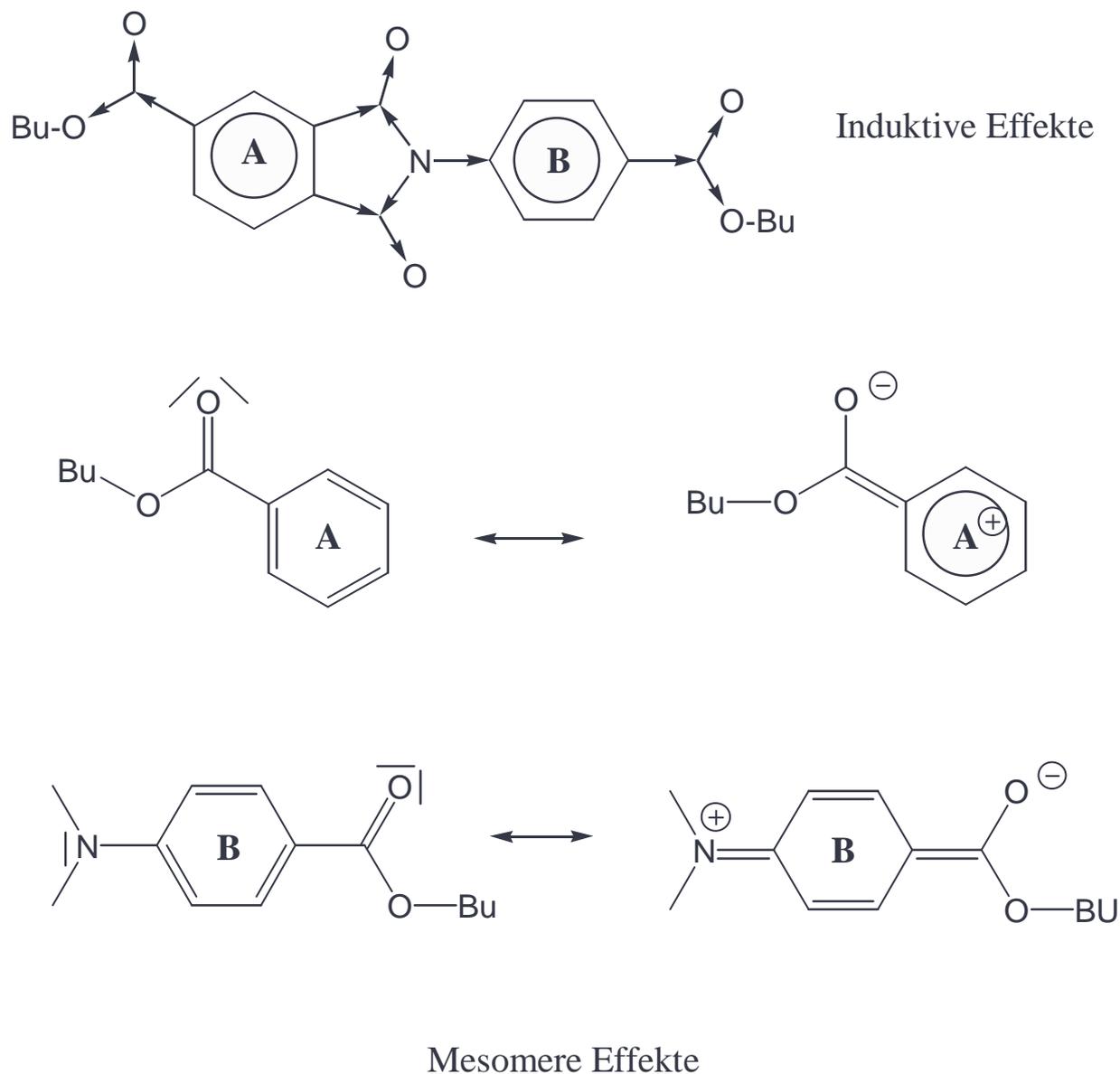


Abbildung 4: Induktive und Mesomerieeffekte in NCTD.

Aufgrund der Planarität und des Dipolcharakters des Moleküls ist die intermolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkung im Grundzustand möglich, was anhand der UV-Absorptions- und der Fluoreszenz-Untersuchungen bestätigt wird (Kap. 5.1.2.3 und 5.1.2.4).

5.1.2.2 UV-Spektroskopische Untersuchungen von verdünnten NCTD-Lösungen

Das UV-Spektrum der 10^{-4} -molaren Lösung von NCTD in HFIP ist in Abbildung 5 dargestellt. Die zusätzlich in Abbildung 5 dargestellten UV-Spektren der 10^{-4} - bis 10^{-5} -molaren Lösungen von *N*-Phenylphthalimid (PP), *N*-Cyclohexylphthalimid (CP) und *N*-Phenylsuccinimid (PS) in HFIP wurden von M. Hasegawa et al. [10] veröffentlicht und dienen der Interpretation.

N-Phenylsuccinimid absorbiert bis 270 nm und *N*-Cyclohexylphthalimid hat eine Absorptionsbande bei 300 nm. Das UV-Spektrum von *N*-Phenylphthalimid besteht aus den für die Teilsysteme typischen Banden, was bedeutet, dass die Konjugation zwischen der Phthalimid- und der Phenyleneinheit klein ist. Eine Wechselwirkung dieser Teilsysteme würde zusätzliche Banden oder eine Rotverschiebung der Absorptionsgrenze ergeben [10].

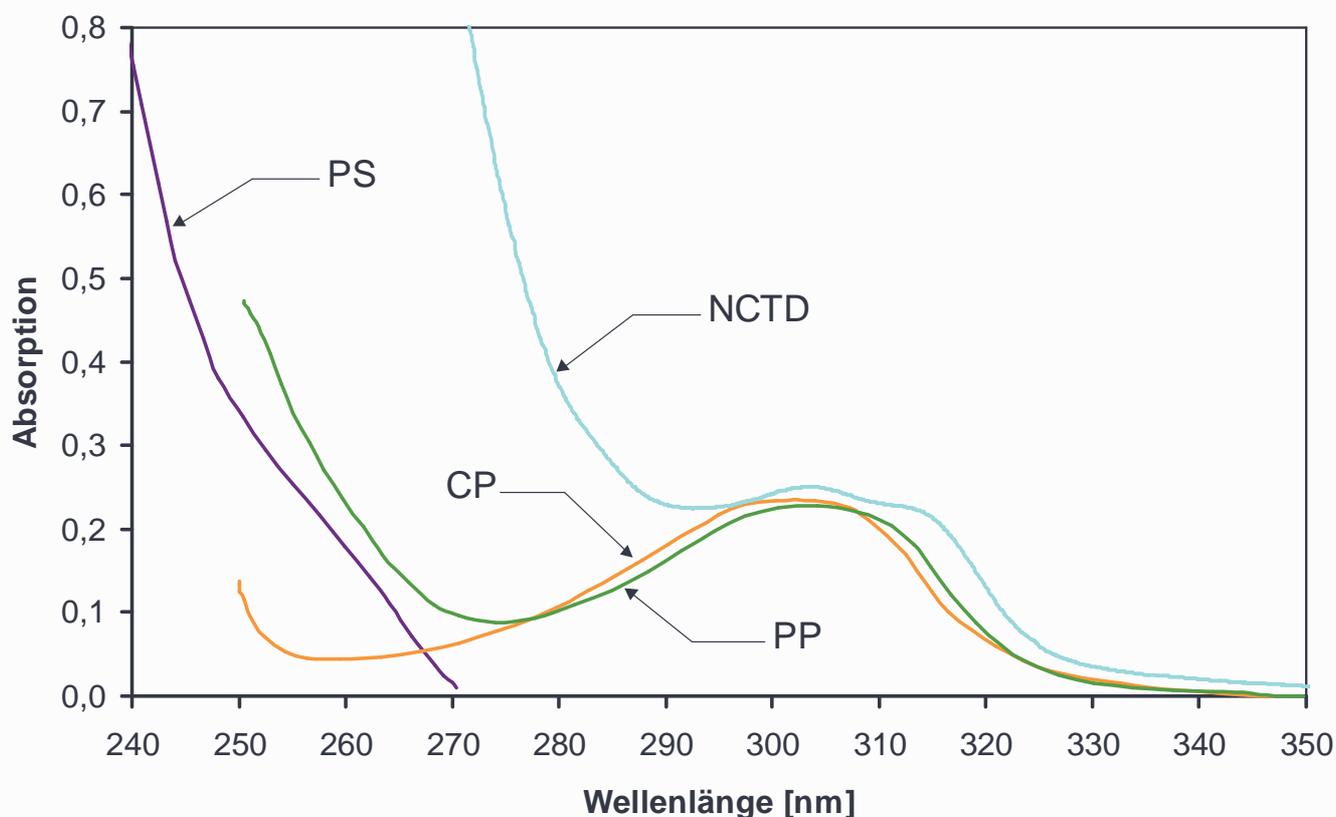


Abbildung 5: UV-Spektren der 10^{-4} -molaren Lösungen in HFIP von *N*-Phenylsuccinimid (PS), *N*-Cyclohexylphthalimid (CP), *N*-Phenylphthalimid (PP) und NCTD.

Ein Vergleich der UV-Spektren der PP- und der NCTD-Lösung zeigt für NCTD eine kleine bathochrome Verschiebung der 300 nm-Bande sowie eine vibronische Feinstruktur derselben. Zusätzlich ist im NCTD-Spektrum im langwelligen Absorptionsbereich eine sehr schwache Absorption in Form eines langwelligen Ausläufers an der 300 nm-Bande zu erkennen. Die intensitätsstarke Absorptionsbande im kurzwelligen Spektralbereich erfährt im Fall von NCTD gegenüber von PP eine starke bathochrome Verschiebung. Diese kann dadurch entstehen, dass durch das Einfügen der Carboxybutyl-Gruppe an den Phenylsubstituenten ein elektronenziehender (Carboxybutyl) und in *para*-Stellung ein elektronenschiebender Substituent (Stickstoff) sich gegenüberstehen. Bei dieser Art von Vergrößerung eines Chromophors ist die bathochrome Bandenverschiebung in der Regel sehr deutlich.

Die Schwingungsstruktur, die bei den UV-Spektren von NCTD sichtbar ist und bei *N*-Phenylphthalimid fehlt, kann dadurch erklärt werden, dass die Torsionsschwingungen des Phenylensubstituenten beim NCTD durch die Carboxybutylgruppe leicht behindert sind [65]. Als Grund für die Einschränkung der Torsionsschwingung kann der erhöhte Doppelbindungscharakter zwischen dem Stickstoff- und dem aromatischen Kohlenstoffatom der Phenylengruppe, der aufgrund des $-M$ -Effektes der Carboxybutylgruppe entsteht, angeführt werden.

Für *N*-Phenylphthalimid und NCTD wurden mit HyperChem™ AM1-Berechnungen im Vakuum durchgeführt, die Molekülstrukturen mit der energetisch günstigsten Konformation ergaben. Die so ermittelte Molekülstruktur von *N*-Phenylphthalimid zeigt gegenüber der von NCTD einen größeren Torsionswinkel und eine kleinere Rotationsbarriere, was die Annahme der leicht behinderten Torsionsschwingung der Phenylengruppe in NCTD bestätigt. Der kleinere Torsionswinkel in NCTD kann auch für die leichte Rotverschiebung der Absorptionsgrenze verantwortlich sein, die aufgrund der besseren Konjugation der Teilsysteme entsteht.

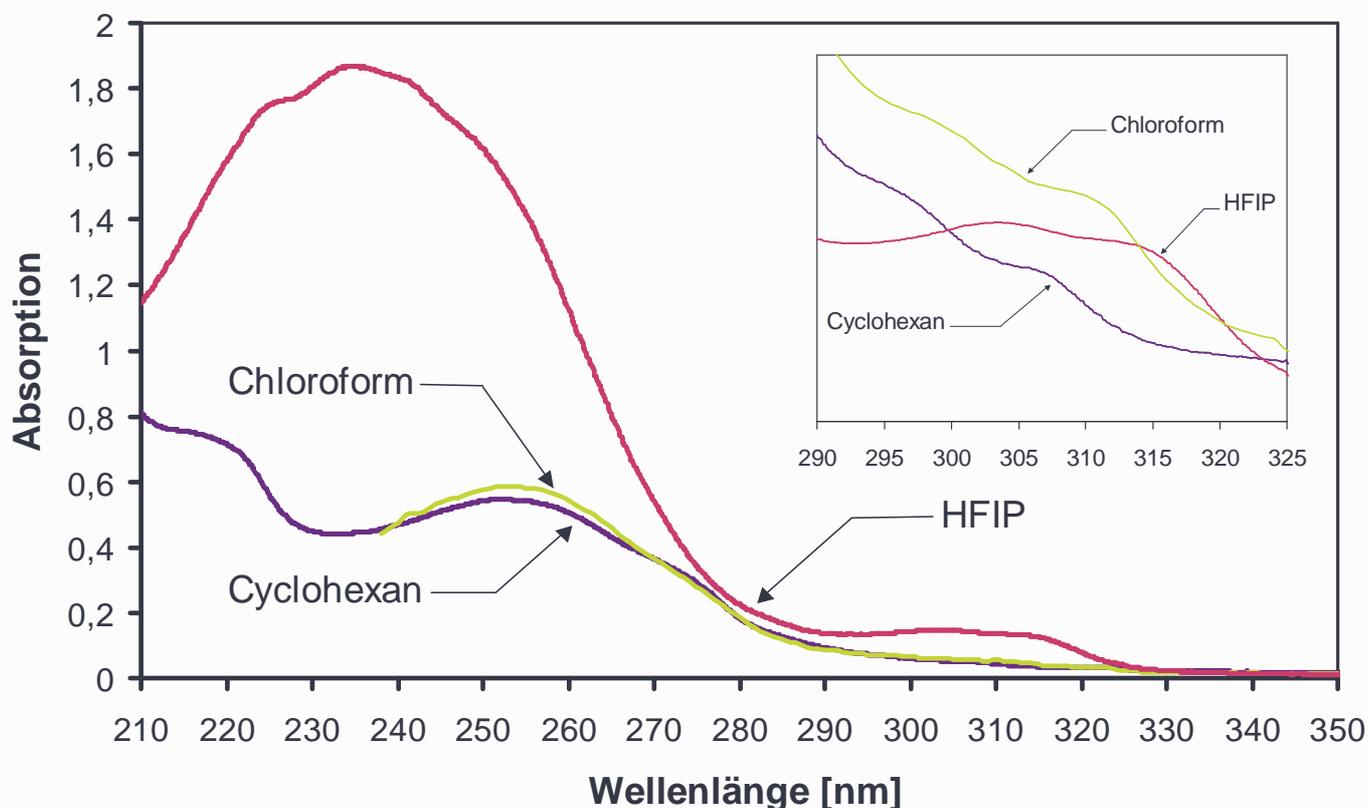


Abbildung 6: UV-Spektren der 10^{-5} -molaren Lösungen von NCTD in Cyclohexan, Chloroform und HFIP, oben rechts: ein vergrößerter Ausschnitt aus den Spektren zur Verdeutlichung der vibronischen Feinstruktur.

Abbildung 6 zeigt die UV-Spektren von NCTD, die anhand von 10^{-5} -molaren Lösungen in Cyclohexan, Chloroform und HFIP gemessen wurden. Bei der Absorptionsbande um 310 nm tritt in allen verwendeten Lösungsmitteln eine vibronische Feinstruktur auf. Die Maxima der Schwingungsbanden haben einen Abstand von jeweils etwa 10 nm zueinander. Mit steigender Lösungsmittelpolarität verschieben sich beide zu größeren Wellenlängen, so dass sich zwischen Cyclohexan und HFIP ein Unterschied von etwa 8 nm ergibt. Diese Absorptionsbande wurde von Coyle et al. bzw. von Gawronski et al. [66,67] der Phthalimid- π - π^* -Absorption zugeordnet. Die schwache Absorption, die in Form eines Ausläufers bei höheren Wellenlängen sichtbar ist, wurde

dagegen der $n\text{-}\pi^*$ -Absorption des Phthalimides zugeordnet [66,67]. Die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 255 nm bzw. 235 nm (in HFIP) kann auf die Anregung des *N*-(4-Carboxy)phenyl-Teilsystems zurückgeführt werden [10].

Da sich die beiden Absorptionsbanden mit den Maxima bei 255 nm bzw. bei 235 nm (in HFIP) und bei 310 nm mit Veränderung der Lösungsmittelpolarität gegenläufig verschieben, muss es sich bei ihnen um zwei unterschiedliche Absorptionszustände handeln. Die lösungsmittelabhängige Lage des langwelligen Ausläufers, der sich an der 310 nm-Absorptionsbande in den UV-Spektren befindet, lässt sich aufgrund seiner Intensitätsschwäche nicht eindeutig beurteilen. Anhand der Fluoreszenzanregungsspektren kann aber mit steigender Lösungsmittelpolarität seine deutlich bathochrome Verschiebung beobachtet werden, so dass in HFIP zwischen 370 nm und 410 nm eine breite Anregungsbande zu erkennen ist (Abbildung 9). Diese bathochrome Verschiebung ist sehr groß, vor allem wenn berücksichtigt wird, dass eine Rotverschiebung besonders bei polaren Molekülen mit steigendem Brechungsindex ansteigt und HFIP den kleinsten Brechungsindex (siehe Tab. 3) der verwendeten Lösungsmittel besitzt [65]. Die hohe Empfindlichkeit der Bandenlage auf die Lösungsmittelpolarität und die breite Bandenform sind typisch für ICT-Übergänge (Kap. 3.1.5). Da es sich bei einem ICT-Übergang um einen sehr polaren angeregten Zustand handelt, ist die bathochrome Verschiebung seiner Absorptionsbande mit steigender Lösungsmittelpolarität ausgeprägter als die der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande bei 310 nm. Daraus resultiert, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität der energetische Abstand zwischen $\pi\text{-}\pi^*$ - und $n\text{-}\pi^*$ -Zustand, der gleichzeitig dem ICT-Übergang zugeordnet werden kann, wächst. Die breite Bandenform des ICT-Überganges kann dadurch erklärt werden, dass die Absorption bei unterschiedlichen Torsionswinkel erfolgen kann, die im Grundzustand bei Raumtemperatur energetisch zugänglich sind, wie durch die theoretischen Berechnungen gezeigt wurde (Kap. 5.2.1.1).

Tab.3. Lösungsmittelkonstanten

Lösungsmittel	Cyclohexan	Chloroform	HFIP
Brechungsindex n_D (Temperatur)	1.426 (293 K)	1.446 (293 K)	1,275 (298 K)
Viskosität η [mPa s] bei 293 K	0.98	0.58	1.65
Dielektrische Konstante ϵ bei 293 K	2.023	4.806	16.70

Die Intensitätsschwäche des ICT-Überganges lässt sich mit den Symmetrien der an dem Übergang beteiligten Orbitale erklären. Bei diesem Übergang handelt es sich um einen Elektronentransfer zwischen Orbitalen, die überwiegend auf unterschiedlichen Subsystemen des Moleküls lokalisiert sind. Das HOMO und LUMO des NCTD-Moleküls sind in Abbildung 7 dargestellt. Für *N,N'*-Diphenylpyromellitimid wurde anhand von Berechnungen mit der CNDO/S3-Methode [68] und für *N*-(3-Ethylphenyl)phthalimid anhand von Berechnungen mit der AM1-Methode [3,69] eine analoge Verteilung der Elektronendichten des HOMO- und des LUMO-Orbitals festgestellt. Das Übergangsdipolmoment ist folglich bei einem ICT-Übergang im NCTD-Molekül sehr klein, da er überlappungsverboten ist. Aufgrund dessen, dass der ICT-Übergang intensitätsschwach und von anderen Übergängen nicht aufgelöst auftritt, lassen sich keine eindeutigen Aussagen bezüglich seiner relativen Intensität in unterschiedlichen Lösungsmittel machen.

In den UV-Spektren von NCTD ist der Lösungsmiteleinfluss auf die Bandenlage ebenfalls im kürzerwelligen Absorptionsbereich deutlich zu erkennen. Die UV-Spektren aufgenommen in Chloroform und in Cyclohexan zeigen hierbei trotz der Differenz in ihren Polaritäten keinen Unterschied zueinander. Dagegen beobachtet man im Spektrum von NCTD in HFIP eine

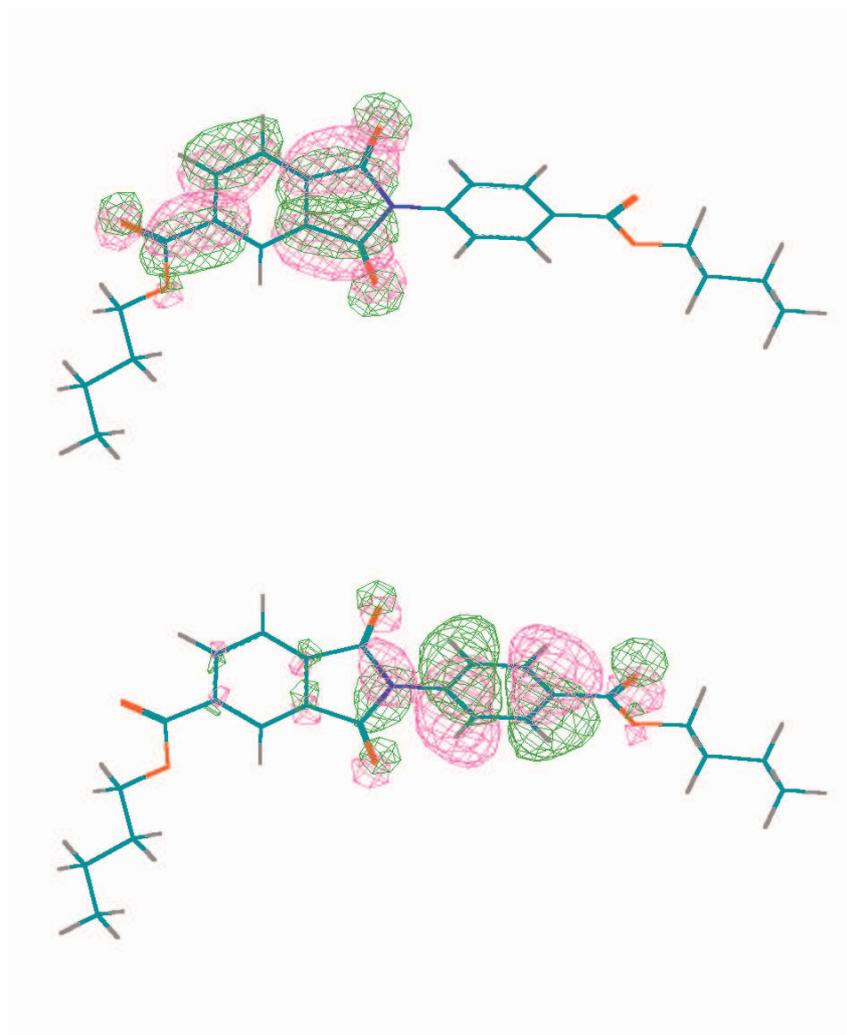


Abbildung 7: HOMO und LUMO von NCTD bei einem Torsionswinkel von 28° und einem Diederwinkel von 180° . Molekülgeometrie optimiert mit der AM1-Methode.

hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande von 255 nm (in Cyclohexan und Chloroform) nach 235 nm. Das kommt dadurch zustande, dass im Grundzustand die freien Elektronenpaare des *N*-(4-Carboxybutyl)phenyl-Teilsystems (des Stickstoffs und der Sauerstoffe der Carboxybutylgruppe) durch das hochpolare, protische Lösungsmittel HFIP gut stabilisiert werden können. Dadurch erfährt der Grundzustand eine Energieerniedrigung und es wird mehr Energie benötigt um das System anzuregen.

5.1.2.3 UV-Spektroskopische Untersuchungen von höherkonzentrierten NCTD- und DMN-Lösungen

Die Absorptionsspektren von NCTD zeigen mit steigender Konzentration sowohl in Chloroform als auch in HFIP die sog. „Schwanzbildung“ [56]. Es handelt sich hierbei um die bathochrome Verschiebung der Absorptionsgrenze mit steigender Konzentration, die bei Untersuchungen von ähnlichen Molekülen ein Hinweis für intramolekulare CT-Übergänge war [56]. In Abbildung 8 sind die UV-Absorptionsspektren von unterschiedlich konzentrierten NCTD-Lösungen in HFIP dargestellt. Das Absorptionsverhalten von NCTD in Chloroform ist analog. Zum Vergleich sind in Abbildung 8 ebenfalls UV-Absorptionsspektren von DMN in unterschiedlich konzentrierten Chloroformlösungen dargestellt. Das Absorptionsverhalten von DMN in HFIP ist analog. Im Gegensatz zu den NCTD-Lösungen bleibt die Absorptionsgrenze der DMN-Lösungen unabhängig von der Konzentration annähernd unverändert. Von DMN ist bekannt, dass es keine CT-Komplexe bildet [70], was anhand der Spektren deutlich zu erkennen ist. Eine andere mögliche

Erklärung des Phänomens der „Schwanzbildung“ ist die Bildung von Grundzustandsdimeren. Mit steigender Konzentration werden die mittleren Abstände der gelösten Moleküle kleiner, weshalb auch gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Grundzustandsdimeren steigt. Absorbieren die Grundzustandsdimere bathochrom verschoben relativ zur Monomerabsorption, entsteht durch die Überlagerung der Absorptionsbanden der Monomere und der Grundzustandsdimere eine Verschiebung der Absorptionsgrenze. Bei DMN wurde bei den hier untersuchten Konzentrationen keine Grundzustandsdimerbildung festgestellt.

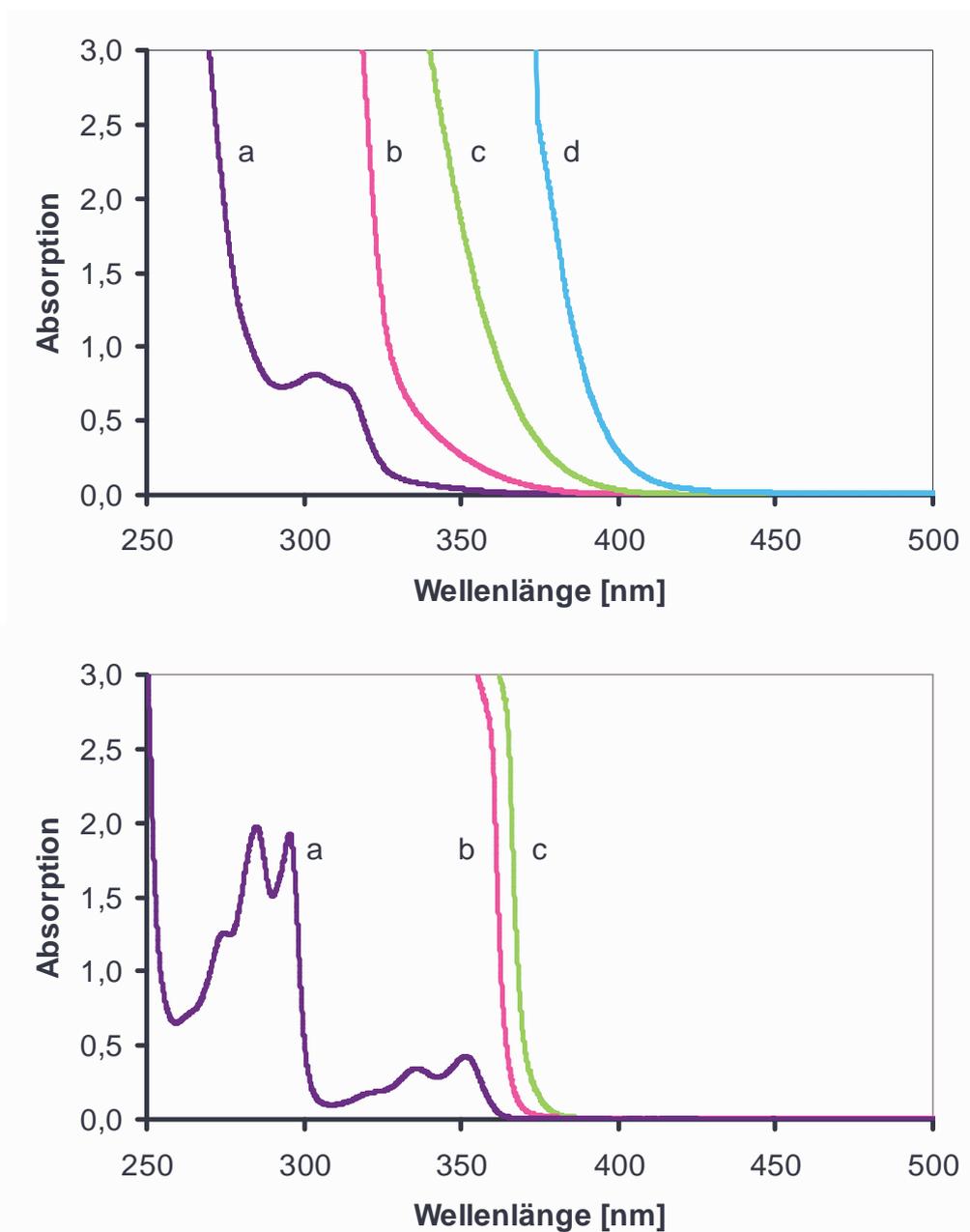


Abbildung 8: UV-Absorptionsspektren von NCTD in HFIP (oben) und DMN in Chloroform (unten) bei unterschiedlichen Konzentrationen: a) 10^{-4} mol/l, b) 10^{-3} mol/l, c) 10^{-2} mol/l d) 10^{-1} mol/l.

5.1.2.4 Fluoreszenzverhalten von NCTD

Das Fluoreszenzverhalten von NCTD wurde in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Chloroform und HFIP untersucht. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist ein ähnliches Absorptions- und Emissionsverhalten von NCTD zu beobachten. In Abbildung 9 sind die UV-Absorptionsspektren sowie die Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren der 10^{-4} -molaren Lösungen von NCTD dargestellt. Die dargestellten Spektren sind jeweils auf das Intensitätsmaximum der Emissions- bzw. der Absorptionsbande der Trimellitimid-Einheit normiert. In allen verwendeten Lösungsmitteln existieren Übereinstimmungen der UV-Absorptions- mit den Fluoreszenz-Anregungsspektren unabhängig von der Emissionswellenlänge. Ebenso besteht das Emissionsspektrum in allen drei Lösungsmitteln unabhängig von den Anregungswellenlängen aus zwei Banden, woraus geschlossen wird, dass es sich immer um zwei analoge emittierende Spezies handelt.

Die erste Emissionsbande, die im kurzwelligen Bereich der Spektren (um 370 nm) zu beobachten ist, ist intensitätsschwach und wird der LE-Emission, d.h. der Emission des Trimellitimid-Teilsystems zugeordnet, das, wie in Kap. 5.1.2.2 gezeigt wurde, innerhalb der Absorptionsbande bei 310 nm angeregt wird. Da die *N*-(4-Carboxybutyl)phenyl-Einheit im Vergleich zu Trimellitimid bei höheren Energien anregbar ist, würde ihre Emission im dem Bereich auftreten, in dem die Trimellitimid-Einheit intensiv absorbiert, daher kann die Emission der *N*-(4-Carboxybutyl)phenyl-Einheit nicht beobachtet werden. Durch einen Anregungsenergie transfer

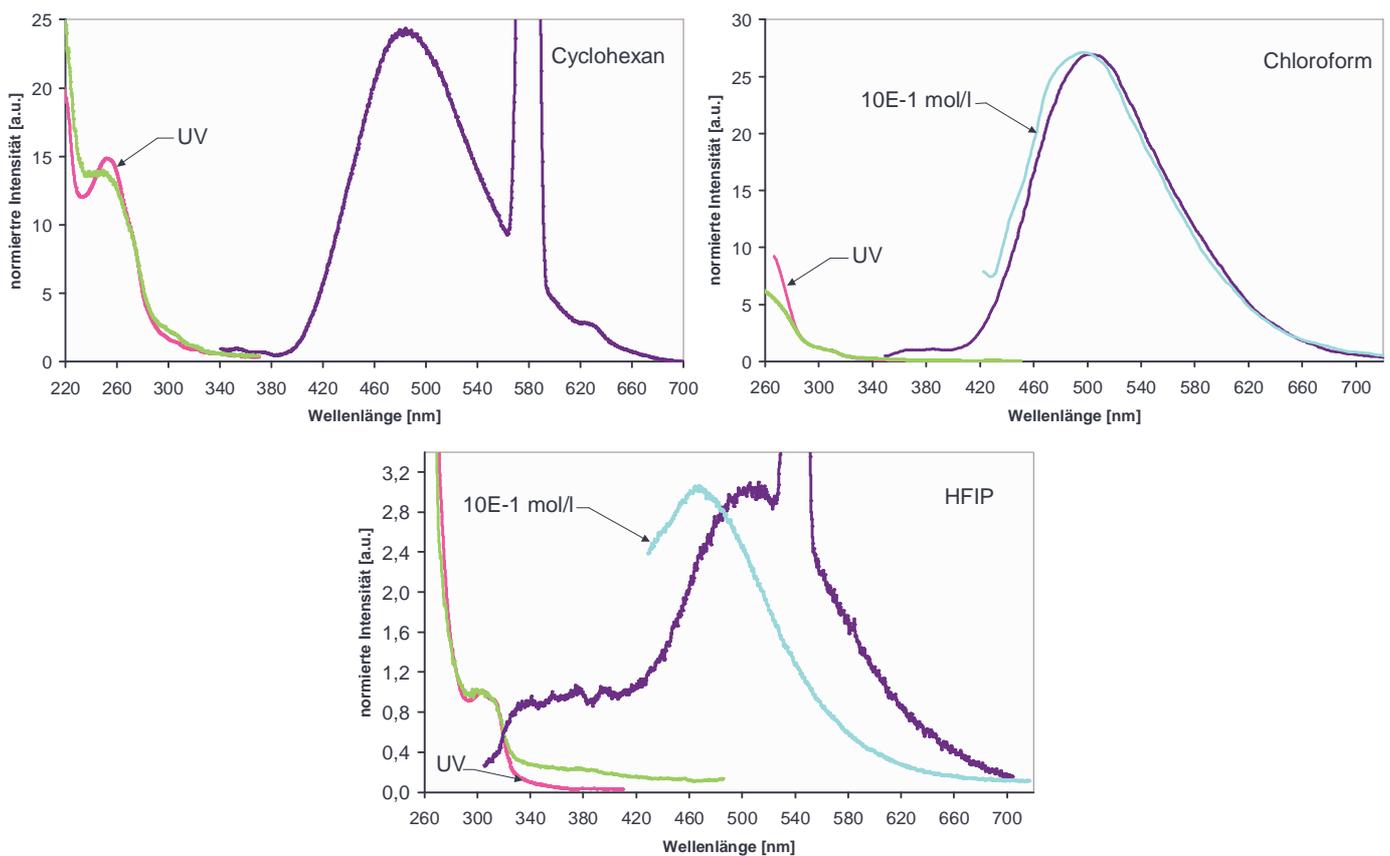


Abbildung 9: UV-Absorptions-, Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren von 10^{-4} -molaren NCTD-Lösungen in HFIP, Cyclohexan und Chloroform. In Cyclohexan: $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm; in Chloroform: $\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm; in HFIP: $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 530$ nm; alle Spektren sind auf das Emissions- bzw. Absorptionsmaximum der Trimellitimid-Einheit normiert; zusätzlich wurden Emissionsspektren von 10^{-1} -molaren NCTD-Lösungen in Chloroform und HFIP bei $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm dargestellt.

nach dem Förster-Mechanismus (Dipol-Dipol-Kopplung) [20] kann aber nach der Anregung der *N*-(4-Carboxybutyl)phenyl-Einheit die Emission der Trimellitimid-Einheit beobachtet werden. Die zweite intensitätsstarke Bande, die im langwelligen Bereich der Emissionsspektren zu finden ist, wird der ICT-Emission zugeordnet. Anhand der in Abbildung 9 dargestellten Anregungsspektren wird deutlich, dass es für die Entstehung des angeregten ICT-Komplexes zwei unterschiedliche Mechanismen geben muss. Der erste Bildungsmechanismus ist die direkte Anregung der emittierenden ICT-Spezies, die im langwelligen Absorptionsbereich erfolgt. Dieser Mechanismus lässt sich besonders deutlich anhand des Anregungsspektrums der HFIP-Lösung erkennen, da hier die direkte ICT-Absorption zwischen 340 nm und 400 nm gegenüber den ICT-Absorptionen in weniger polaren Lösungen weiter rotverschoben ist. In den UV-Spektren wurden die einzelnen Absorptionsbanden der Anregung der Trimellitimid- (bei 310 nm) bzw. der *N*-(4-Carboxybutyl)phenyl-Einheit (bei 255 nm) zugeordnet. Da die UV- und Anregungsspektren im wesentlichen gut übereinstimmen, und die ICT-Emission auch bei Anregung im kurzwelligen Bereich auftritt, kann man schließen, dass die ICT-Emission auch bei der Anregung von nur einer der zwei NCTD-Molekülbausteine neben der LE-Emission auftritt. Daher wird ein zweiter Mechanismus der ICT-Bildung angenommen, bei dem nach Anregung eines einzelnen Molekülteils nach einer Relaxation eine Energieerniedrigung des lokal angeregten Zustandes in den ICT-Zustand stattfindet.

Es kann angenommen werden, dass in dem NCTD-Molekül die 4-Carboxy-anilin-Gruppe als Donator- und die Trimellit-Gruppe als Akzeptoreinheit fungiert. Die Wahrscheinlichkeit einer ICT-Absorption ist bei einer maximalen Überlappung der benachbarten π -Systeme, die an dem Übergang beteiligt sind, am größten und sie ist am kleinsten, wenn die π -Systeme orthogonal zueinander angeordnet sind. Experimentell wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der Intensität der ICT-Absorptionsbande und dem Torsionswinkel (ω) zwischen den π -Systemen, die an dem Übergang beteiligt sind, festgestellt [71]. Es wurde ermittelt, dass die ICT-Bandenintensität zu $\cos^2\omega$ proportional ist [71]. Das spricht dafür, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Donator-Gruppe zugeordnet werden kann, da mit steigendem Torsionswinkel die Wahrscheinlichkeit des ICT-Überganges sinkt, während gleichzeitig das freie Elektronenpaar des Stickstoffs von der 4-(Carboxybutyl)phenyl-Einheit immer deutlicher entkoppelt wird. Bei einem Torsionswinkel von 90° ist die Entkopplung vollständig, jedoch ist bei dieser Konformation ein ICT-Übergang sehr unwahrscheinlich geworden. Eine etwas andere Unterteilung von *N*-(3-ethylphenyl)phthalimid [56] bzw. von *N,N*-Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid-Derivaten [10] wurde von Hasegawa et al. vorgenommen. In diesen Molekülen soll die Phenylen-Gruppe die Donatoreigenschaften besitzen und die Benzimid-Einheit die Akzeptor-Rolle spielen. Damit würde das Stickstoffatom zum Akzeptor-Subsystem gehören. Angesichts dessen, dass sowohl *N*-Methyl-phthalimid [60] als auch *N*-Cyclohexyl-phthalimid [10] eine ICT-Emission zeigen, muss es aber zur Donatoreinheit gerechnet werden. Zwar sind die Emissionen dieser Moleküle nicht so weit bathochrom verschoben wie die von NCTD, was aber darauf zurückzuführen ist, dass die positive Ladung an der aromatischen Donatoreinheit im angeregten Zustand des NCTD gut delokalisiert werden kann, was bei dem aliphatischen Cyclohexyl- bzw. Methyl-Substituenten nicht der Fall ist.

Mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachtet man bei den Fluoreszenzemissionsspektren eine deutliche bathochrome Verschiebung der ICT-Emissionsbande, was als positive Solvatochromie bezeichnet wird. Das Emissionsmaximum befindet sich in Cyclohexan bei 485 nm, in Chloroform bei 505 nm und in HFIP bei 510 nm. Aufgrund dessen, dass es sich bei dem ICT-Komplex um eine sehr polare Spezies handelt, ist der Einfluss der Polarität des Mediums auf die Lage der Fluoreszenzbande zu erwarten. Mit steigender Lösungsmittelpolarität kann der ICT-Komplex besser stabilisiert werden, was eine energetische Absenkung des angeregten Zustandes

bedeutet. Die resultierende Emission erfolgt dann mit steigender Lösungsmittelpolarität bei höheren Wellenlängen.

In den in Abbildung 9 dargestellten Emissionsspektren wird das ICT/LE-Intensitätsverhältnis mit steigender Lösungsmittelpolarität kleiner obwohl eine polare ICT-Spezies im polaren HFIP stärker solvatisiert und damit leichter zu stabilisieren ist. Handelt es sich bei der indirekten ICT-Bildung um einen Prozess, bei dem sich die Molekülgeometrie verändert, könnte die Viskosität des Mediums einen Einfluss auf das ICT/LE-Intensitätsverhältnis haben. In viskoserem Medien wird die Geometrieänderung langsamer erfolgen, so dass die LE-Spezies emittieren kann, bevor sich eine ICT-Spezies gebildet hat. Da aber die Viskosität von Cyclohexan größer ist als die des Chloroforms, kann es sich dabei nicht um die einzige mögliche Erklärung dieses Phänomens handeln. Eine weitere wird im Kapitel 5.2.1.1 angegeben.

In den Spektren, die bei hohen Konzentrationen in Chloroform und HFIP gemessen wurden, ist außer der LE- und der ICT-Emission auch die Emission der Grundzustandsdimere zu beobachten (siehe Abbildung 9). Die Emissionsbande der Grundzustandsdimere ist gegenüber der ICT-Bande sowohl in HFIP als auch in Chloroform hypsochrom verschoben, wobei diese Verschiebung in HFIP deutlich ausgeprägter ist als in Chloroform. Aufgrund der geringen Löslichkeit von NCTD in Cyclohexan wurde die Substanz in diesem Lösungsmittel nur bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l untersucht, bei der noch keine Emission von Grundzustandsdimeren zu beobachten ist.

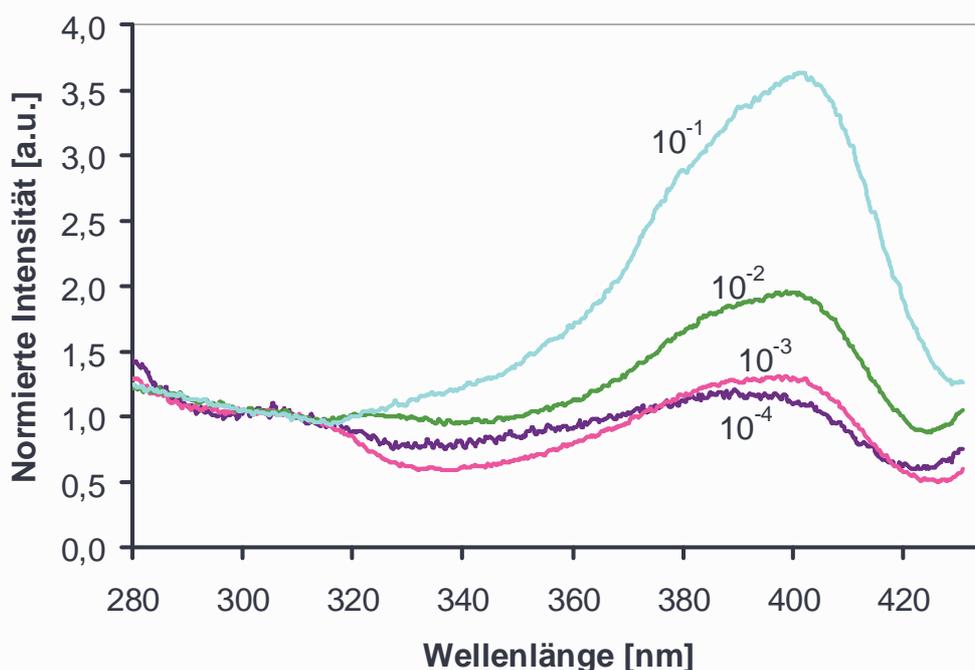


Abbildung 10: Fluoreszenzanregungsspektren von NCTD in HFIP bei $\lambda_{em} = 450$ nm, normiert auf die Absorptionsintensität bei 310 nm. Die Konzentration der jeweiligen Lösung wurde in [mol/l] angegeben.

In Abbildung 10 sind die Anregungsspektren der NCTD-Lösungen in HFIP in Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} mol/l bei $\lambda_{em} = 450$ nm dargestellt. In diesen Spektren kann deutlich eine Anregungsbande der Grundzustandsdimere mit einem Intensitätsmaximum bei 400 nm erkannt werden. Die dargestellten Spektren sind auf die Intensität der 310 nm-Bande normiert, so dass ein direkter Vergleich der Monomer(trimellitimid)- mit der Grundzustandsdimer-Anregungsintensität möglich ist. Es wird deutlich, dass mit steigender Konzentration der Lösung die Anregungsintensität der Grundzustandsdimere relativ zu der des Monomeren steigt.

Um die Anregung der Grundzustandsdimere in Chloroform näher zu charakterisieren, wurden die in Abbildung 11 dargestellten Anregungsspektren bei $\lambda_{em} = 500$ nm gemessen. Es wird deutlich, dass in Chloroform nicht nur die Emission der Grundzustandsdimere mit der des ICT-Zustandes fast vollständig überlappt (Abbildung 9), sondern auch ihre Anregungsbande nicht vollständig getrennt von der des ICT-Zustandes auftritt (Abbildung 11). Anhand von Abbildung 11 kann zwar eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung der Anregungsgrenze mit der steigenden Konzentration beobachtet werden, die Lage des Intensitätsmaximums der Anregungsbande der Grundzustandsdimere lässt sich aber nicht eindeutig erkennen. Ein Anregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 395$ nm, das in einer 10^{-2} -molaren Chloroformlösung von NCTD aufgenommen wurde, ist ebenfalls in Abbildung 11 dargestellt. Es hat ein Intensitätsmaximum bei 330 nm, und es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Spektrum um ein überlagertes Anregungsspektrum des LE-Zustandes und der Grundzustandsdimere handelt, da die Grundzustandsdimer-Emission gegenüber der des ICT-Zustandes um etwa 5 nm hypsochrom verschoben ist und daher bei der Emissionswellenlänge von 395 nm die Intensität der ICT-Emission relativ zu der der Grundzustandsdimere noch sehr klein ist (siehe Abbildung 9). Es wird daraus gefolgert, dass die Anregungsbande der Grundzustandsdimere von NCTD in Chloroform ihr Intensitätsmaximum bei 330 nm hat.

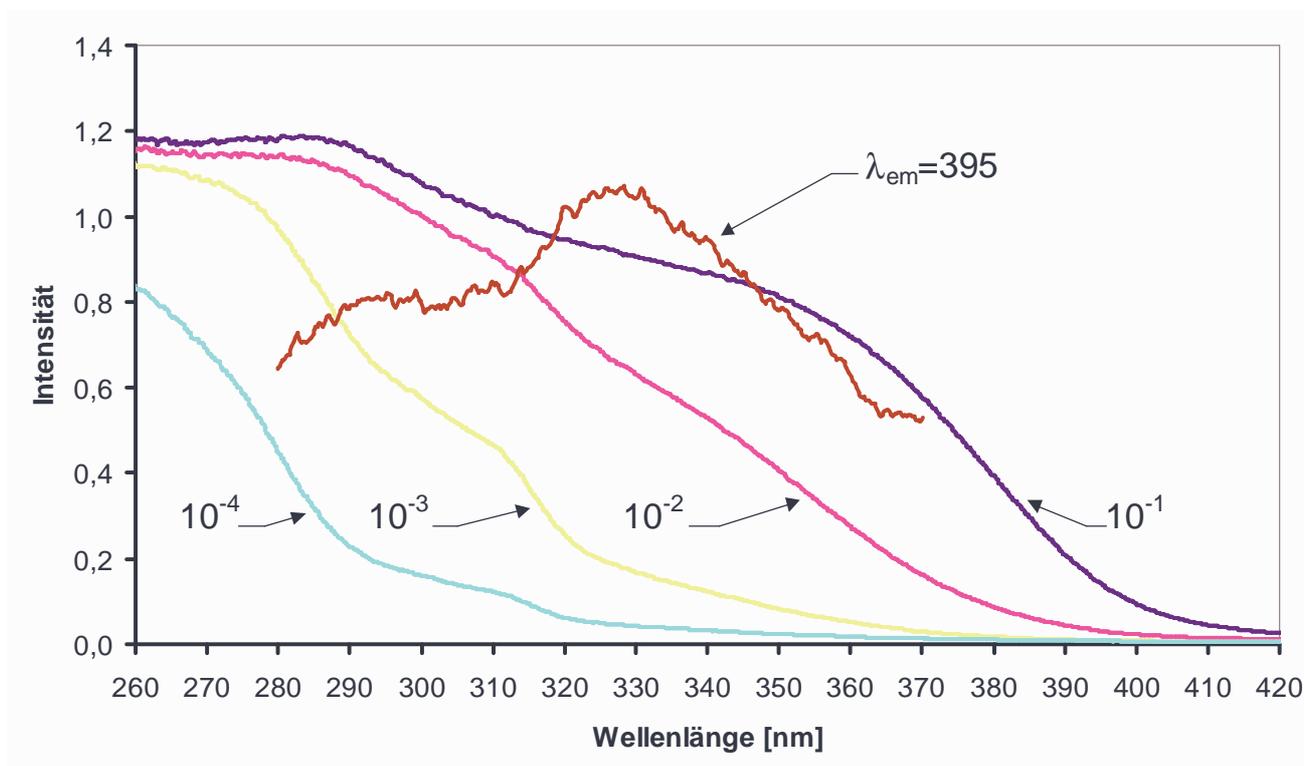


Abbildung 11: Fluoreszenzanregungsspektren von NCTD in Chloroform bei $\lambda_{em} = 500$ nm bei unterschiedlichen Konzentrationen [mol/l]. Das Anregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 395$ nm wurde in einer 10^{-2} -molaren NCTD-Lösung aufgenommen. Seine Intensität ist mit 100 multipliziert.

5.1.3 *N*-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimid-(4-*tert*-butylphenyl)-diester (NCTB)

Das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten von NCTB wurde in Cyclohexan, Chloroform und HFIP untersucht. Da die Substanz in Cyclohexan nur schwer löslich ist, wurde in diesem Fall eine gesättigte Lösung angesetzt, deren Konzentration weniger als 10^{-4} mol/l betrug. Die spektroskopischen Untersuchungen in Chloroform wurden anhand dreier und die in HFIP anhand fünfer unterschiedlich konzentrierter Lösungen durchgeführt. Die Konzentrationen der Chloroformlösungen betragen zwischen 10^{-4} und 10^{-2} mol/l, die der HFIP-Lösungen lagen zwischen 10^{-5} und 10^{-1} mol/l.

5.1.3.1 UV-Absorptionsspektren von NCTB

Die UV-spektroskopischen Verhalten von NCTB und NCTD zeigen eine große Ähnlichkeit. Die NCTB-Spektren, die in HFIP und Chloroform aufgenommen wurden, können wie die NCTD-Spektren in drei Absorptionsbereiche unterteilt werden: eine intensitätsstarke Absorptionsbande bei etwa 260 nm bzw. 235 nm (in HFIP), eine intensitätsschwache bei etwa 310 nm, die eine vibronische Feinstruktur aufweist, und ein langwelliger Ausläufer an der 310 nm-Bande. In Abbildung 12 sind die UV-Absorptionsspektren von NCTD und NCTB am Beispiel der 10^{-5} -molaren HFIP-Lösungen dargestellt. Es ist eine leichte bathochrome Verschiebung der intensitätsstärkeren Absorptionsbande von NCTB relativ zur der von NCTD zu beobachten, die ebenfalls in Cyclohexan und Chloroform auftritt. Die Lage der intensitätsschwächeren Absorptionsbande bleibt nach dem Ersetzen der Butylsubstituenten durch die 4-(*tert*-Butyl)phenyl-Gruppen in allen Lösungsmittel unverändert, die vibronische Feinstruktur dieser Bande wird aber schwächer aufgelöst. Durch die unveränderte Lage der π - π^* -Absorption der Trimellitimid-Einheit

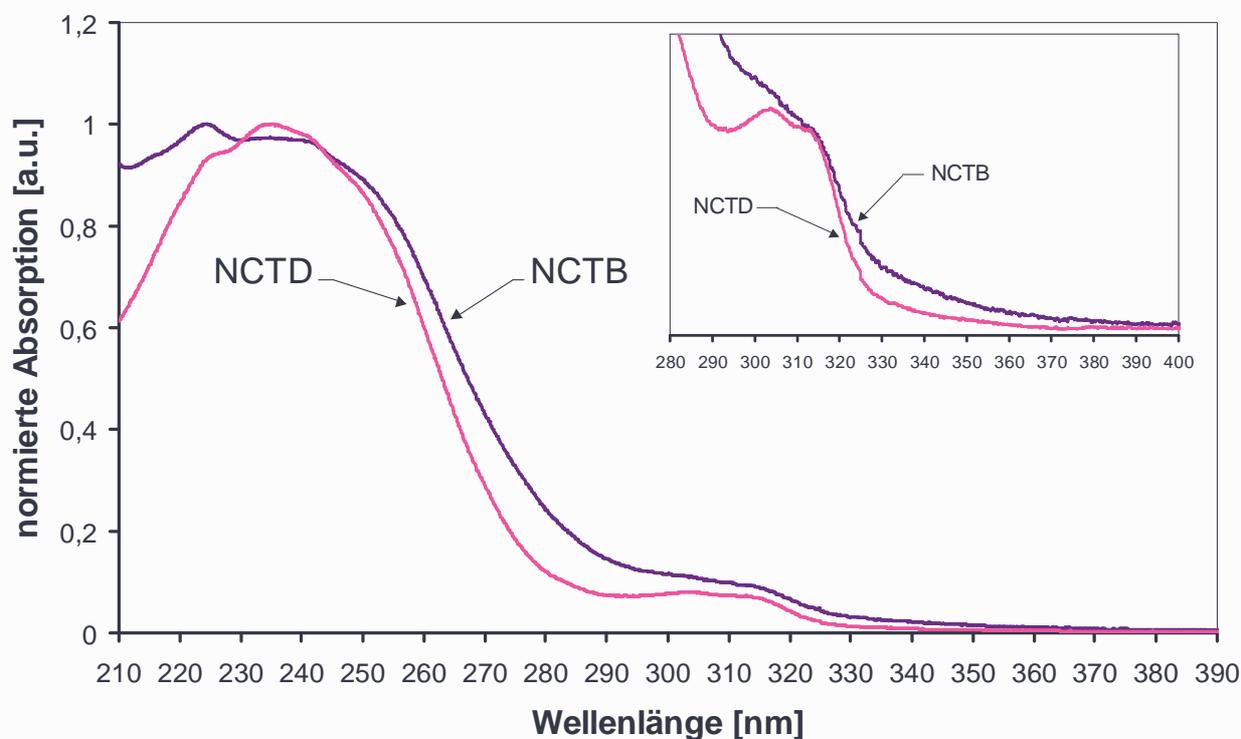


Abbildung 12: Auf das Intensitätsmaximum normierte UV-Absorptionsspektren von 10^{-5} -molaren Lösungen von NCTD und NCTB in HFIP, oben rechts: Ausschnitt aus den beiden UV-Spektren, die zur Verdeutlichung der Intensitätszunahme der Absorption von NCTB im Bereich des Ausläufers an der 310 nm-Bande auf die Intensität der Schwingungsbande bei 315 nm normiert wurden.

und die Rotverschiebung der intensitätsstarken Donatorabsorption um etwa 4 nm können die beiden Absorptionsbanden in Cyclohexan nicht mehr aufgelöst werden, was in dem in Abbildung 13 dargestellten UV-Absorptionsspektrum deutlich wird. Wie in Abbildung 12 dargestellt, lässt sich beim Vergleich der UV-Spektren von NCTB und NCTD in HFIP eine Intensitätssteigerung des langwelligeren Ausläufers an der 310-nm Absorptionsbande von NCTB deutlich erkennen. Diese Intensitätszunahme tritt ebenfalls in den UV-Absorptionsspektren der Chloroformlösungen auf. Die bei NCTD beobachtete Rotverschiebung der Absorptionsgrenze der UV-Absorptionsspektren bei steigenden Konzentrationen in Chloroform und HFIP wurde bei NCTB gleichermaßen beobachtet (siehe Kap. 5.1.2.3).

5.1.3.2 Fluoreszenzverhalten von NCTB

In Abbildung 13 sind die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan dargestellt. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung ebenfalls das UV-Absorptionsspektrum der gleichen Lösung und das Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung in Cyclohexan dargestellt. Die schwache Fluoreszenzintensität der NCTB-Lösung rührt von der geringen Löslichkeit von NCTB in unpolaren Lösungsmittel her.

Anhand von Abbildung 13 kann man erkennen, dass in den Emissionsspektren von NCTD und NCTB bei $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm bzw. 260 nm die Position der ICT-Emissionsbande gut übereinstimmt. Das Intensitätsmaximum liegt in beiden Fällen bei 480 nm, allerdings ist die Halbwertsbreite der ICT-Emissionsbande von NCTB größer als die von NCTD. In den Emissionsspektren von NCTD und NCTB lässt sich darüber hinaus eine intensitätsschwache Fluoreszenzbande bei etwa 350 nm erkennen. Aufgrund der geringen Konzentration von NCTB in Cyclohexan und der überlagerten Raman-Signale des Lösungsmittels ist eine exaktere Bestimmung der Bandenlage der

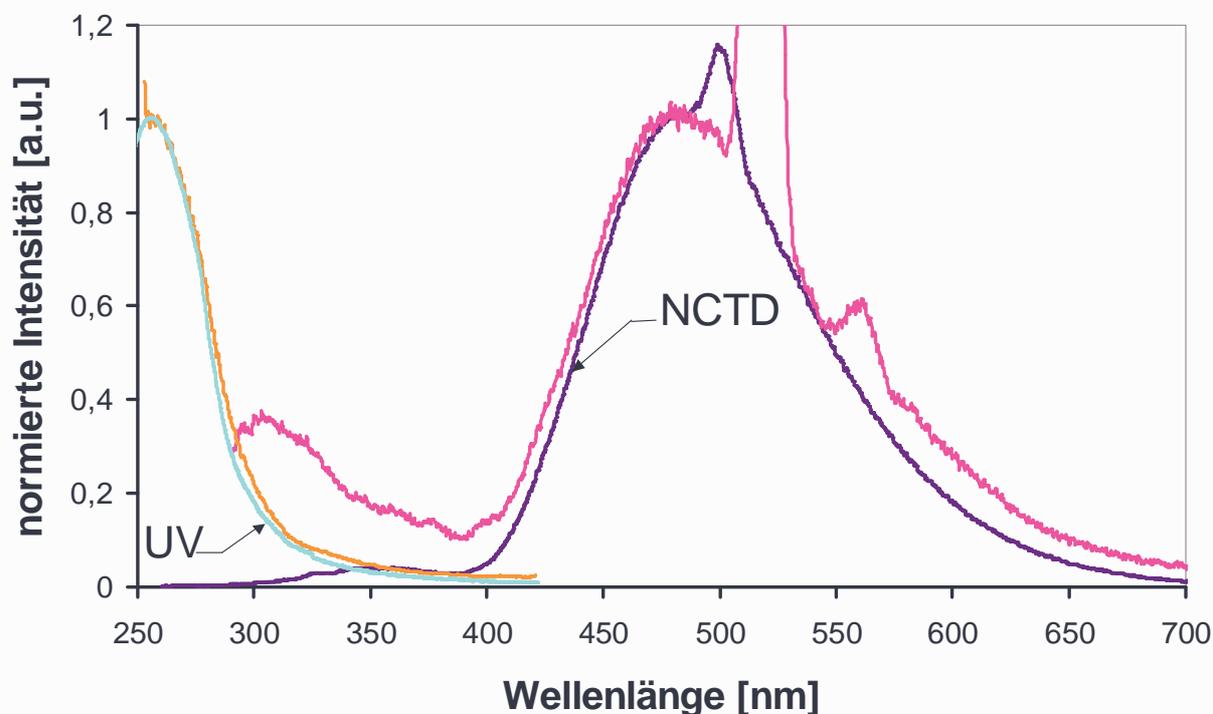


Abbildung 13: Fluoreszenzanregungs- (bei $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm) und Fluoreszenzemissionsspektrum (bei $\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm) einer gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan. Zum Vergleich ist das UV-Spektrum der gleichen Lösung und ein Fluoreszenzemissionsspektrum der 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung in Cyclohexan bei $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm dargestellt. Alle Spektren sind auf das Intensitätsmaximum normiert.

intensitätsschwachen Emission nicht möglich. Das UV-Spektrum ist mit den Anregungsspektren bei $\lambda_{em} = 530$ nm und bei $\lambda_{em} = 490$ nm deckungsgleich. Man kann also feststellen, dass die angeregten ICT-Zustände von NCTD und NCTB sich ähneln und dass sie bei beiden Molekülen auf eine ähnliche Art der Anregung entstehen können. Zu den Unterschieden in der Halbwertsbreite der ICT-Emissionsbanden von NCTB und NCTD, die auf eine zusätzliche emittierende ICT'-Spezies bei NCTB hindeuten, liefern die Ergebnisse der HyperChemTM-Berechnungen (Kap. 5.2.2) und die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen (Kap. 5.3.3) weitere Hinweise.

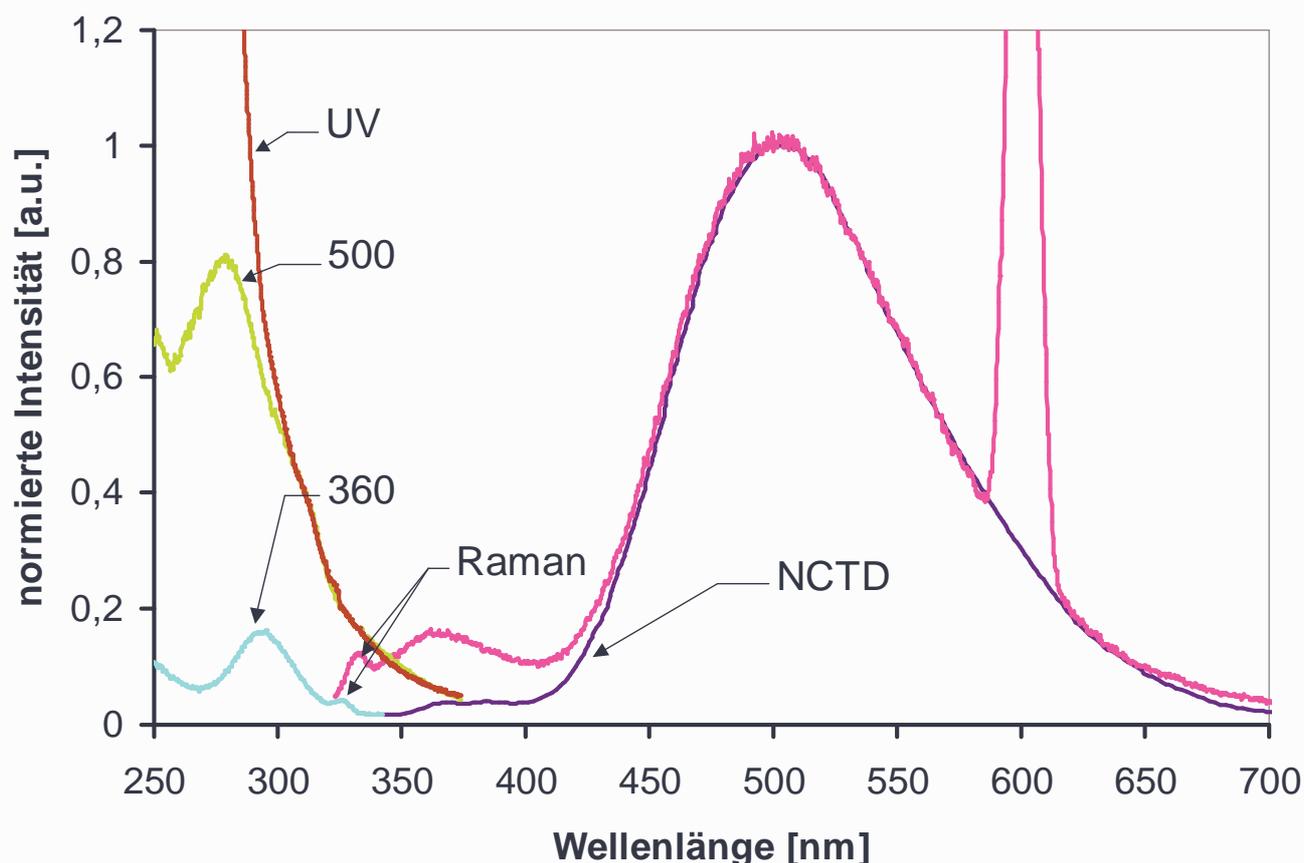


Abbildung 14: Das Fluoreszenzanregungs- ($\lambda_{em} = 360$ bzw. 500 nm) und das Emissionsspektrum ($\lambda_{ex} = 300$ nm) sowie ein UV-Absorptionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in Chloroform. Zum Vergleich ist ein Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform bei $\lambda_{ex} = 295$ nm dargestellt. Normiert wurden: UV und $\lambda_{em} = 500$ nm auf die Intensität bei 310 nm, $\lambda_{em} = 360$ nm und $\lambda_{ex} = 300$ nm auf die ICT₃₇₀-Emissions- und Anregungsintensität, $\lambda_{ex} = 300$ nm und $\lambda_{ex} = 295$ nm (NCTD) auf das Intensitätsmaximum.

In Abbildung 14 sind die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren sowie das UV-Absorptionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in Chloroform dargestellt. Wie man erkennen kann, stimmt das UV-Spektrum mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 500$ nm gut überein. Ein ähnliches Verhalten wurde in den Spektren der NCTD-Lösungen beobachtet (Kap. 5.1.2.4). Deswegen wird auch in diesem Fall angenommen, dass die ICT-Spezies sowohl durch das Anregen einer der Moleküleinheiten als auch durch Direktanregung entsteht.

Im dargestellten Emissionsspektrum bei $\lambda_{ex} = 300$ nm lassen sich eindeutig zwei Banden erkennen: eine intensitätsschwache mit einem Maximum bei 370 nm und eine intensitätsstarke ICT-Bande mit einem Maximum bei 505 nm. Die ICT-Emissionsbanden in den Spektren von NCTD bei $\lambda_{ex} = 295$ nm und NCTB bei $\lambda_{ex} = 300$ nm sind deckungsgleich, was, wie im Falle der Cyclohexan-

Lösung, auf eine identische ICT-Spezies in beiden Molekülen hindeutet. Die Spektren weisen aber einen Unterschied im kurzwelligen Emissionsbereich auf, der bei NCTD der LE-Emission zugeordnet wurde. Die Emission in diesem Bereich ist bei NCTB wesentlich stärker und das Intensitätsmaximum der Bande ist leicht hypsochrom gegenüber dem der LE-Emission von NCTD verschoben. Das zur intensitätsschwachen Emission gehörende Fluoreszenzanregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 360$ nm hat eine Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 295 nm. Es handelt sich hierbei also wahrscheinlich nicht um die Emission der Trimellitimid-Einheit, wie das im Falle der LE-Emission von NCTD angenommen wurde, da die π - π^* -Absorptionsbande der Trimellitimid-Einheit im UV-Spektrum bei etwa 305 nm liegt. Da die Stokes-Verschiebung bei der zusätzlich emittierenden Spezies groß ist, wird angenommen, dass es sich hierbei um einen weiteren emittierenden ICT-Zustand handelt, der bei NCTD nicht vorkommt und der im Folgenden ICT₃₇₀-Zustand genannt wird. Es wird vermutet, dass der ICT₃₇₀-Zustand nur direkt angeregt werden kann. Während der Anregung erfolgt eine Ladungsübertragung zwischen den unmittelbar benachbarten Subsystemen *tert*-Butylphenyl und Trimellitimid. Dabei wirkt *tert*-Butylphenyl als Donator und Trimellitimid als Akzeptor. Die Ergebnisse der Berechnungen mit HyperChem™ (Kap. 5.2.2) bestätigen diese Annahmen.

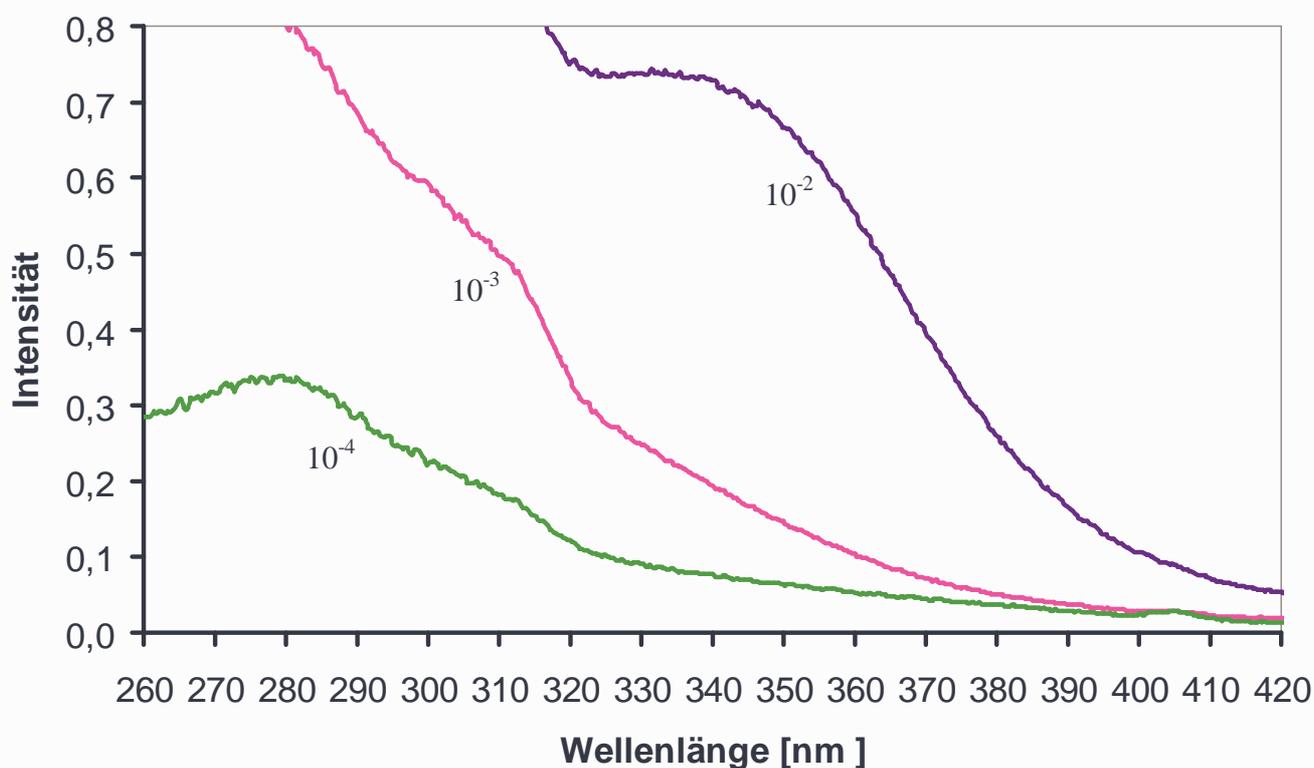


Abbildung 15: Fluoreszenzanregungsspektren von NCTB-Lösungen in Chloroform bei $\lambda_{em} = 460$ nm bei unterschiedlichen Konzentrationen. Die jeweilige Konzentration ist in [mol/l] angegeben.

Einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass es sich bei der ICT₃₇₀-Spezies um eine neue, bei NCTD nicht vorkommende, emittierende Spezies handelt, liefert auch der Vergleich der UV-Absorptionsspektren von NCTD und NCTB (Abbildung 12). Da in den UV-Absorptionsspektren von NCTB unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel eine bathochrome Verschiebung der intensitätsstarken Absorptionsbande bei 260 nm bzw. 235 nm (in HFIP) gegenüber der entsprechenden Absorption von NCTD festgestellt wurde, ist es wahrscheinlich, dass diese

Verschiebung auf eine Überlagerung der Absorption der *N*-(4-Carboxyphenyl)-Einheit und der bei NCTB zusätzlichen Absorption bei 295 nm zurückzuführen ist.

Wie in Abbildung 14 gezeigt wurde, stimmt das Fluoreszenzanregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 500$ nm mit dem UV-Absorptionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in Chloroform überein. In Abbildung 15 sind die Fluoreszenzanregungsspektren von unterschiedlich konzentrierten NCTB-Lösungen in Chloroform bei $\lambda_{em} = 460$ nm dargestellt. Im Anregungsspektrum der 10^{-2} -molaren Lösung kann die deutliche Ausbildung einer Absorptionsbande im Bereich der direkten ICT-Anregung (um 340 nm) festgestellt werden, die die Spektren der weniger konzentrierten Lösungen nicht aufweisen. Es handelt sich um die Anregungsbande der Grundzustandsdimere, was anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen eindeutig belegt werden kann (Kap. 5.3.3). Die Emission der Grundzustandsdimere ist mit der des ICT-Zustandes überlagert und die Emissionsmaxima der beiden Spezies überschneiden sich wahrscheinlich derart, dass in den Fluoreszenzemissionsspektren keine Hinweise auf eine zusätzliche Emission, die den Grundzustandsdimeren zugeordnet werden könnte, festzustellen sind.

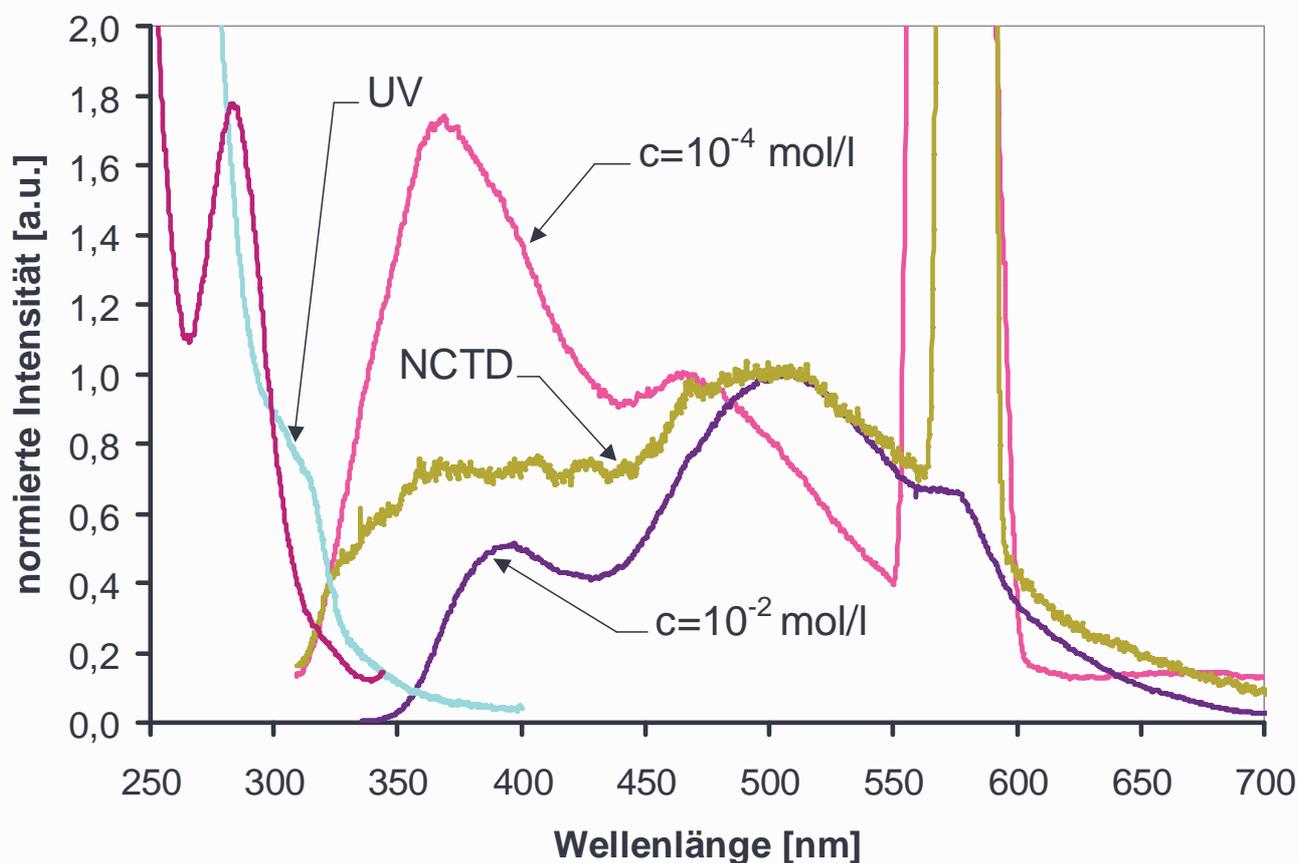


Abbildung 16: Fluoreszenzemissionsspektren einer 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung in HFIP bei $\lambda_{ex} = 290$ nm, sowie von 10^{-2} - und 10^{-4} -molaren NCTB-Lösungen in HFIP bei $\lambda_{ex} = 290$ nm, Fluoreszenzanregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 360$ nm und UV-Absorptionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in HFIP. Normiert wurde folgendermaßen: UV und $\lambda_{em} = 360$ nm auf die Absorptionsintensität bei 310 nm, $\lambda_{em} = 360$ nm und $\lambda_{ex} = 290$ nm ($c = 10^{-4}$ mol/l) sowie $\lambda_{ex} = 290$ nm (NCTD) und $\lambda_{ex} = 290$ nm (NCTB) jeweils auf das Intensitätsmaximum.

In Abbildung 16 ist das UV-Absorptions- und das Fluoreszenzverhalten von NCTB in HFIP dargestellt. Das Fluoreszenzanregungsspektrum der verdünnten ($c = 10^{-4}$ mol/l) Lösung bei $\lambda_{em} = 360$ nm hat ein Intensitätsmaximum bei 285 nm und ist damit hypsochrom um etwa 25 nm gegenüber der π - π^* -Absorption der Trimellitimid-Einheit im UV-Spektrum verschoben. Die Emission der Spezies, die bei 285 nm angeregt wird, hat ihr Intensitätsmaximum bei 370 nm, was in dem in Abbildung 16 dargestellten Emissionsspektrum der 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung bei $\lambda_{ex} = 290$ nm zu erkennen ist. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um die ICT_{370} -Spezies handelt, deren Emission schon bei der NCTB-Lösung in Chloroform beobachtet wurde. Die Anregungsbande dieser ICT_{370} -Spezies verschiebt sich folglich mit steigender Lösungsmittelpolarität hypsochrom um 10 nm, die Lage der Emission bei 370 nm bleibt aber in beiden Lösungsmittel unverändert. Aus den Abbildungen 14 und 16 wird ebenfalls ersichtlich, dass in Chloroform das ICT_{370}/ICT -Emissionsintensitätsverhältnis klein ist, während es in HFIP sehr groß wird.

Die Emission der ICT-Spezies mit einem Intensitätsmaximum bei 510 nm, die in den Fluoreszenzemissionsspektren der NCTD-Lösungen in HFIP zu beobachten ist, scheint im Emissionsspektrum der verdünnten NCTB-Lösung bei $\lambda_{ex} = 290$ nm nicht aufzutreten. Diese Emission ist aber im Spektrum der 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung bei gleicher Anregungswellenlänge ($\lambda_{ex} = 290$ nm) deutlich zu sehen. Vergleicht man das Emissionsspektrum der 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung mit dem der 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung, stellt man fest, dass die Emissionsbande der ICT-Spezies ihre Lage nicht verändert. Es handelt sich wahrscheinlich bei beiden Molekülen um die

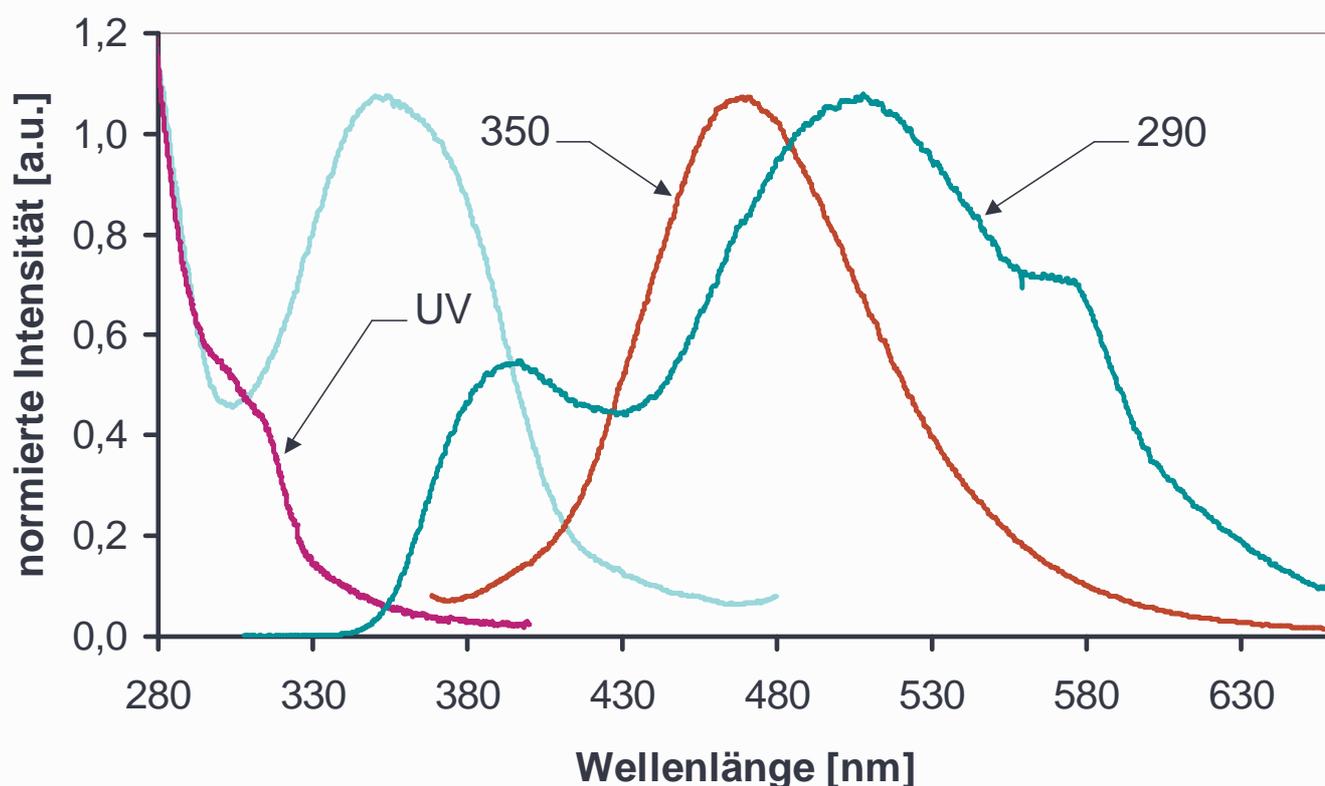


Abbildung 17: Fluoreszenzanregungsspektrum bei $\lambda_{em} = 500$ nm, Fluoreszenzemissionsspektrum bei $\lambda_{ex} = 350$ nm und das UV-Absorptionsspektrum einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in HFIP, sowie das Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung in HFIP bei $\lambda_{ex} = 290$ nm. Normiert wurde folgendermassen: UV und $\lambda_{em} = 500$ nm auf die Intensität bei 290 nm; $\lambda_{em} = 500$ nm, $\lambda_{ex} = 350$ nm und $\lambda_{ex} = 290$ nm auf das Intensitätsmaximum.

gleiche emittierende ICT-Spezies. Wie bei NCTD wird auch bei NCTB angenommen, dass der ICT-Zustand durch Anregung eines der Molekülteile oder durch Direktanregung entstehen kann (Kap. 5.1.2.4).

Im Spektrum in Abbildung 16 wurde ein scheinbares Fehlen der ICT-Emission bei 510 nm in der verdünnten NCTB-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm festgestellt. Das kann mit der sehr schwachen ICT-relativ zu der ICT₃₇₀-Emissionsintensität begründet werden, da bei $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm beide ICT-Spezies angeregt werden. Bei höheren Konzentrationen steigt der Anteil der Grundzustandsdimere in der Lösung, die im gleichen Bereich absorbieren, in dem auch die ICT₃₇₀-Spezies emittiert, was anhand von Abbildung 17 verdeutlicht wird. Die Reabsorption der ICT₃₇₀-Emission steigt also mit steigender Konzentration an und im Emissionsspektrum bei $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm, das aus der überlagerten ICT₃₇₀- und ICT-Emission besteht, kann die intensitätsschwache ICT-Emission deutlicher zum Vorschein kommen.

Die NCTB-Moleküle weisen in HFIP eine sehr starke Tendenz zur Bildung von Grundzustandsdimeren auf. Die Anregung der Grundzustandsdimere ist schon in der 10^{-4} -molaren Lösung möglich, was anhand des in Abbildung 17 dargestellten Fluoreszenzanregungsspektrums bei $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm deutlich wird. Das Intensitätsmaximum der Fluoreszenzanregungsbande der Grundzustandsdimere liegt bei 360 nm, also im Bereich, in dem auch die ICT-Direktanregung stattfindet, d.h. innerhalb des langwelligen Ausläufers in dem UV-Absorptionsspektrum (Abbildung 17). Damit kann die Zunahme der Absorptionsintensität von NCTB im Bereich zwischen 320 nm und 380 nm, die bei dem Vergleich der in Abbildung 12 dargestellten UV-Absorptionsspektren der 10^{-5} -molaren NCTB- und NCTD-Lösung in HFIP festgestellt wurde, erklärt werden. Damit wird deutlich, dass sich die Grundzustandsdimere von NCTB selbst bei sehr geringen Konzentrationen von z.B. 10^{-5} mol/l bilden können. Ihre Anregungsbande ist um 40 nm hypsochrom gegenüber der der Grundzustandsdimere von NCTD in HFIP verschoben (Abbildung 10). Ebenfalls in Abbildung 17 dargestellt ist das Fluoreszenzemissionsspektrum der Grundzustandsdimere bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm mit dem Intensitätsmaximum bei 470 nm, das gegenüber dem der ICT-Emission um 40 nm hypsochrom verschoben ist. Wie in Abbildung 9 dargestellt wurde, emittieren die Grundzustandsdimere von NCTD in HFIP ebenfalls bei 470 nm.

Es wäre theoretisch möglich, dass die Grundzustandsdimere indirekt durch Reabsorption angeregt werden können. Dabei würden sie von der durch den ICT₃₇₀-Zustand emittierten Strahlung angeregt werden können. Überraschenderweise zeigen die Anregungsspektren der Grundzustandsdimere keine Bande bei 285 nm, die der Anregung der ICT₃₇₀-Spezies zugeordnet werden konnte. Möglicherweise tritt der indirekte Weg der Anregung nicht auf, obwohl die Überlappung der Anregungsbande der Grundzustandsdimere und der Emissionsbande des ICT₃₇₀-Zustandes sehr stark ist.

5.1.4 Substanzgemische

Anhand von UV-Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen sollte festgestellt werden, ob DMN- und NCTD-Moleküle in Lösung miteinander wechselwirken. Zu diesem Zweck wurden Chloroformlösungen in unterschiedlichen Molverhältnissen der zu untersuchenden Substanzen angesetzt. Dabei wurde bei den Lösungen, die für UV-Absorptions-Untersuchungen angesetzt wurden, die Konzentration von DMN konstant bei $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l gehalten und die NCTD-Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l variiert. Die sechs so hergestellten Lösungen wurden UV-spektroskopisch untersucht. In keinem der UV-Spektren der Substanzgemische konnte eine Absorptionsbande festgestellt werden, die eindeutig auf eine Absorption von Aggregaten bestehend aus DMN und NCTD hindeuten würde. Vielmehr sind die UV-Spektren der Substanzgemische aus den UV-Spektren der einzelnen Verbindungen zusammengesetzt.

In Abbildung 18 sind zwei Beispiele von UV-Absorptionsspektren der Substanzgemische dargestellt, die anhand von Chloroformlösungen mit unterschiedlicher Konzentration von NCTD aufgenommen wurden (Spektrum a und c). Des Weiteren sind in der Abbildung UV-Absorptionsspektren einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung (Spektrum DMN) und zwei unterschiedlich konzentrierten NCTD-Lösungen, einer 10^{-2} - (Spektrum b) und einer 10^{-1} -molaren (Spektrum d), dargestellt. Enthält das Substanzgemisch $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NCTD (Spektrum a), so kann durch den Vergleich mit Spektrum DMN deutlich die HOMO-LUMO-Absorption von DMN mit ihrer vibronischen Feinstruktur zwischen 330 nm und 360 nm erkannt werden. Darüber hinaus ist in dem Spektrum die π - π^* -Absorptionsbande des Trimellitimidis bei 302 nm zu sehen (siehe Kap. 5.1.2.2), die hier als Schulter bei 310 nm zu erkennen ist. In einem UV-Absorptionsspektrum einer Lösung des Substanzgemisches mit einer kleineren NCTD-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l (nicht dargestellt) ist diese Schulter weniger deutlich ausgeprägt. Sinkt die NCTD-Konzentration auf $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, so verschwindet diese ganz und das UV-Spektrum des Substanzgemisches ist von dem einer reinen DMN-Lösung nicht mehr zu unterscheiden.

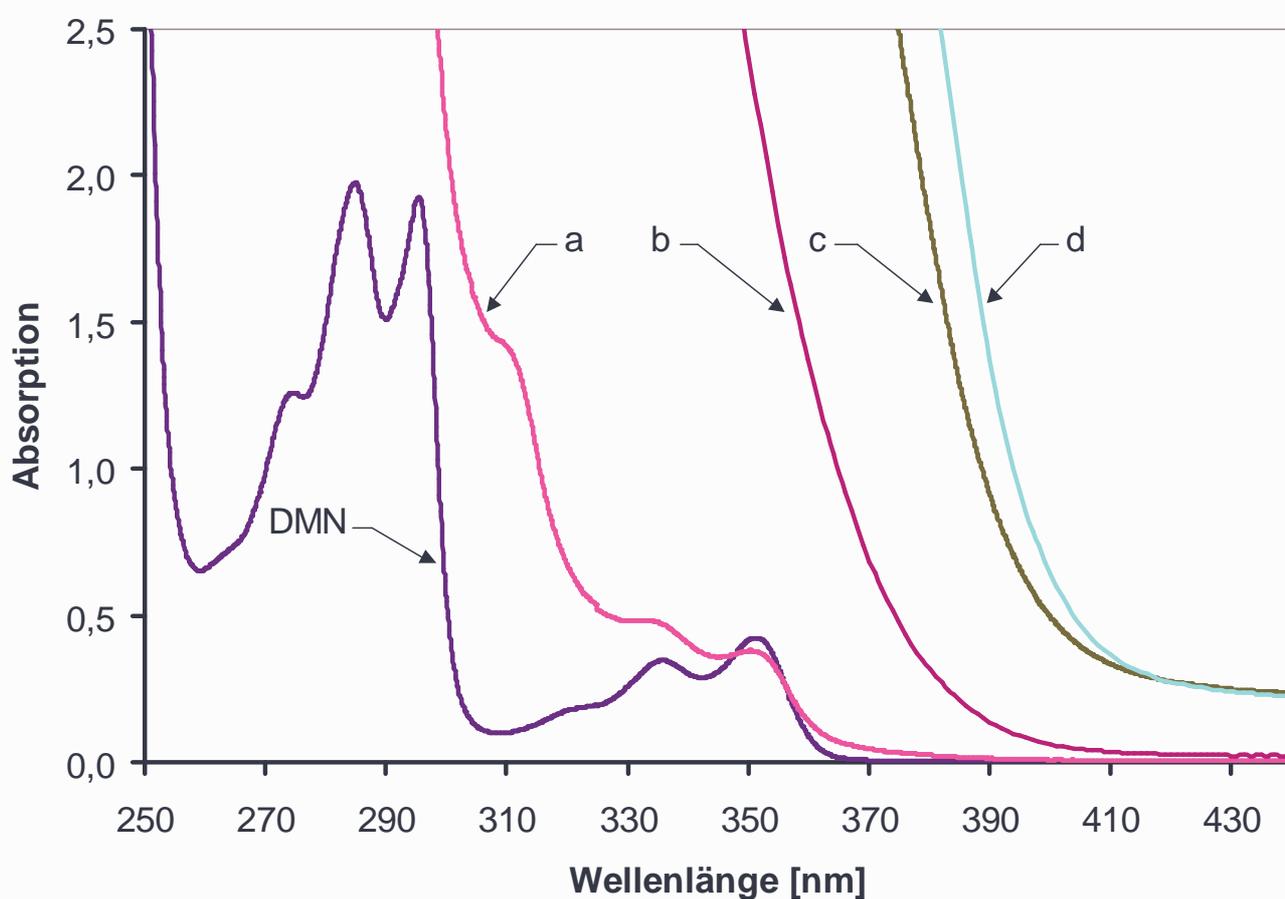


Abbildung 18: UV-Absorptionsspektren von Chloroform-Lösungen: DMN ($c = 10^{-4}$ mol/l), a) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l), b) NCTD ($c = 10^{-2}$ mol/l), c) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l), d) NCTD ($c = 10^{-1}$ mol/l).

Besteht die Lösung aus einem Substanzgemisch aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD (Abbildung 18, Spektrum c), so können, ähnlich wie bei UV-Spektren der reinen NCTD-Lösungen ähnlich hoher Konzentrationen (Spektrum b und d), keine Intensitätsmaxima der Absorptionsbanden mehr erkannt werden (siehe auch Kap. 5.1.2.3). Die Absorptionsgrenze dieser Lösung befindet sich zwischen der einer 10^{-1} - und der einer 10^{-2} -molaren NCTD-Lösung. Das

deutet darauf hin, dass die Verschiebung der Absorptionsgrenze der Lösung des Substanzgemisches auf die Bildung der Grundzustandsdimere von NCTD zurückgeführt werden kann.

UV-spektroskopische Untersuchungen von Gemischen aus DMN- und NCTD-ähnlichen Verbindungen haben ebenfalls keine Hinweise auf eine Wechselwirkung der Moleküle im Grundzustand geliefert. Es wurden von D. E. Breen et. al. UV-Spektren von *N*-Methyl-phthalimid, 1-Methyl-naphthalin, sowie von einem Gemisch aus beiden Substanzen bei 77 K in einer starren Matrix aus einem Lösungsmittelgemisch aus 30% Butylalkohol und 70% Isopentan gemessen [72]. Dabei wurde festgestellt, dass die Summe der Spektren der einzelnen Substanzen mit dem Spektrum des Substanzgemisches übereinstimmt. Zu den Konzentrationen der untersuchten Lösungen wurden jedoch keine Angaben gemacht.

Das Fehlen von eindeutigen Hinweisen auf eine Absorption der Aggregate aus NCTD und DMN in den UV-Absorptionsspektren kann unterschiedliche Gründe haben. Grundzustandskomplexe bilden sich bevorzugt bei großen Konzentrationen. Da bei hohen Konzentrationen lediglich die Absorptionsgrenze und nicht mehr die einzelnen Absorptionsbanden im UV-Spektrum aufgelöst werden können, kann eine Absorption einer neuen Spezies nur beobachtet werden, wenn sie relativ zu den Absorptionen der einzelnen Verbindungen deutlich bathochrom verschoben absorbiert. Ist darüber hinaus die Konzentration der Grundzustandsdimere

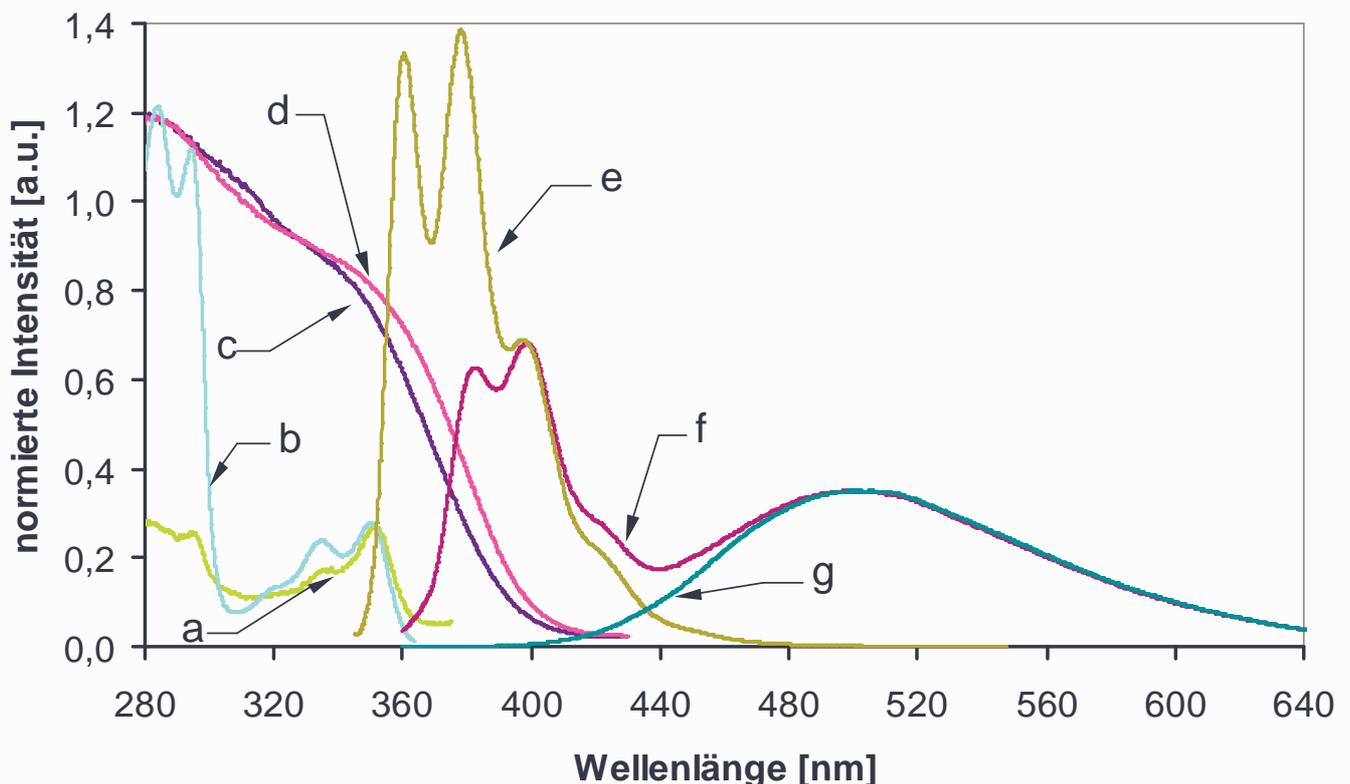


Abbildung 19: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren von Chloroformlösungen a) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\lambda_{em} = 380$ nm, b) DMN ($c = 10^{-4}$ mol/l) $\lambda_{em} = 370$ nm, c) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\lambda_{em} = 500$ nm, d) NCTD ($c = 10^{-1}$ mol/l) $\lambda_{em} = 500$ nm, e) DMN ($c = 10^{-4}$ mol/l) $\lambda_{ex} = 340$ nm, f) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\lambda_{ex} = 350$ nm, g) NCTD ($c = 10^{-1}$ mol/l) $\lambda_{ex} = 350$ nm; die Spektren sind folgendermaßen normiert: a) und b) auf die Intensität bei 350 nm, c) und d) auf die bei 325 nm, e) und f) auf die bei 400 nm, g) und f) auf die bei 505 nm.

in dem Substanzgemisch, verglichen mit der der einzelnen Verbindungen, klein und überlagern die Absorptionsbanden stark, ist das Erkennen der neuen, in den Spektren der einzelnen Verbindungen nicht vorhandenen Absorption sehr erschwert. In solchen Fällen können fluoreszenzspektroskopische sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen genauere Auskünfte über eine mögliche Aggregatbildung zwischen NCTD und DMN liefern.

Eine Chloroformlösung eines Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD wurde fluoreszenzspektroskopisch untersucht. In Abbildung 19 sind einige der Anregungs- und Emissionsspektren der Lösung dargestellt und werden mit den Fluoreszenzspektren einer 10^{-1} -molaren NCTD- und einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung in Chloroform verglichen. Die Emissionsspektren des Substanzgemisches entstehen durch eine Überlagerung der Emissionen der einzelnen im Gemisch enthaltenen Verbindungen. In Abbildung 19 ist dieses Verhalten anhand des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm (Spektrum f) dargestellt. Spektrum f stimmt im Emissionsbereich ab 440 nm mit dem einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm (Spektrum g) sehr gut überein. Im Emissionsbereich zwischen 360 nm und 420 nm stimmt Emissionsspektrum f mit dem einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm (Spektrum e) überein. Die verminderte Emissionsintensität im kurzwelligen Bereich des Spektrums f gegenüber Spektrum e rührt von der Reabsorption her, die durch eine starke Anregung von NCTD im Substanzgemisch bis 390 nm (Spektrum c) entsteht. Eine Excimer-Emission von DMN spielt bei Konzentrationen $\leq 10^{-4}$ mol/l noch keine Rolle [70].

Die Fluoreszenzanregungsspektren der Chloroformlösung des Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD sind ebenfalls in Abbildung 19 dargestellt (Spektrum a und c). Anhand der Abbildung wird deutlich, dass die Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm des Substanzgemisches (Spektrum c) und der 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung (Spektrum d) gut übereinstimmen. Die kleine bathochrome Verschiebung der Anregungsgrenze im Spektrum d entsteht durch den Konzentrationsunterschied der Lösungen und zeigt eine etwas größere Grundzustandsdimer-Konzentration in der NCTD-Lösung verglichen mit der Lösung des Substanzgemisches an. Es kann somit festgestellt werden, dass im langwelligen Bereich der Emission des Substanzgemisches (Spektrum f) nur die ICT-Emission der NCTD-Moleküle bzw. die Emission ihrer Grundzustandsdimere zu beobachten ist.

Das Anregungsspektrum des Substanzgemisches bei $\lambda_{\text{em}} = 380$ nm (Abbildung 19, Spektrum a) stimmt sehr gut mit dem der 10^{-4} -molaren DMN-Lösung bei $\lambda_{\text{em}} = 370$ nm (Spektrum b) überein. Die verminderte Intensität in Spektrum a im kurzwelligen Bereich der Anregung rührt von der sehr starken Absorption von NCTD in diesem Wellenlängenbereich her, die eine Abschwächung der Primerstrahlintensität bewirkt. Es wird deutlich, dass im kurzwelligen Emissionsbereich des Substanzgemisches (Spektrum f) eine Emission der DMN-Moleküle beobachtet wird.

Anhand der Fluoreszenzuntersuchungen des Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform kann schlussgefolgert werden, dass keine Emission von Grundzustandskomplexen aus DMN und NCTD zu beobachten ist. Das wird auch anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen dieser Lösung eindeutig bestätigt (Kap. 5.3.4). Im Folgenden wurde die Konzentration der DMN-Moleküle in der Lösung des Substanzgemisches um das 500-fache erhöht, um festzustellen, ob eine mögliche Wechselwirkung zwischen NCTD und DMN im Grundzustand unter Umständen von ihren Konzentrationen abhängt. Die in diesem Zusammenhang untersuchte Chloroformlösung enthielt $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD.

In Abbildung 20 sind die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren eines Substanzgemisches aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform (Spektren a

bis d) sowie ein Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-2} -molaren (Spektrum e) und ein Fluoreszenzanregungsspektrum einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung (Spektrum f) in Chloroform dargestellt. Das Anregungsspektrum des Substanzgemisches bei $\lambda_{em} = 380$ nm (Spektrum a) stimmt annähernd mit dem der DMN-Lösung bei $\lambda_{em} = 360$ nm (Spektrum f) überein. Es ist eine geringfügige Bandenverbreiterung in dem Anregungsspektrum des Substanzgemisches gegenüber dem der DMN-Lösung zu beobachten, die auf den Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen, bezogen auf die DMN-Konzentration zurückzuführen ist. Dieses konzentrationsabhängige Verhalten der Absorption der DMN-Lösungen wurde anhand von UV-Absorptionsspektren (Kap. 5.1.2.3, Abbildung 8) beobachtet, in den mit steigender Konzentration eine leichte Rotverschiebung der Absorptionsgrenze aufgetreten ist. Demnach kann schlussgefolgert werden, dass die Emission des Substanzgemisches im kurzwelligen Bereich überwiegend auf die DMN-Emission zurückzuführen ist. Die zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchung des Substanzgemisches (Kap. 5.3.4) wird aber zeigen, dass schon ab einer Wellenlänge von 380 nm die Emission der Grundzustandskomplexe aus NCTD und DMN zu beobachten ist. Diese Emission ist im kurzwelligen Bereich so schwach, dass sie von der starken DMN-Emission überlagert und somit in den Fluoreszenzspektren schwer zu erkennen ist.

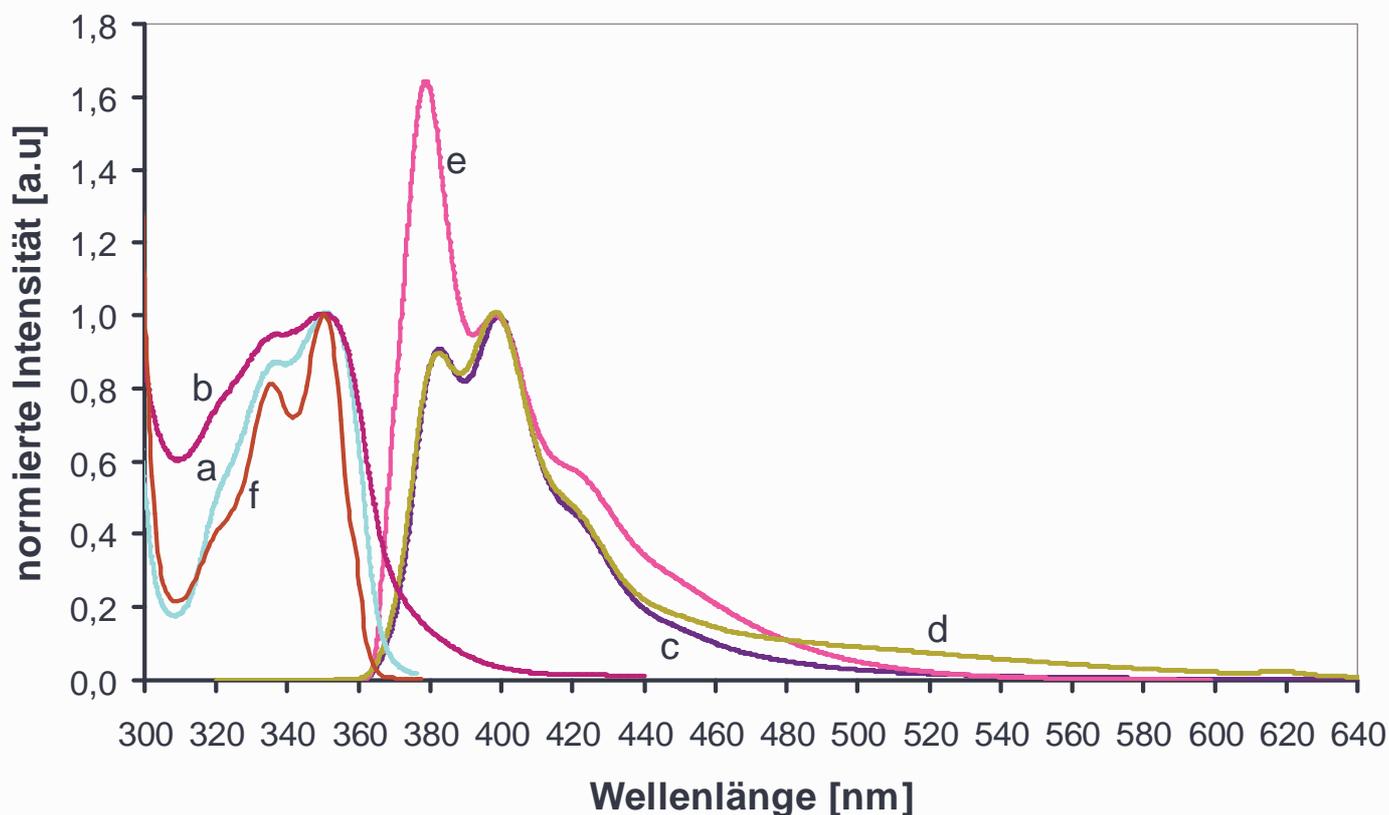


Abbildung 20: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer Lösung aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform: a) $\lambda_{em} = 380$ nm, b) $\lambda_{em} = 500$ nm, c) $\lambda_{ex} = 350$ nm, d) $\lambda_{ex} = 310$ nm e) Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-2} -molaren DMN-Lösung in Chloroform bei $\lambda_{ex} = 330$ nm, f) Fluoreszenzanregungsspektrum einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung in Chloroform bei $\lambda_{em} = 360$ nm. Die Anregungsspektren sind auf das Intensitätsmaximum bei 350 nm, die Emissionsspektren auf das bei 400 nm normiert.

Das Anregungsspektrum des Substanzgemisches bei $\lambda_{em} = 500$ nm (Spektrum b) zeigt eine sehr deutliche Bandenverbreiterung im Vergleich mit dem bei $\lambda_{em} = 380$ nm (Spektrum a). Das rührt von der Anregung der NCTD-Moleküle, die bei der Emissionswellenlänge von 500 nm ihr

Intensitätsmaximum zeigen her. Das kann anhand eines Vergleiches des Emissionsspektrums bei $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ (Spektrum c) mit dem bei $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ (Spektrum d) verdeutlicht werden. Wird das Substanzgemisch bei einer Wellenlänge angeregt, bei der das DMN ein Absorptionsmaximum aufweist ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$), kann festgestellt werden, dass das Emissionsspektrum bei 500 nm kaum noch Intensität zeigt. Wird das Substanzgemisch bei $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ angeregt, also dort, wo die Anregung von DMN ein Intensitätsminimum hat, zeigt sich die Emission bei 500 nm viel stärker ausgeprägt. Anhand des Fluoreszenzemissionsspektrums des Substanzgemisches aus DMN ($c = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) bei $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, das in Abbildung 21 mit dem Fluoreszenzemissionsspektrum einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung und einer Lösung aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) verglichen wurde, wird gezeigt, dass die Bandenverbreiterung des Anregungsspektrums bei $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ (Spektrum b) auch durch die Anregung der Grundzustandskomplexe zwischen NCTD und DMN zustande kommt.

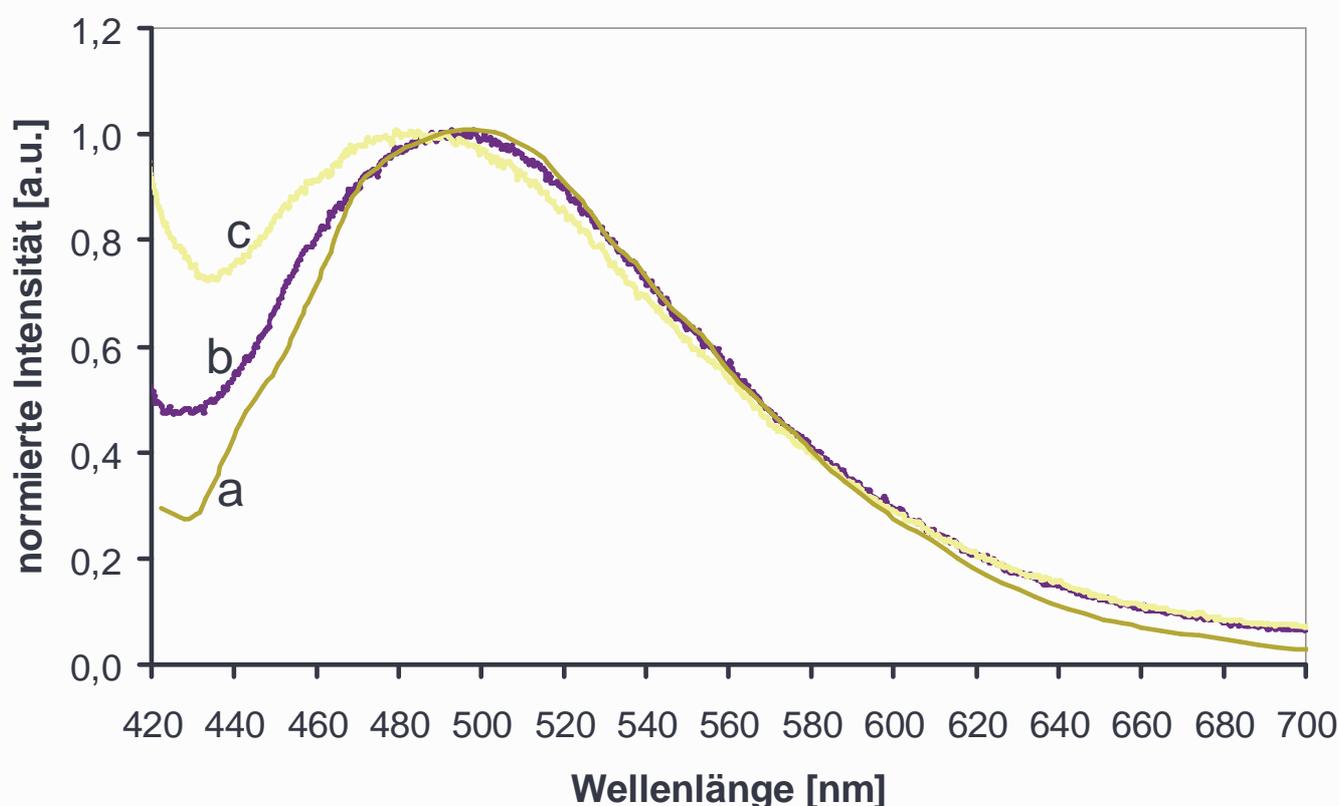


Abbildung 21: Fluoreszenzemissionsspektren von Chloroformlösungen: a) NCTD $c = 10^{-1} \text{ mol/l}$ $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, b) Gemisch aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, c) Gemisch aus DMN ($c = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$. Alle Spektren wurden auf das Intensitätsmaximum normiert.

Die Anregungswellenlänge von 400 nm liegt jenseits der Absorption der DMN-Moleküle. Wie in Kap. 5.1.2.4 gezeigt wurde können aber bei dieser Wellenlänge noch der ICT-Zustand des NCTD-Moleküls und die NCTD-Grundzustandsdimere angeregt werden. In Abbildung 21 zeigt das Emissionsspektrum einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform bei $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ein Intensitätsmaximum bei 497 nm (Spektrum a). Das Emissionsspektrum einer Chloroformlösung eines Substanzgemisches aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) bei $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ (Spektrum b) stimmt mit dem Spektrum der 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung sehr gut überein, was darauf hindeutet, dass beide Spektren die Emission des ICT-Zustand und die der Grundzustandsdimere der NCTD-Moleküle zeigen. Wird die DMN-Konzentration in der

Chloroformlösung des Substanzgemisches um das 500-fache auf $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l erhöht (Spektrum c in Abbildung 21), verschiebt sich das Intensitätsmaximum der Emission bei einer Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm nach 487 nm. Eine Verschiebung des Intensitätsmaximums der Emission um 10 nm kann durch eine Überlagerung zwischen mehreren emittierenden Spezies zustande kommen. Das deutet darauf hin, dass bei Anregung einer Lösung mit einer sehr hohen DMN- und NCTD-Konzentration bei 400 nm die Emission einer Spezies beobachtet werden kann, die in der reinen NCTD-Lösung bzw. der Lösung aus DMN ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) nicht vorhanden ist. Die Emission dieser Spezies tritt, bezogen auf die ICT-Emission der NCTD-Moleküle und deren Grundzustandsdimere, hypsochrom verschoben auf. Es wird angenommen, dass es sich bei dieser emittierenden Spezies um Grundzustandskomplexe zwischen DMN und NCTD handelt. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen bestätigen diese Annahme (Kap. 5.3.4).

Fluoreszenzspektren von unterschiedlich konzentrierten DMN-Lösungen in Chloroform wurden von Shangxian et al. [70] untersucht. Dabei wurde mit steigender DMN-Konzentration eine Excimer-Emissionsbande mit zunehmender Intensität beobachtet. Es handelt sich dabei um eine, relativ zu der Monomeremission bathochrom verschobene strukturlose Emissionsbande, deren Intensitätsmaximum bei etwa 430 nm geschätzt wurde. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Excimer-Emission bereits bei einer DMN-Konzentration von $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l sehr deutlich zu beobachten ist. Durch den Vergleich des Emissionsspektrums der 10^{-2} -molaren DMN-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm (Spektrum e, Abbildung 20) mit dem des Substanzgemisches aus DMN ($c = 2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) und NCTD ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm (Spektrum c, Abbildung 20) ist eine Abnahme der Emissionsintensität der Excimere relativ zu der der Monomere im Spektrum des Substanzgemisches festzustellen. Im Hinblick darauf, dass die DMN-Konzentration im Substanzgemisch höher ist als die der reinen DMN-Lösung, wäre dieses Ergebnis nicht zu erwarten, wenn keine Wechselwirkungen zwischen den DMN-Excimeren und den NCTD-Molekülen im Grundzustand und bzw. oder zwischen den DMN- und den NCTD-Molekülen im Grundzustand existieren würden. Im ersten Fall kann diese Wechselwirkung den nichtstrahlenden Zerfall der Excimere und im zweiten Fall eine verminderte effektive DMN-Konzentration bewirken. Wie anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen festgestellt wurde (Kap. 5.3.4), bildet das angeregte DMN mit einem NCTD-Molekül im Grundzustand einen nicht strahlend zerfallenden Exciplex. Aufgrund dieser Wechselwirkung vermindert sich die Lebensdauer von DMN, was ebenfalls zu einer kleineren Wahrscheinlichkeit der Excimerbildung führt. Die verringerte Intensität der Emissionsbande bei 380 nm im Spektrum c verglichen mit Spektrum e entsteht durch die Reabsorptionsprozesse, die durch die hohe NCTD-Konzentration im Substanzgemisch zustande kommen.

5.1.5 Copoly(ester-imide) in Lösung

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Copoly(ester-imide) in den meisten organischen Lösungsmitteln wurden alle spektroskopischen Untersuchungen der Polymere an Lösungen in HFIP durchgeführt. Die Konzentration der verdünnten Polymerlösungen wurde jeweils auf die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit bezogen und betrug ca. 10^{-5} mol/l. Die UV-Absorptionsspektren der verdünnten Lösungen der Copoly(ester-imide) stellen eine Summe der Absorptionen der einzelnen Modellsubstanzen dar, die die Strukturelemente der Polymerkette repräsentieren. Es kann daraus gefolgert werden, dass in den UV-Absorptionsspektren der verdünnten Polymerlösungen keine Hinweise auf eine zusätzliche inter- oder intramolekulare Wechselwirkung der Polymerketten zu erkennen sind. Ein Beispiel für dieses Absorptionsverhalten ist in Abbildung 22 dargestellt. In der Abbildung ist das UV-Spektrum von PEI1, das eine flüssigkristalline Phase ausbilden kann (Spektrum e) mit dem des amorphen PEI4 (Spektrum f) verglichen. Beide Polymere enthalten 5 mol% 2,6-Naphthalindicarboxylat. Es kann bei einer Normierung auf die Absorptionsintensität

bei 310 nm eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren bei Absorptionswellenlängen ab 270 nm festgestellt werden. Die Abweichung im Absorptionsverhalten der Polymere im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 270 nm kann mit den Unterschieden in den Absorptionsspektren von *tert*-Butylhydrochinondiacetat (Spektrum a) und Bisphenol-A-diacetat (Spektrum b) erklärt werden. Das Absorptionsmaximum von Bisphenol-A-diacetat, das in PEI4 als monomere Einheit eingebaut wurde, liegt bei 217 nm, während das von *tert*-Butylhydrochinondiacetat, das ein Strukturelement von PEI1 darstellt, um etwa 10 nm gegenüber diesem Maximum hypsochrom verschoben ist. Hinzu kommt, dass der molare Extinktionskoeffizient des diacetylierten Bisphenol-A etwa drei mal so groß ist wie der von diacetyliertem *tert*-Butylhydrochinon, so dass sich eine intensivere Absorption von PEI4 zwischen 200 nm und 270 nm verglichen mit PEI1 ergibt.

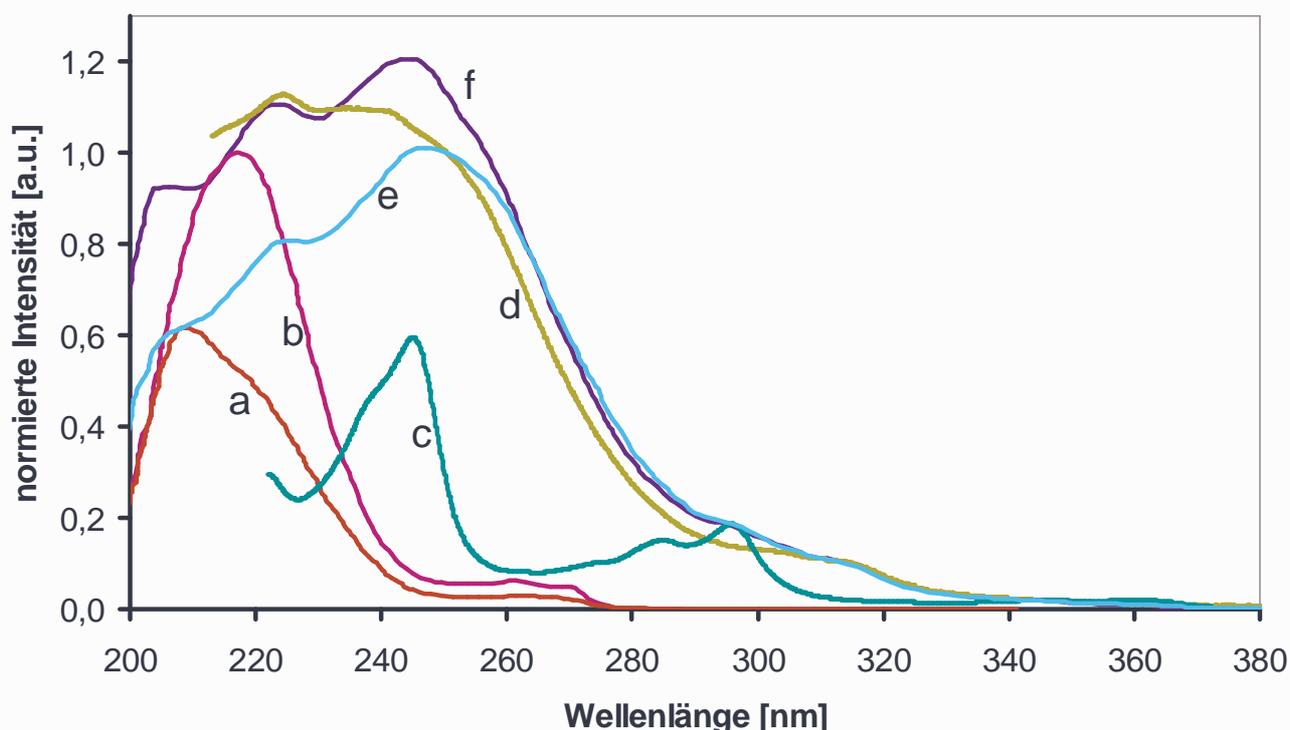


Abbildung 22: UV-Absorptionsspektren der verdünnten Lösungen in HFIP: a) *tert*-Butylhydrochinondiacetat ($c = 10^{-4}$ mol/l), b) Bisphenol-A-diacetat ($c = 10^{-4}$ mol/l), c) NBPPP ($c = 10^{-5}$ mol/l), d) NCTB ($c = 10^{-5}$ mol/l), e) PEI1 ($c = 10^{-5}$ mol/l), f) PEI4 ($c = 10^{-5}$ mol/l). Die Spektren wurden folgendermaßen normiert: a) und e) auf die Intensität bei 208 nm, b) und f) auf die bei 215 nm, c) und e) auf die bei 295 nm, d) und e) und f) auf die bei 310 nm.

Anhand von Abbildung 22 kann der nur geringe Einfluss der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit auf die Absorption von PEI1 und PEI4 beobachtet werden. Das liegt an dem nur 5%-igen Anteil dieser Struktureinheit in den beiden Polymeren. Wächst der prozentuelle Anteil an, so kann deutlich der Anstieg der Absorptionsintensität in den Wellenlängenbereichen beobachtet werden, in denen die Absorption der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit stattfindet, was sehr deutlich anhand der in Abbildung 23 dargestellten Spektren zu erkennen ist. In Abbildung 23 sind die UV-Absorptionsspektren der Copoly(ester-imide), die eine flüssigkristalline Phase ausbilden können, miteinander und mit dem UV-Spektrum von NBPPP verglichen. Die UV-Spektren von PEI1, PEI2 und PEI3 (mit einem 2,6-Naphthalindicarboxylat-Anteil von 5, 10 bzw. 20 mol%) wurden auf die Absorptionsintensität bei 310 nm und die Spektren von NBPPP und PEI3 auf die bei 295 nm

normiert. Man kann anhand der in Abbildung 23 dargestellten Spektren beim Anstieg des prozentuellen Anteils der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit in den Copoly(ester-imiden) keine zusätzlich auftretende Absorption beobachten, die auf eine Wechselwirkung der 2,6-Naphthalindicarboxylat- mit der *N*-Phenyl-trimellitimid-Einheit hindeuten würde. Die UV-Absorptionsspektren der amorphen Polymere (PEI4, PEI5 und PEI6) verhalten sich analog. Auch nach der Erhöhung der Konzentration der Lösung des Polymeren um eine Größenordnung auf 10^{-4} mol/l können keine Veränderungen im UV-Absorptionsspektrum erkannt werden, was in Abbildung 23 am Beispiel der UV-Absorptionsspektren einer 10^{-5} - und einer 10^{-4} -molaren PEI6-Lösung dargestellt ist (Spektrum 6a und 6b). Man kann deutlich erkennen, dass die UV-Spektren der unterschiedlich konzentrierten Lösungen durch das einfache Normieren zur Deckung zu bringen sind, was deutlich macht, dass intermolekulare Wechselwirkungen nicht vorhanden sind oder infolge der Überlagerung durch die viel stärkere Absorption der einzelnen monomeren Einheiten in den Absorptionsspektren nicht zu erkennen sind.

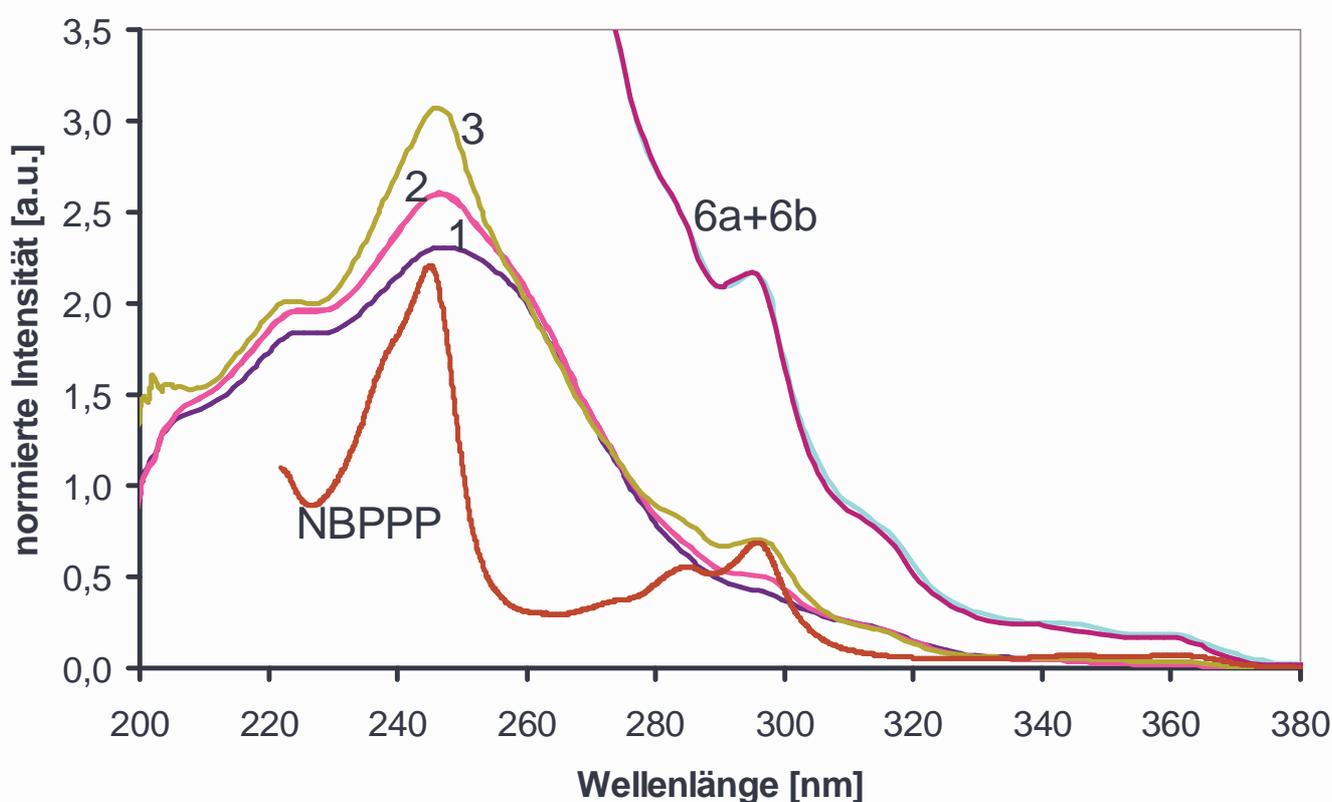


Abbildung 23: UV-Absorptionsspektren der HFIP-Lösungen von 1) PEI1, 2) PEI2, 3) PEI3, 6a) PEI6 ($c = 10^{-5}$ mol/l), 6b) PEI6 ($c = 10^{-4}$ mol/l) und NBPPP ($c = 10^{-5}$ mol/l). Die Spektren 1, 2 und 3 wurden auf die Absorptionsintensität bei 310 nm normiert, die Spektren 3 und NBPPP sowie 6a und 6b auf die bei 295 nm.

Aus der Literatur [60] ist bekannt, dass die Fluoreszenzquantenausbeute von *N*-Methylphthalimid sehr gering ist ($\Phi_f = 8 \cdot 10^{-4}$, weil k_{ISC} groß ist, d.h. etwa 10^9 s^{-1} beträgt) und angeregtes *N*-Phenyl-phthalimid [10] strahlungslos zerfällt. Als Grund für den strahlungslosen Zerfall von *N*-Phenyl-phthalimid wurde von Hasegawa et al. die schnelle Bildung eines ICT-Komplexes im angeregten Zustand angegeben, der nichtstrahlend zerfällt. Somit handelt es sich bei der ICT-Bildung, die die LE-Emission verhindert, um einen deaktivierenden Prozess [10], der aufgrund der energetischen Nähe zwischen $S_1(\text{ICT})$ und S_0 durch IC-Prozesse stattfinden kann. Anhand von Fluoreszenzuntersuchungen an NCTD wurde festgestellt, dass der ICT-Zustand strahlend zerfallen

kann, nachdem die Symmetrie des *N*-Phenyl-phthalimid durch zwei Butylester-Gruppen erniedrigt wurde (Kap. 5.1.2.4). Durch Substitution der Butyl- durch die 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen können in dem entstandenen NCTB-Molekül durch die Erweiterung des aromatischen Systems zwei weitere ICT-Zustände gebildet werden, die jeweils auch strahlend zerfallen (Kap. 5.1.3.2). Es kann also auch erwartet werden, dass nach dem Einfügen eines zusätzlichen Aromaten in die Polymerkette, nämlich einer 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit, ein weiterer intramolekularer CT-Zustand gebildet werden kann, obwohl dessen Absorption durch die Überlagerung mit den viel intensiveren Absorptionen der einzelnen monomeren Einheiten der Polymerkette nicht eindeutig zu erkennen ist. Dem zufolge würden sich mindestens vier unterschiedliche ICT-Zustände in den Polymerketten bilden können. Einige der der Literatur entnommenen Informationen [66,72,73,78] sowie die Fluoreszenzuntersuchungen der Lösungen der Copoly(ester-imide), die weiter unten dargestellt werden, bestätigen die Annahme, dass ein ICT-Komplex zwischen einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- und einer Trimellitimid-Einheit möglich ist.

Moleküle, die eine Phthalimid- und eine Naphthalin-Einheit enthalten (Abbildung 24) wurden zur Charakterisierung von intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Aromaten bei 77 K spektroskopisch untersucht [72]. Die UV-Absorptionsspektren, die an Lösungen aufgenommen wurden, in denen sich die Moleküle in einem Lösungsmittelgemisch aus 30% Butylalkohol und 70% Isopentan befinden, zeigen eine ICT-Absorption, die im Spektrum des Gemisches aus *N*-Methylphthalimid und 1-Methyl-naphthalin fehlt.

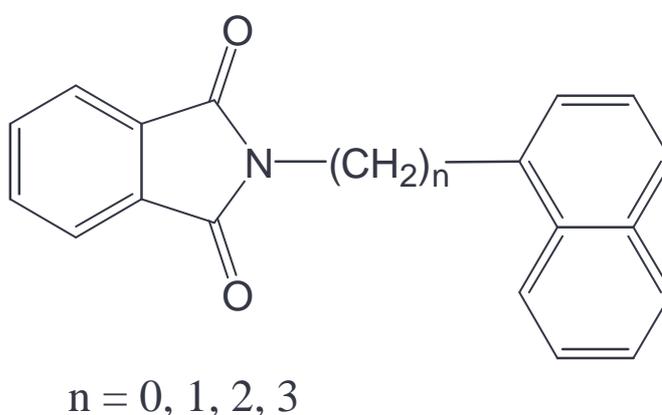


Abbildung 24

Es handelt sich dabei um eine deutlich ausgeprägte Schulter an der Absorptionsbande von *N*-Methyl-phthalimid, die bei etwa 330 nm, also im langwelligen Bereich des Spektrums zu beobachten ist. Bei der Absorption findet der ICT von der Naphthalin- (Donator) auf die Phthalimid-Einheit (Akzeptor) statt, so dass sich im angeregten Zustand der Elektronenüberschuss auf dem Phthalimid- und das Elektronendefizit auf dem Naphthalin-Chromophor befindet. Der angeregte ICT-Komplex zerfällt strahlend. Fluoreszenzuntersuchungen von 10^{-5} -molaren Lösungen dieser Moleküle, die ebenfalls bei 77 K in einer starren Matrix aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 30% Butylalkohol und 70% Isopentan durchgeführt wurden, ergaben, dass bei einer Naphthalinanregung keine für Naphthalin charakteristische Emission zu beobachten ist. Somit kann vermutet werden, dass der ICT-Zustand sowohl durch eine Direktanregung, die durch die im UV-Spektrum sichtbare Absorption erkennbar ist, als auch durch eine Elektronenübertragung vom angeregten Donator auf den Akzeptor entstehen kann. Bei der beobachteten Emission der untersuchten Moleküle mit ihrem Intensitätsmaximum bei 410 nm, handelt es sich ausschließlich um eine ICT-Emission. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde anhand der elektronischen Konfiguration der Phthalimid- und der Naphthalin-Einheit des Moleküls angegeben [66]. Die theoretischen Berechnungen mit HyperChem™ bestätigen diese der Literatur entnommenen Informationen (Kap. 5.2.5)

Das Fluoreszenzverhalten der Copoly(ester-imide) in HFIP wurde anhand von $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren Lösungen von PEI3 und PEI6 untersucht. Sowohl das amorphe PEI6 als auch das flüssigkristalline Phasen bildende PEI3 enthalten 20 mol% PEN. Da die Wahrscheinlichkeit für die 2,6-Naphthalindicarboxylat- und die *N*-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimid-Einheit, in der Polymerkette einem Aromaten (*tert*-Butylhydrochinon bzw. Bisphenol-A) benachbart zu sein, vier mal höher ist

als die, eine Ethylen-Gruppe als Nachbar zu haben, werden die Spektren der Polymere mit denen der Modellsubstanzen NCTB und NBPPP verglichen.

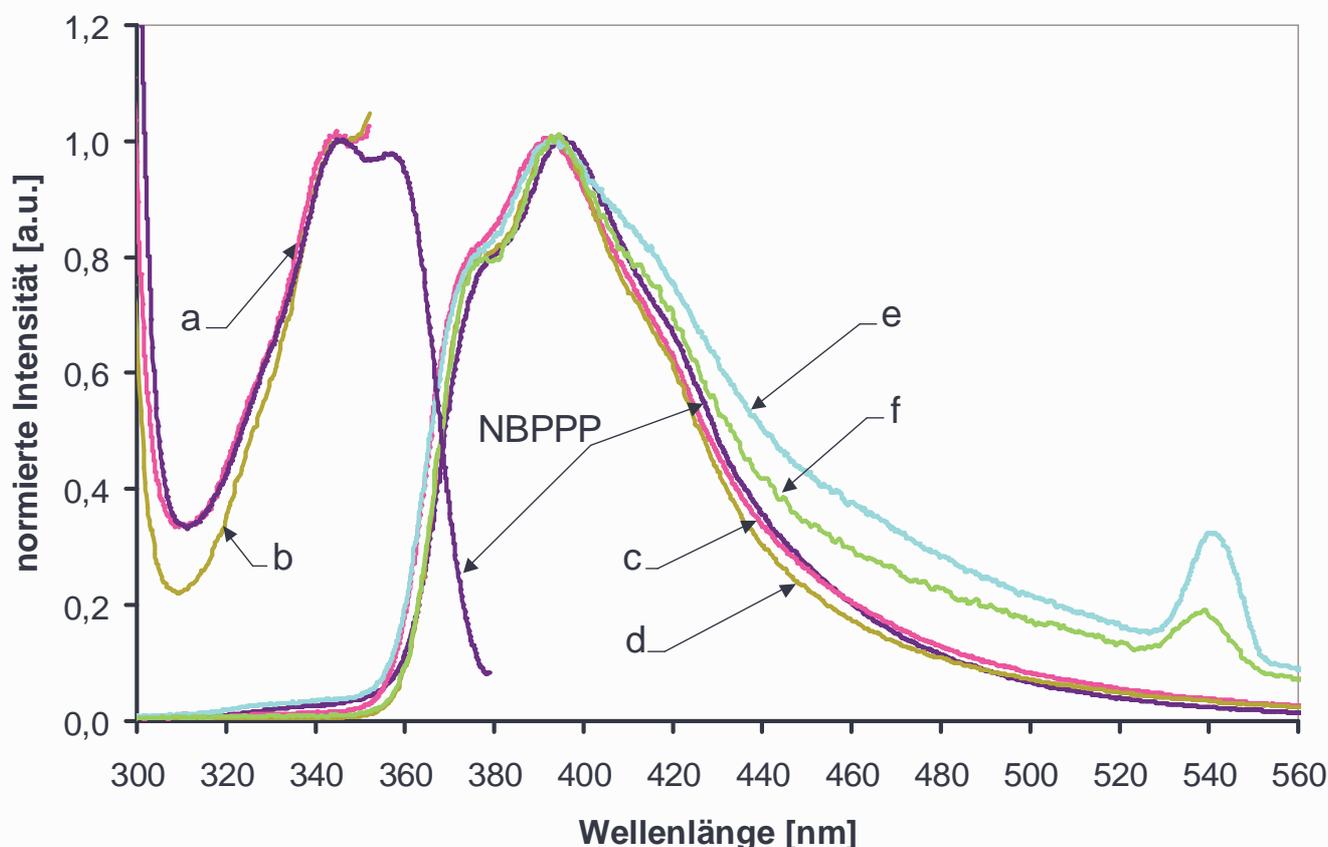


Abbildung 25: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer 10^{-4} -molaren NBPPP- sowie $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3- und PEI6-Lösungen in HFIP. NBPPP: $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$, a) PEI6: $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$, b) PEI3: $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$, c) PEI6: $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, d) PEI3: $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$, e) PEI6: $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$, f) PEI3: $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$. Die Spektren sind jeweils auf das Intensitätsmaximum normiert.

In Abbildung 25 sind die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren von Lösungen der Copoly(ester-imide) PEI3 und PEI6 dargestellt und mit denen einer 10^{-4} -molaren NBPPP-Lösung verglichen. Sowohl die Anregungsspektren der Polymere bei $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$ als auch die Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ stimmen mit den Spektren der NBPPP-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$ sehr gut überein. Die kleinen Abweichungen in der Bandenform oder der Lage des Intensitätsmaximums in den Spektren der Polymere können auf unterschiedliche Konformationen der emittierenden Strukturelemente innerhalb der Polymerkette beruhen. Dass die Emission von NBPPP bei $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ verglichen mit den Emissionsspektren der Polymere bei $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ bei etwas höheren Wellenlängen zu beobachten ist, ist damit zu erklären, dass in den Polymeren neben der NBPPP- auch ein gewisser Anteil von DMN-Einheiten sowie Bausteinen, in denen das 2,6-Naphthalindicarboxylat einer Ethylen- und einer aromatischen Einheit (*tert*-Butylhydrochinon bzw. Bisphenol-A) benachbart ist, enthalten ist. Wie in Abbildung 3, Kap 5.1.1. dargestellt wurde, emittiert NBPPP gegenüber DMN bathochrom verschoben. Bei einer Anregung der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit des Polymeren bei $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ entsteht das Emissionsspektrum durch die Überlagerung von Emissionen aller drei unterschiedlich benachbarten 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheiten.

Anhand der in Abbildung 25 dargestellten Fluoreszenzspektren kann gefolgert werden, dass im kurzwelligen Bereich der Polymerspektren überwiegend die NBPPP-Einheit und der ICT₃₇₀-Zustand der NCTB-Einheit (Kap. 5.1.3.2) emittieren. Beim ICT₃₇₀-Zustand liegt nämlich das Intensitätsmaximum der schmalen Anregungsbande bei 285 nm (Abbildung 16, Kap. 5.1.3.2). Somit ist seine Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm auch zu erwarten. Die Emission des ICT₃₇₀-Zustandes hat ihr Intensitätsmaximum bei 370 nm und wird in den Polymerlösungen teilweise reabsorbiert und teilweise stark von der NBPPP-Emission überlagert. Zwar kann die ICT₃₇₀-Anregungsbande bei 285 nm im Fluoreszenzanregungsspektrum der Polymere durch die starke Überlagerung mit der NBPPP-Anregung nicht identifiziert werden, aber dass die NCTB-Einheit in der Polymerkette angeregt wird, wird daran erkannt, dass bei leichter Veränderung der Anregungswellenlänge von 290 nm auf 270 nm eine deutliche Intensitätssteigerung der Emission im langwelligen Bereich des Emissionsspektrums zu beobachten ist (Abbildung 25: Spektrum e: PEI6 und Spektrum f: PEI3). Das kann damit erklärt werden, dass das Anregungsspektrum der ICT₃₇₀-Spezies bei 270 nm ein Intensitätsminimum hat (Abbildung 16, Kap. 5.1.3.2). Damit kommen bei der Anregung der NCTB-Einheit die ICT- und die ICT'-Spezies mit ihren Emissionsintensitätsmaxima bei jeweils 510 nm deutlicher zum Vorschein.

In Abbildung 26 werden die Anregungsspektren der Polymere PEI3 und PEI6 mit dem von NBPPP bei $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass außer der NBPPP-Anregung eine zusätzliche Bande in den Spektren der Polymere (Spektrum 3 und 6) auftritt. Es kann angenommen werden, dass es sich hierbei um die Anregung eines intramolekularen CT-Zustandes (ICT-P) zwischen einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- und einer Trimellitimid-Gruppe handelt. Wie in Abbildung 26 ebenfalls dargestellt, ist bei einer Anregung bei 310 nm, also in einem

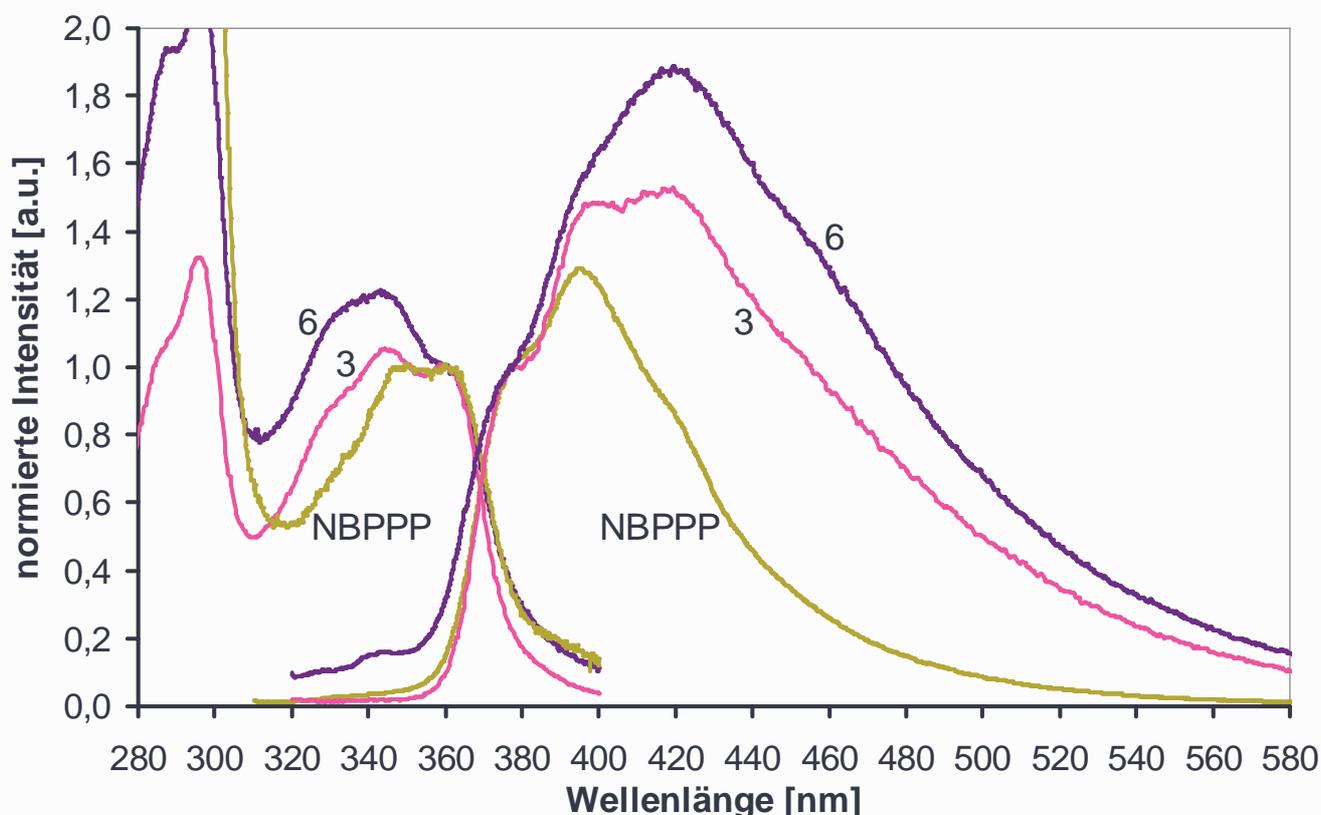


Abbildung 26: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer 10^{-4} -molaren NBPPP- sowie $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3- und PEI6-Lösungen in HFIP. NBPPP: $\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm, 3) PEI3: $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm, 6) PEI6: $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 430$ nm. Die Anregungsspektren sind auf die Intensität bei 360 nm, die Emissionsspektren auf die bei 377 nm normiert.

Intensitätsminimum des NBPPP-Anregungsspektrums, die ICT-P-Emission sehr ausgeprägt (Spektrum 3 und 6). Das Intensitätsmaximum der ICT-P-Emission ist gegenüber dem der NBPPP-Emission bathochrom verschoben. Dass es sich hierbei nicht um eine Überlagerung der Emission der NBPPP- mit der der NCTB-Einheit (insbesondere der Emission deren ICT- und ICT'-Zustände) handelt kann eindeutig anhand von Abbildung 27 belegt werden.

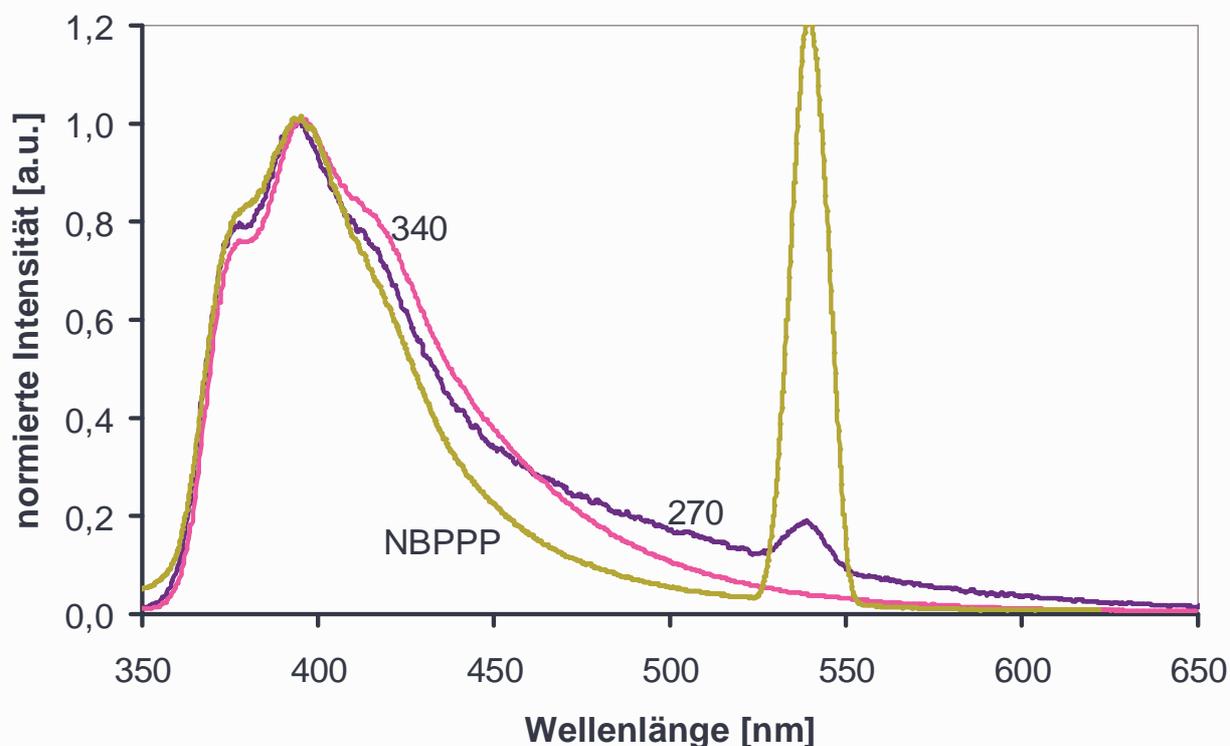


Abbildung 27: Fluoreszenzemissionsspektren einer 10^{-4} -molaren NBPPP- sowie einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3-Lösung in HFIP. NBPPP: $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm, PEI3: $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm und $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm. Alle Spektren wurden auf das Intensitätsmaximum normiert.

In Abbildung 27 sind die Fluoreszenzemissionsspektren einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3- und einer 10^{-4} -molaren NBPPP-Lösung in HFIP dargestellt. Das Emissionsspektrum des Polymeren bei $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm (Spektrum 270), also bei Anregung in dem Bereich, in dem der ICT-P-Zustand nicht absorbiert, stimmt mit dem der NBPPP-Lösung im Emissionsbereich zwischen und 360 nm und 430 nm sehr gut überein. Die zusätzliche Emission die der NCTB-Einheit der Polymerkette zugeordnet werden konnte, tritt im langwelligen Bereich bei etwa 500 nm auf. Durch eine Überlagerung der Emission der NCTB- mit der der NBPPP-Einheit entsteht also ein Emissionsspektrum wie Spektrum 270, das in Abbildung 27 dargestellt ist. Wird die Polymerlösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm angeregt (Spektrum 340), so kann neben der NCTB- und der NBPPP-Einheit der Polymerkette eine weitere Emission beobachtet werden, die sich durch eine Bandenverbreiterung im Emissionsbereich zwischen 430 nm und 480 nm erkennen lässt. Diese zusätzliche Emission wird der ICT-P-Emission zugeordnet. Der Vergleich der Spekten 340 und 270 deutet ebenfalls darauf hin, dass eine indirekte Anregung des ICT-P-Zustandes durch eine Elektronenübertragung vom angeregten Donator zum Akzeptor nicht möglich ist. Anderenfalls würden sich die Emissionsspektren 340 (entstanden durch NBPPP- und ICT-P-Anregung) und 270 (entstanden bei NBPPP-Anregung) nicht signifikant unterscheiden. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen einer PEI6-Lösung (Kap. 5.3.5) bestätigen diese Annahme.

Bei einer Anregung der PEI6-Lösung bei $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ (Spektrum 6 in Abbildung 26) ist die Emission der NBPPP-Einheit der Polymerkette durch die intensive Emission der ICT-P-Spezies nicht mehr zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Polymeren (Spektrum 3 und 6) bezüglich der ICT-P-Emission sind auf die unterschiedlichen Konformationen innerhalb der Kette zurückzuführen. Es kann sein, dass sich ein ICT-P-Zustand leichter in der PEI6-Polymerkette bilden kann als in der gestreckten PEI3-Polymerkette. Bei Untersuchungen der ICT-Emission von Systemen, in denen der Donator- vom Akzeptor-Molekülteil durch mehrere σ -Bindungen getrennt ist, wurde eine starke Abhängigkeit der Molekülkonformation und der damit verbundenen räumlichen Anordnung der Donator- und der Akzeptor-Einheit zueinander, auf das Emissionsverhalten festgestellt [74-78]. Es kann angenommen werden, dass es sich bei der beobachteten ICT-P-Emission um intramolekulare ICT-P-Komplexe handelt, bei denen die Ladungsübertragung entlang der Polymerkette erfolgt. Das erscheint aufgrund des Fehlens der Emission der NCTB-Grundzustandsdimere in den Fluoreszenzspektren wahrscheinlich, was ein Hinweis darauf ist, dass die intermolekularen Kettenabstände relativ groß sind.

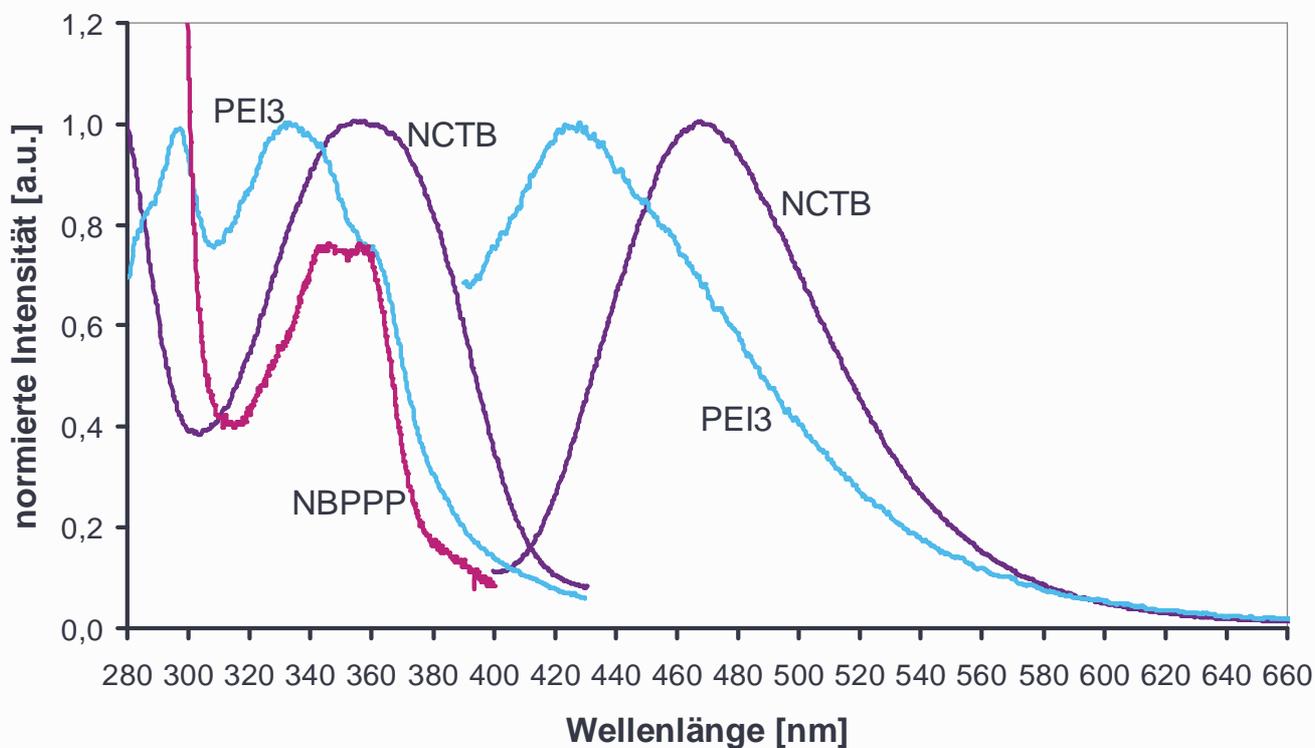


Abbildung 28: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3-, einer 10^{-4} -molaren NCTB-, sowie einer 10^{-4} -molaren NBPPP-Lösung in HFIP. PEI3: $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$, NCTB: $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$, NBPPP: $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$. Die Anregungsspektren von PEI3 und NCTB sind auf das Intensitätsmaximum, die von PEI3 und NBPPP auf die Intensität bei 360 nm normiert. Die Emissionsspektren wurden auf das Intensitätsmaximum normiert.

Bei der Untersuchung der Fluoreszenz einer 10^{-4} -molaren NCTB-Lösung in HFIP (Kap. 5.1.3.2) wurde festgestellt, dass die Tendenz zur Bildung von Grundzustandsdimeren bei diesem Molekül sehr ausgeprägt ist. Infolge dessen wurde schon in der verdünnten Lösung die Fluoreszenz des ICT- und des ICT'-Zustandes von der der Grundzustandsdimere überlagert und war schwer zu erkennen. In Abbildung 28 sind die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren einer 10^{-4} -molaren NCTB- und einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI3-Lösung in HFIP dargestellt. Die Konzentration der Lösung von PEI3 bezogen auf die *N*-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimid-Einheit beträgt

$2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. In dem dargestellten Fluoreszenzanregungsspektrum von NCTB bei $\lambda_{em} = 460$ nm (Spektrum NCTB) handelt es sich bei der Bande mit dem Intensitätsmaximum bei 360 nm um die Anregung der Grundzustandsdimere. Das Fluoreszenzanregungsspektrum der PEI3-Lösung bei $\lambda_{em} = 470$ nm (Spektrum PEI3) hat gegenüber der Anregungsbande der NCTB-Grundzustandsdimere (Spektrum NCTB) ein deutlich hypsochrom verschobenes Intensitätsmaximum. Der Vergleich der Fluoreszenzmissionsspektren von PEI3 und NCTB bei $\lambda_{ex} = 380$ nm, also bei der Anregung jenseits der Anregungsgrenze der NBPPP-Moleküle (Spektrum NBPPP), zeigt, dass die Emission der NCTB-Grundzustandsdimere in dem in HFIP gelösten Polymeren entweder nicht stattfindet oder eine untergeordnete Rolle spielt. Die Emission der NCTB-Grundzustandsdimere im Polymeren erscheint unwahrscheinlich, da ihr Intensitätsmaximum bei $\lambda_{ex} = 380$ nm um 40 nm bathochrom gegenüber dem Intensitätsmaximum der Polymer-Emission verschoben ist. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen bestätigen dieses Ergebnis (Kap. 5.3.5). Daraus kann gefolgert werden, dass die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten in einer verdünnten Lösung eine eher untergeordnete Rolle spielt. Der Fall, dass die intermolekulare Abstandsverteilung für die Bildung der NCTB-Grundzustandsdimere eine andere ist als die für die Bildung des ICT-P-Zustandes kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Ebenfalls könnte die Bildung der NCTB-Grundzustandsdimere in der Polymerlösung durch eine veränderte Molekülkonformation der NCTB-Einheit in der Polymerkette, verglichen mit der des freien NCTB-Moleküls, verhindert werden.

5.1.6 Copoly(ester-imide) als Feststoff

Die Untersuchung der Fluoreszenz der Polymere in Lösung und im festen Zustand kann wertvolle Informationen über die Wechselwirkungen der Polymerketten liefern [79-81]. So konnten intermolekulare CT-Übergänge in Polyimid-Folien anhand ihrer Fluoreszenzmissionsspektren beobachtet werden [2,82]. Es wurde eine bathochrome Emissionsbandenverschiebung mit steigender Donatoreigenschaft der Amin- und steigender Akzeptoreigenschaft der Imid-Ketteneinheit sowie eine gestiegene Emissionsintensität nach dem Tempern der Polyimide, was eine Erhöhung der Dichte zur Folge hat, beobachtet. Über Fluoreszenzuntersuchungen an thermotropen flüssigkristallinen Polyestern aus Poly[(ethylterephthalat)-co-(*p*-oxybenzoat)] konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Bildung der LC-Phase und der Emissionsintensität der PET-Grundzustandsdimere besteht [83]. Es kann daher angenommen werden, dass die Fluoreszenzuntersuchungen an thermotropen Copoly(ester-imiden) ebenfalls wertvolle Informationen über die molekulare Ordnung der Polymere liefern können.

Neben der Art der Monomerbausteine und deren Sequenz, die durch die Synthese festgelegt werden, beeinflusst auch die anschließende Produktbehandlung die Mikrostruktur des Polymeren, die letztendlich für die Produkteigenschaften ausschlaggebend ist. Das Aufschmelzen bei 310°C und das anschließende Abschrecken von Copoly(ester-imiden), die *tert*-Buthylhydrochinon als eine der monomeren Einheiten enthalten, führte zur Ausbildung einer LC-Phase im Feststoff (Polymerproben: PEI1, PEI2 und PEI3). Sie zeichnet sich im Vergleich zu amorphen Polymeren, die Bisphenol-A als eine ihrer monomeren Einheiten enthalten (Polymerproben: PEI4, PEI5, PEI6), durch kleinere intermolekulare Abstände aus.

Das Fluoreszenzverhalten der Copoly(ester-imide) PEI1 und PEI4 wurde im Feststoff untersucht. Beide Polymere enthalten 5 mol% PEN, wobei das PEI4 als amorpher und das PEI1 als flüssigkristalliner Feststoff vorliegt. Die Fluoreszenzmissionsspektren beider Polymere sind in Abbildung 29 mit dem Fluoreszenzmissionsspektrum einer PEN-Folie bei $\lambda_{ex} = 410$ nm verglichen dargestellt.

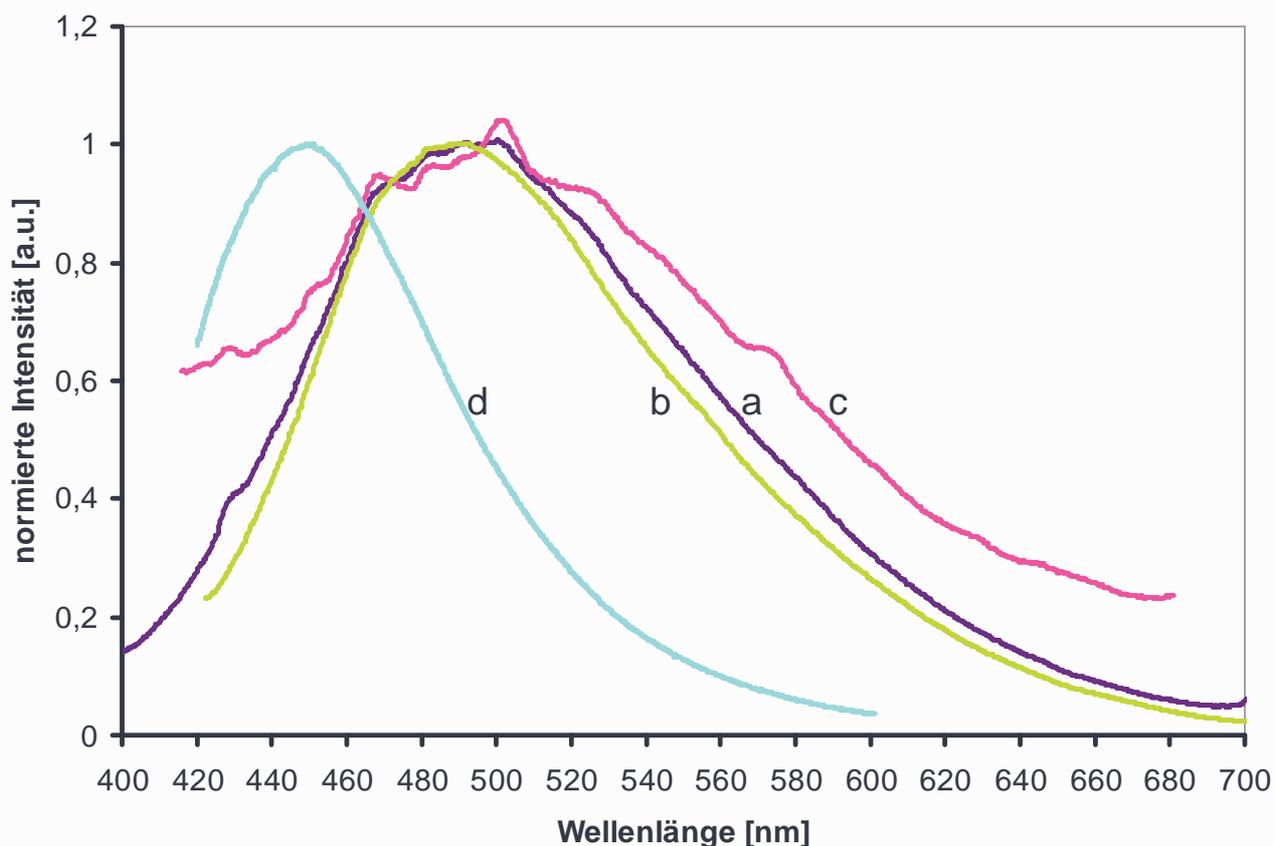


Abbildung 29: Fluoreszenzemissionsspektren von a) PEI1 bei $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, b) PEI1 bei $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, c) PEI4 bei $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, und d) PEN bei $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm. Die Spektren sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die in Abbildung 29 dargestellten Spektren der Copoly(ester-imide) unterscheiden sich deutlich von denen, die an Polymerlösungen (Kap. 5.1.5) gemessen wurden. Das kann zum einen dadurch begründet werden, dass im Feststoff die lokale Konzentration der chromophoren Gruppen verglichen mit der einer Lösung sehr viel höher ist. Das hat zur Folge, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren im Grundzustand stärker werden und demzufolge die Emission der intermolekularen Komplexe die der einzelnen Kettensegmente stark überlagert. Zum anderen ist die Beweglichkeit der Polymerketten im Feststoff verglichen mit der in einer Lösung erheblich kleiner. Dadurch sind auch die an den intermolekularen Komplexen beteiligten Kettensegmente an ihrer Bewegung gehindert. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich ähnlich wie bei den Polyimiden [2,3,87] bei der hier beobachteten Emission um die der intermolekularen CT-Komplexe (Grundzustandskomplexe bzw. Exciplexe) handelt, bei denen im angeregten Zustand eine Ladungstrennung auftritt. Durch eine Diffusionsbewegung können besonders in polaren Lösungsmitteln angeregte Zustände mit Ladungstrennung zu Radikationen dissoziieren, die nichtstrahlend zerfallenden. Polare Lösungsmittel wie HFIP unterstützen die Dissoziation durch eine energetische Stabilisierung der freien Ionen [84,85]. Dieser Mechanismus des strahlungslosen Zerfalls, der neben ISC die Fluoreszenz der angeregten Zustände mit Ladungstrennung quenchen kann, entfällt im Feststoff. Es kann demnach erwartet werden, dass im Feststoff eine Emission der intermolekularen CT-Komplexe beobachtet werden kann, die in einer Lösung nicht auftreten oder überwiegend nichtstrahlend zerfallen.

Da die Copoly(ester-imide) jeweils aus mehreren unterschiedlichen chromophoren Gruppen bestehen, ergeben sich mehrere Möglichkeiten für die intermolekularen Wechselwirkungen. Anhand der Bandenlage der in Abbildung 29 dargestellten Fluoreszenzemissionsspektren kann aber festgestellt werden, dass die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ketteneinheiten an der beobachteten

Emission entweder nicht beteiligt sind oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Fluoreszenzemissionsspektren der Copoly(ester-imide) haben unabhängig von der Anregungswellenlänge ein Intensitätsmaximum bei 490 nm. Diese Lage des Intensitätsmaximums stimmt gut mit der aus der Literatur bekannten überein (480 nm), die für eine 50 μm -dicke Polyimid-Folie "Ultem" bestimmt und den intermolekularen CT-Komplexen zugeordnet wurde [82]. "Ultem" enthält keine 2,6-Naphthalindicarboxylat-Kettensegmente und ist aus ähnlichen chromophoren Gruppen aufgebaut (Bisphenol-A und *N*-Phenylphthalimid) wie die hier untersuchten Copoly(ester-imide), die Bisphenol-A und *N*-Phenyltrimellitimid enthalten. Daher kann angenommen werden, dass es sich bei den intermolekularen CT-Komplexen, deren Emission bei 490 nm beobachtet wird, nicht um Wechselwirkungen mit den 2,6-Naphthalindicarboxylat-Kettensegmenten handelt. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der Copoly(ester-imide) bestätigen diese Annahme eindeutig (Kap. 5.3.6).

Es wurde eine ICT-P-Emission von Komplexen zwischen einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- und einer Trimellitimid-Gruppe in HFIP-Lösungen der Copoly(ester-imide) mit einem Intensitätsmaximum bei 420 nm festgestellt (Kap. 5.1.5), was dafür spricht, dass es sich bei der Emission mit dem Intensitätsmaximum bei 490 nm nicht um ICT-P-Komplexe handelt, an denen die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ketteneinheit des Polymeren beteiligt ist. Anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der Substanzgemische aus DMN und NCTD (Kap. 5.3.4) wurde festgestellt, dass die Exciplexe aus DMN und NCTD strahlungslos zerfallen und die Emission der Grundzustandskomplexe nur bis ungefähr 490 nm registrierbar ist. Da bekannt ist, dass die intermolekularen Abstände für eine Exciplex-Bildung kleiner sind als die für eine Grundzustandskomplex-Bildung [29], kann angenommen werden, dass die intermolekularen Abstände im Copoly(ester-imid)-Feststoff ausreichend klein sind, damit bei einer Anregung von 2,6-Naphthalindicarboxylat ausschließlich nichtstrahlend zerfallende Exciplexe zwischen den 2,6-Naphthalindicarboxylat- und den Trimellitimid-Ketteneinheiten gebildet werden. Damit kann erklärt werden, dass das Fluoreszenzemissionsspektrum der Copoly(ester-imide) (Abbildung 29) unverändert bleibt, unabhängig davon, ob die Anregung innerhalb ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) oder jenseits der Absorption von 2,6-Naphthalindicarboxylat stattfindet ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$).

Grundzustandsdimere von 2,6-Naphthalindicarboxylat können bei ausreichend hohen Konzentrationen jenseits der Monomerabsorption angeregt werden [90]. Das Fluoreszenzemissionsspektrum von PEN bei $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ist in Abbildung 29 dargestellt. Das Intensitätsmaximum der Bande, die der Grundzustandsemission zugeordnet wurde, liegt bei 450 nm, demzufolge kann es sich bei der Emission der Copoly(ester-imide) nicht um die der Grundzustandsdimere des 2,6-Naphthalindicarboxylates handeln.

Anhand der der Literatur entnommenen Informationen sowie der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.3.6) lässt sich feststellen, dass die Emission der Copoly(ester-imide) weder von den einzelnen noch den miteinander wechselwirkenden 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ketteneinheiten stammt. Das Emissionsmaximum der monomeren 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ketteneinheit, die bis 370 nm anregbar ist, wurde bei der Untersuchung von Poly(ethylen-terephthalat-co-ethylen-2,6-naphthalindicarboxylat) mit 1 mol% Ethylnaphthalat bei 380 nm beobachtet und die Intensität der strukturierten Emissionsbande betrug bei 450 nm nur noch 10% des Maximums [86]. Es kann also angenommen werden, dass die intermolekulare Wechselwirkung in den Copoly(ester-imiden) zwischen den 2,6-Naphthalindicarboxylat- und den Trimellitimid-Ketteneinheiten so stark ist, dass die Monomeremission unterdrückt wird.

Das Intensitätsmaximum der PEN-Excimer-Emission lag bei Poly[(ethylen-2,6-naphthalindicarboxylat)-co-(*p*-oxybenzoat)] (PEN 50% / OBA 50%) bei 430 nm [83]. Bei Untersuchungen von DMN in einer PMMA-Matrix wurde festgestellt, dass schon ab 1 mol%

DMN-Gehalt (bezogen auf die Monomereinheit der Matrix) eine Excimer-Emission zu beobachten ist [88]. Der prozentuelle Anteil an 2,6-Naphthalindicarboxylat in den hier untersuchten Copoly(ester-imiden) ist 5 mol% und höher. Durch die unterschiedlichen Dichten der PMMA-Matrix und der Copoly(ester-imide) kann er allerdings nicht direkt zu einem Vergleich herangezogen werden. Des Weiteren ist durch die starke Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den 2,6-Naphthalindicarboxylat- und den Trimellitimid-Ketteneinheiten der effektive prozentuelle Anteil deutlich geringer. Darüber hinaus ist der überwiegende Teil von 2,6-Naphthalindicarboxylat in den Copoly(ester-imiden) innerhalb der Polymerkette zu mindestens einem Aromaten benachbart (Bisphenol-A oder *tert*-Butylhydrochinon), was die Lebensdauer seines angeregten Zustands wesentlich verkürzt. Das wiederum vermindert grundlegend die Wahrscheinlichkeit für die Excimer-Bildung [89], was dafür spricht, dass eine Excimer-Emission in den untersuchten Copoly(ester-imiden) nicht zu beobachten ist.

5.2 Molecular Modeling

Die bathochrom verschobene ICT-Emission von NCTD wird anhand der Ergebnisse der theoretischen Berechnungen mit HyperChem™ diskutiert. Die Änderungen des Torsionswinkels (TICT-Model, siehe Kap. 3.1.5), des Diederwinkels, die pseudo-Jahn-Teller Kopplung und die intramolekulare Exciplexbildung werden als mögliche intramolekulare Relaxationswege betrachtet. Die Änderung des Diederwinkels als eine mögliche Erklärung der dualen Fluoreszenz wurde von Grose und Pesquer für *N*-Pyrrolidinylnitril [34,35] vorgeschlagen. Der ICT-Zustand in diesem sogenannten WICT-Model wird durch die Entkopplung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs vom π -Elektronensystem des Aromaten erreicht, die durch die Pyramidalisierung von Stickstoff zustande kommt. Der ICT-Zustand im WICT-Model zeichnet sich somit durch eine starke Abweichung von der planaren Geometrie am Stickstoff aus. Im Gegensatz dazu erfolgt die lösungsmittelinduzierte pseudo-Jahn-Teller Kopplung schon bei einer kleinen Abweichung von der Planarität, die den Energieunterschied zwischen S_1 und S_2 verkleinert und somit die vibronische Kopplung zwischen diesen beiden angeregten Zuständen ermöglicht [91,92].

5.2.1 Berechnungen für NCTD

5.2.1.1 NCTD Monomeres

Die Optimierung der Molekülgeometrie von NCTD wurde im Vakuum mit der AM1-Methode durchgeführt. Der Torsionswinkel zwischen den Ebenen der Phenyl- und der Trimellitimid-Einheit beträgt in der Molekülkonformation mit der kleinsten Energie 28° . Der Stickstoff ist dabei sp^2 -hybridisiert. Wie in Abbildung 30 dargestellt, zeigt das mit der ZINDO/S-Methode berechnete UV-Absorptionsspektrum für diese Konformation eine gute Übereinstimmung mit dem an der Cyclohexanlösung gemessenen UV-Absorptionsspektrum, woraus geschlossen werden kann, dass der Einfluss eines unpolaren Mediums wie Cyclohexan auf die Molekülgeometrie bzw. das UV-Absorptionsspektrum des NCTD-Moleküls klein ist. Daraus wird gefolgert, dass die AM1-Methode für die Optimierung der Molekülgeometrie und die ZINDO/S-Methode für die Berechnung der Molekülorbitale gut geeignet ist. Der mit der AM1-Methode ermittelte energetisch günstige Torsionswinkel stimmt auch mit Angaben in der Literatur gut überein. J. P. LaFemina et. al. hatten für *N,N'*-Diphenylpyromellitimid mit der CNDO/S3-Methode einen Torsionswinkel von 30° berechnet [68]. In dem anhand der theoretischen Berechnungen ermittelten UV-Spektrum existieren zwei HOMO-LUMO-Übergänge, die dem ICT-Übergang entsprechen: einer bei 333.9 nm mit einer Oszillatorstärke von 0.0 und einer bei 317.9 nm mit einer von Null verschiedenen Oszillatorstärke. Da HyperChem™ die aus Symmetriegründen verbotene aber vibronisch erlaubten Übergänge nicht berücksichtigt (siehe Kap. 3.2), kann es sein, dass es sich bei dem Übergang bei 333.9 nm um den niedrigsten Übergang handelt. Dafür sprechen auch die der Literatur entnommenen Informationen. Für *N*-Phenylphthalimid, das dem NCTD ähnlich ist wurde von Kagan et al. [93] ein ICT-Übergang bei 333 nm errechnet.

Die Gesamtenergie des NCTD-Moleküls in Abhängigkeit vom Diederwinkel und vom Torsionswinkel zwischen der Phenylen- der Trimellitimid-Ebene wurde mit der AM1-Methode berechnet. Die Ergebnisse der Energie- und Dipolmomentberechnungen für die einzelnen Molekülkonformationen sind in Tabelle 4 dargestellt. Für einen gegebenen Torsions- bzw. Diederwinkel wurde die Optimierung der Geometrie für den Grundzustand des Moleküls im Vakuum durchgeführt. Eine Optimierung im S_1 -Zustand ist mit HyperChemTM nicht möglich. Daher wurde die für den S_0 -Zustand optimierte Geometrie als Basis für die Berechnung der Energie des Moleküls im S_1 -Zustand herangezogen. Dementsprechend sind die Werte der Energie und des Dipolmoments, die für den S_1 -Zustand berechnet wurden, als Näherung zu betrachten, da sich nach der elektronischen Anregung die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls ändert, die durch Parameter wie Bindungslängen und -winkel gekennzeichnet ist. Die in der Tabelle 4 zusammengefassten Werte sind zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Gesamtenergie des Moleküls vom Torsions- bzw. vom Diederwinkel zusätzlich in Abbildung 31 und 32 graphisch dargestellt.

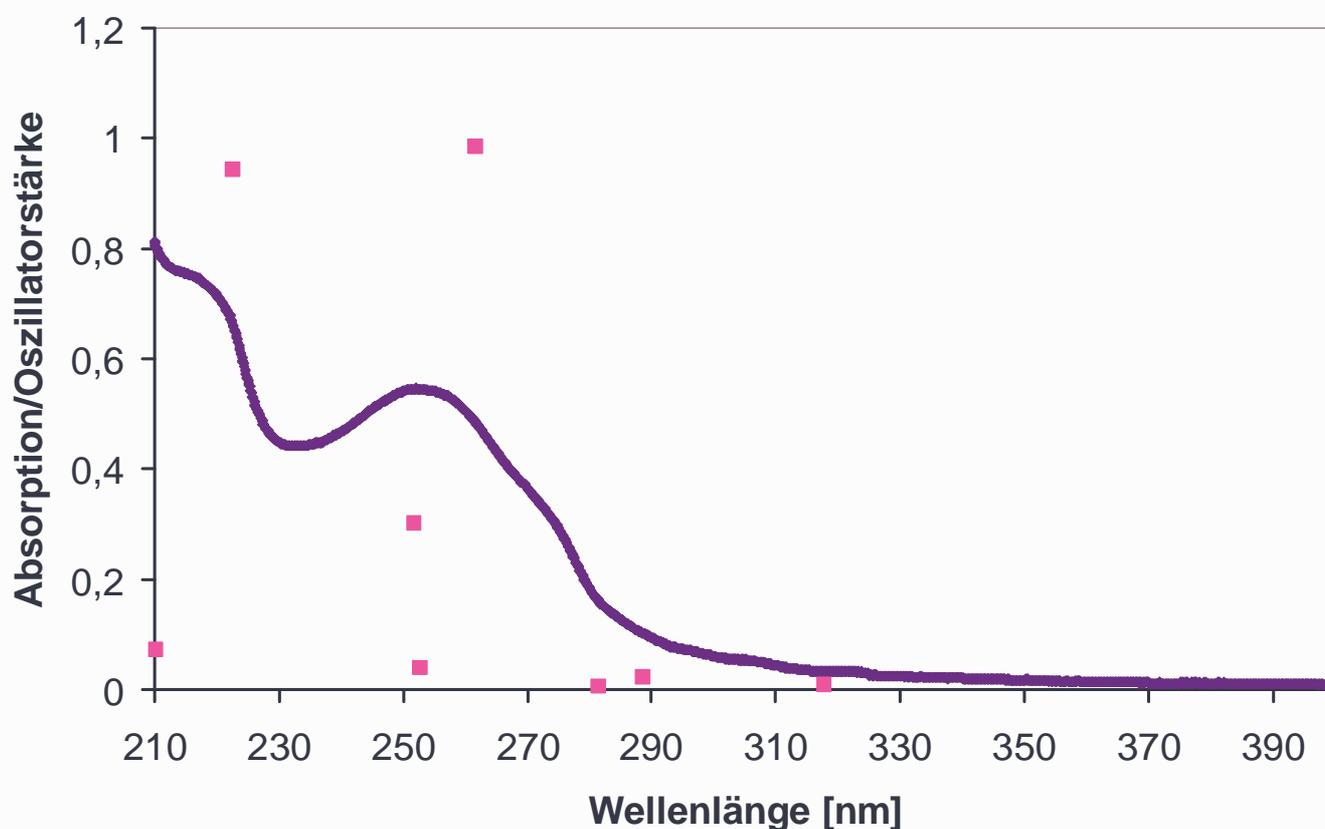


Abbildung 30: Das UV-Spektrum einer 10^{-5} -molaren Lösung von NCTD in Cyclohexan und die theoretisch mit der ZINDO/S-Methode berechneten UV-Absorptionsübergänge von NCTD im Vakuum mit den dazugehörigen Oszillatorstärken.

Tab.4. Nach der AM1-Methode für NCTD berechnete Dipolmomente und Gesamtenergiewerte bei unterschiedlichen Torsions- und Diederwinkeln

Torsionswinkel	S ₀		S ₁	
	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]
0°	-6063.28	4.21	-5975.39	3.69
10°	-6063.64	4.19	-5977.04	7.01
20°	-6064.00	4.13	-5975.88	6.58
28°	-6064.08	4.04	-5974.69	6.24
30°	-6064.08	4.06	-5974.20	6.10
40°	-6063.83	3.89	-5971.57	5.43
50°	-6063.29	3.70	-5967.93	4.49
60°	-6062.59	3.48	-5964.20	6.74
70°	-6061.96	3.24	-5958.97	2.44
80°	-6061.60	3.09	-5956.69	2.98
90°	-6061.49	3.01	-5955.91	3.51
Diederwinkel				
90°	-6014.31	4.27	-5919.17	3.62
100°	-6030.46	4.27	-5937.88	4.09
110°	-6041.64	4.24	-5948.29	4.68
120°	-6049.29	4.18	-5941.55	4.47
130°	-6054.93	4.21	-5943.46	3.37
140°	-6058.92	4.18	-5964.72	5.05
150°	-6061.49	4.16	-5969.78	5.68
160°	-6063.68	4.15	-5974.59	6.36
170°	-6063.78	4.17	-5975.10	6.50
180°	-6064.08	4.04	-5974.58	6.20

Das Energieminimum des NCTD-Moleküls im Grundzustand wird bei einem Torsionswinkel von 28° und einem Diederwinkel von 180° erreicht. Bei dieser Geometrie ist noch eine gewisse Konjugation der Donator- und Akzeptoreinheit gegeben, wohingegen sie bei einem Torsionswinkel von 90° nicht mehr zu erwarten ist. Das wurde anhand der theoretisch berechneten Elektronenverteilung in den zu berücksichtigenden Orbitalen bestätigt. Die berechnete Rotationsbarriere um die *N*-Aryl-Bindung im Grundzustand zwischen Torsionswinkeln von 28° und 90° beträgt 2.59 kcal/mol (12.35 kJ/mol). Sie ist mit der von Ethan (12 kJ/mol) vergleichbar und kann bei Raumtemperatur überwunden werden [94]. Eine Konformerentrennung bei Raumtemperatur ist erst bei einer Rotationsbarriere von 85-125 kJ/mol möglich [94]. Zur Überprüfung des mit HyperChem™ errechneten Wertes für NCTD wurde die Rotationsbarriere für Ethan zwischen den Torsionswinkel von 60° und 0° mit der AM1-Methode bestimmt. Sie betrug 1,2492 kcal/mol (5,96 kJ/mol), was der Hälfte des Literaturwertes entspricht. Verdoppelt man den für NCTD berechneten Wert für die Rotationsbarriere, bleibt er trotzdem noch unterhalb dem, der für die Konformerentrennung bei Raumtemperatur notwendig wäre. Der Einfluss eines Lösungsmittels, besonders eines polaren, protischen könnte die Rotationsbarriere aber erhöhen. Da mit einem größer werdenden Torsionswinkel das berechnete Dipolmoment des Moleküls im Grundzustand kleiner wird (Abbildung 31), begünstigen polare Lösungsmittel kleinere Torsionswinkel. Außerdem wird durch die stärkere Wechselwirkung des polaren Lösungsmittels mit dem Molekül die Solvathülle größer, die die Torsionswinkeländerung erschwert. Der Einfluss einer mit dem Molekül stark wechselwirkenden Solvathülle kann somit den energetisch günstigsten Torsionswinkel sowie die Rotationsbarriere um die *N*-Aryl-Bindung verändern.

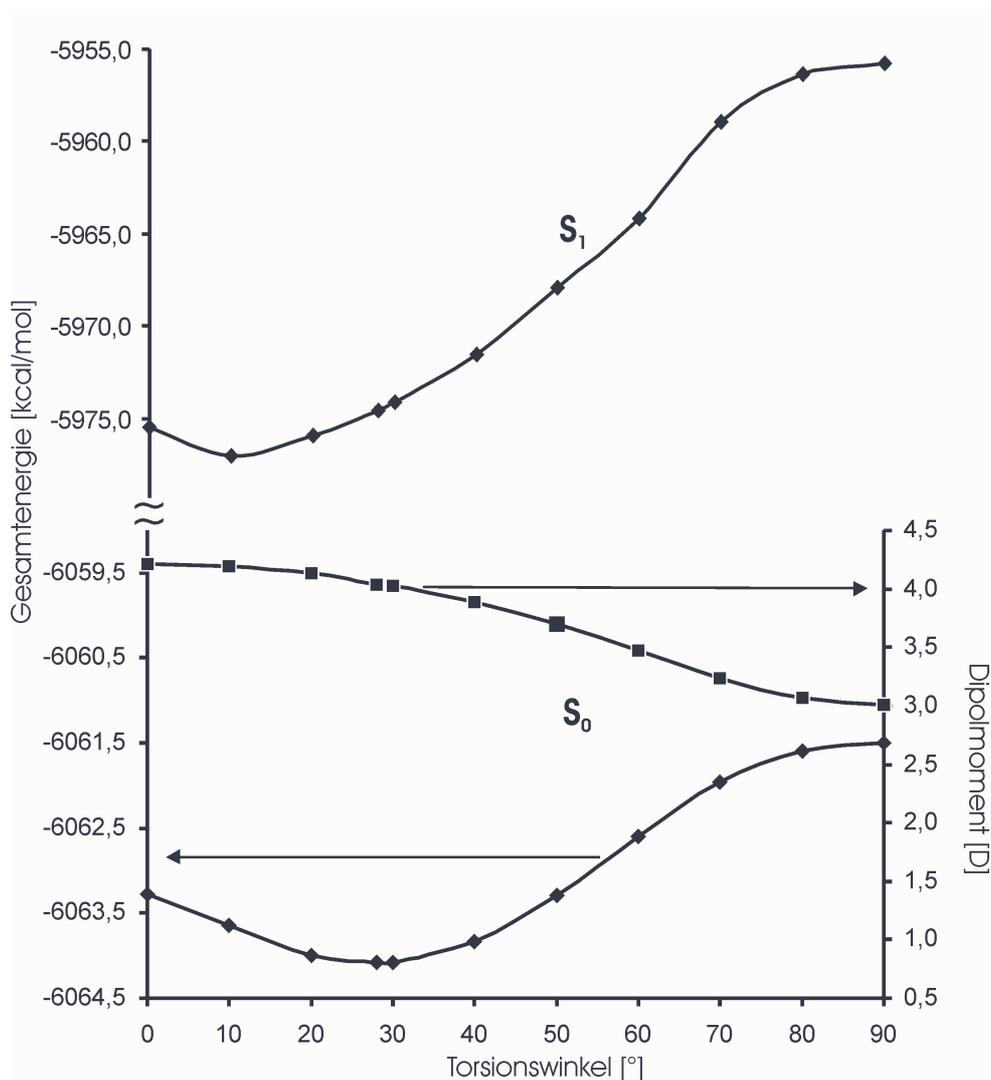


Abbildung 31: Die mit der AM1-Methode berechnete Molekülgesamtenergie von NCTD im angeregten und im Grundzustand sowie das Dipolmoment im Grundzustand bei unterschiedlichen Torsionswinkeln. Zu beachten ist der Wechsel der Energieskala für S₁.

Nach AM1-Berechnungen weist der Imidstickstoff des NCTD-Moleküls im Grundzustand bei jedem Torsionswinkel eine sp^2 -Hybridisierung auf, wenn sich das Molekül im Energieminimum befindet. Dabei kann sich sein freies Elektronenpaar an den mesomeren Grenzstrukturen sowohl mit den Imidsauerstoffen als auch mit dem 4-Carboxyphenyl beteiligen, was einem Energiegewinn gegenüber einer sp^3 -Hybridisierung zur Folge hat. Diesem Energiegewinn, der durch die π -Elektronenkonjugation nur bei kleinen Torsionswinkeln entsteht, wirkt die sterische Wechselwirkung der Imid-Carbonylsauerstoffe und der *ortho*-Wasserstoffe am Phenylrest entgegen. Wie Abbildung 31 zu entnehmen ist, wird die energetisch ungünstigste Konformation bei einem Torsionswinkel von 90° erreicht. Bei dieser Konformation ist die mesomere Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem π -Orbital des Phenylrestes am geringsten, außerdem erhöhen sterische Wechselwirkungen der *ortho*-Wasserstoffe der Phenylengruppe mit dem freien Elektronenpaar (p -Orbital) des Stickstoffs die Gesamtenergie des Moleküls.

Die Gesamtenergie des NCTD-Moleküls im ersten angeregten Zustand, die mit der AM1-Methode theoretisch ermittelt wurde, hängt viel stärker vom Torsionswinkel ab als die im Grundzustand (Abbildung 31). So ist die Rotationsbarriere um die *N*-Aryl-Bindung im angeregten Zustand stark vergrößert und die Molekülgesamtenergie erreicht ihr Minimum bei einem

Torsionswinkel von 10° , im Vergleich zu 28° im Grundzustand. Das hier ermittelte Gesamtenergieminimum im angeregten Zustand bei einem Torsionswinkel von 10° stimmt näherungsweise mit dem für *N*-Phenylphthalimid mit der MNDO-Methode berechneten Minimum bei einem Torsionswinkel von 0° [42] überein. Die vom Torsionswinkel abhängige Veränderung des Dipolmomentes im S_1 -Zustand gehorcht keiner Gesetzmäßigkeit. Für einen gegebenen Torsionswinkel liegt aber das Dipolmoment des angeregten Zustandes meist höher als das des Grundzustandes (Tabelle 4). Das größte Dipolmoment wird bei einem Torsionswinkel von 10° erreicht. Daraus kann man schließen, dass kleine Torsionswinkel besonders in polaren Lösungsmitteln im Grund- aber besonders im angeregten Zustand energetisch bevorzugt sind, was der TICT-Theorie als Erklärung für die bathochrom verschobene Emission widerspricht [105]. Gegen die TICT-Theorie sprechen auch Fluoreszenzuntersuchungen an Molekülen wie *N*-Methylphthalimid [60] oder *N*-Cyclohexylphthalimid [10], die ähnlich wie NCTD Phthalimid als eines ihrer Strukturelemente enthalten. *N*-Methylphthalimid zeigt eine Emission in Acetonitril ($\epsilon = 3.75$ bei 20°C , el. Dipolmoment = 3.44 D) mit einer deutlich anomalen Stokes-Verschiebung des Emissionsmaximums, das bei 390 nm liegt [60]. Da man bei einem Methylsubstituenten nicht von einem relevanten Torsionswinkel sprechen kann, muss ein anderer Mechanismus bei der Relaxation des angeregten Zustands wirksam sein. *N*-Cyclohexylphthalimid zeigt ebenfalls eine anomale Stokes-Verschiebung des Emissionsmaximums, das in HFIP bei 435 nm liegt [4]. Aufgrund dessen, dass es keine Konjugation zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Cyclohexylsubstituenten gibt, kann die Veränderung des Torsionswinkels zwischen der Phthalimid- und der Cyclohexyl-Ebene bei einer Drehung des Substituenten um die N-C-(Cyclohexyl)-Bindung keine elektronische Entkopplung der Systeme Cyclohexyl und Phthalimid und damit keine energetische Stabilisierung des angeregten Zustandes verursachen. Ein Cyclohexylsubstituent kann darüber hinaus an einer Elektronenübertragung nicht teilnehmen, da er für eine Ladungsdelokalisierung ungeeignet ist und ein Zustand in dem er eine Ladung trägt energetisch äußerst ungünstig ist. Beides spricht also dafür, dass auch im Fall von *N*-Cyclohexylphthalimid nicht die Torsionswinkeländerung die anomale Stokes-Verschiebung der Emissionsbande verursacht. Als Nächstes soll eine Stickstoffpyramidalisierung als energetisch stabilisierender Relaxationsmechanismus des angeregten Zustandes im NCTD-Molekül diskutiert werden.

Die Veränderung der Stickstoffhybridisierung und damit des Diederwinkels hat einen weitaus größeren Einfluss auf die Gesamtenergie des NCTD-Moleküls als die Veränderung des Torsionswinkels (siehe Tabelle 4) wobei die Diederwinkeländerung nicht von der Torsionswinkeländerung entkoppelt ist. Bei einem bestimmten Diederwinkel stellte sich bei der Optimierung der Geometrie des Moleküls mit der AM1-Methode der energiegunstigste Torsionswinkel ein, der für kleiner werdenden Diederwinkel immer größer wurde.

Verkleinert sich der Diederwinkel des Moleküls im Grundzustand von 180° auf 150° , so steigt die Gesamtenergie des Moleküls nur wenig an (Abbildung 32). Bei 150° wird die Gesamtenergie erreicht, die das Molekül auch bei einem Torsionswinkel von 90° erreicht. Verkleinert man den Diederwinkel von 150° weiter, wird der Anstieg der Molekülgesamtenergie sehr groß, so dass Diederwinkeln kleiner als 150° unwahrscheinlich sind. Analoges gilt für den angeregten Zustand, bei dem sich die Gesamtenergie des Moleküls für die Diederwinkel zwischen 180° und 150° nur wenig verändert und für kleinere Winkel deutlich ansteigt. Eine Besonderheit des angeregten Zustandes ist, dass er sein schwach ausgeprägtes Energieminimum bei einem Diederwinkel von 170° erreicht. Die errechneten Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustandes sprechen ebenfalls dafür, dass eine leichte Abweichung von der sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs im Grundzustand möglich ist und im angeregten Zustand begünstigt wird. Im Grundzustand hat nämlich die Diederwinkeländerung kaum Einfluss auf das Dipolmoment und im angeregten Zustand ist das Dipolmoment für einen Winkel von 170° am größten (Tabelle 4). Die Verwendung

eines polaren Lösungsmittels kann demnach zu einer leichten Verkleinerung des Diederwinkels im angeregten Zustand führen. Das begünstigt die Kopplung zwischen LE- und ICT-Zustand, was die pseudo-Jahn-Teller-Kopplung als Erklärung der dualen Fluoreszenz von NCTD zulässt.

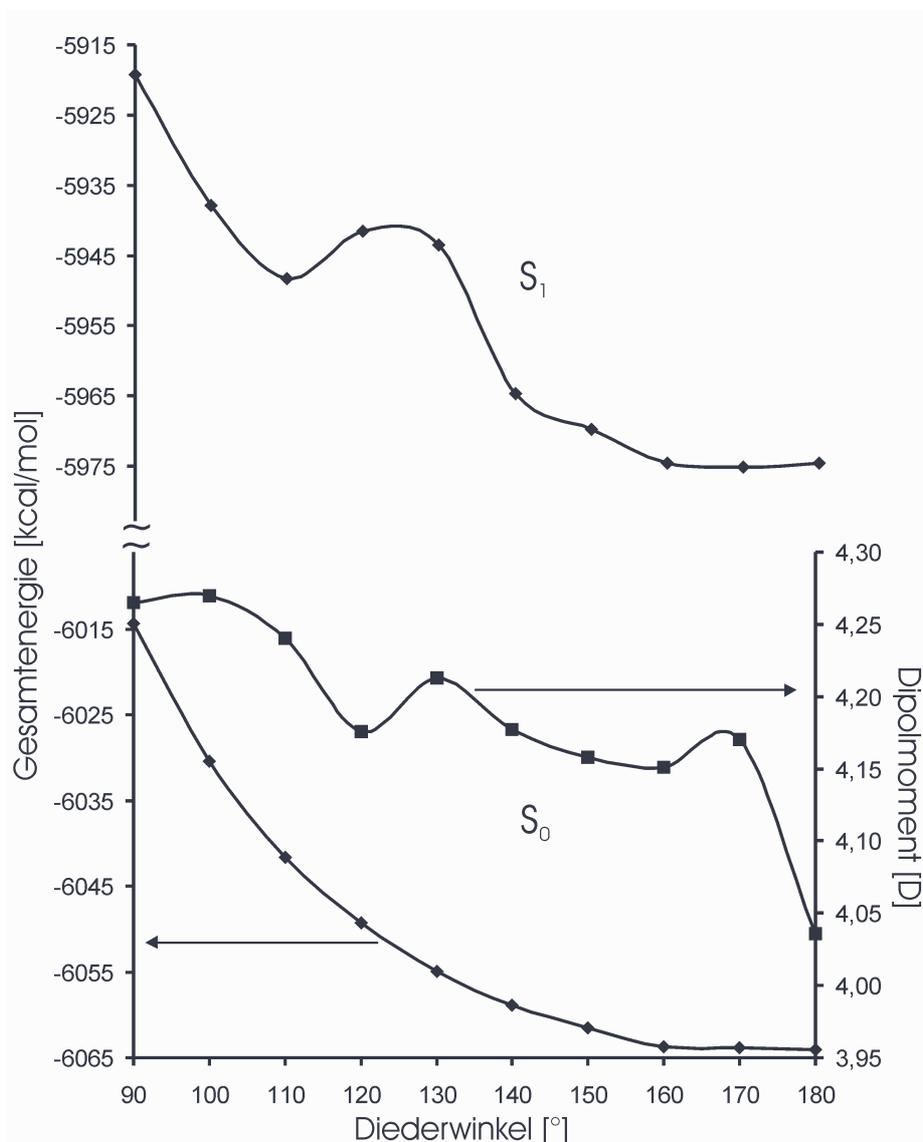


Abbildung 32: Die mit der AM1-Methode berechnete Molekülgesamtenergie von NCTD im angeregten und im Grundzustand sowie das Dipolmoment im Grundzustand bei unterschiedlichen Diederwinkeln. Zu beachten ist der Wechsel der Energieskala für S_1 .

Die Orbitalenergien von HOMO und LUMO, die mit der ZINDO/S-Methode berechnet wurden, werden in Abbildung 33 für unterschiedliche Torsions- und Diederwinkel miteinander verglichen. Mit fortschreitender Verdrillung der Donator- und der Akzeptoreinheit gegeneinander sinkt die HOMO-Energie bei gleichzeitigem Anstieg der LUMO-Energie. Daraus ergibt sich, dass mit steigender Verdrillung die Emission bei immer kleineren Wellenlängen zu beobachten wäre. Somit kann die TICT-Bildung nicht für die Energieerniedrigung der emittierenden Spezies verantwortlich sein [105]. Die Diederwinkeländerung zwischen 180° und 160° hat keinen Einfluss auf die Energie des HOMO. Die Energie des LUMO erreicht ihr Minimum bei 170° , das aber so schwach ausgeprägt ist, dass der Unterschied zu den Energiewerten der benachbarten Diederwinkel noch innerhalb der Fehlergrenzen zu erwarten ist. Sollte sich das Minimum des HOMO-LUMO-Energieunterschiedes tatsächlich bei 170° befinden, wäre es so schwach ausgeprägt, dass die Diederwinkeländerung nicht allein für die bathochrom verschobene Emission verantwortlich

gemacht werden kann. Sie könnte aber andere Effekte unterstützen. Nach der Theorie der pseudo-Jahn-Teller Kopplung wird z.B. eine geringfügige Änderung der Stickstoffhybridisierung für das Auftreten der ICT-Emission als eine notwendige Bedingung angesehen [17]. Bei Diederwinkeln von weniger als 160° steigt der HOMO-LUMO-Energieunterschied mit kleiner werdendem Winkel kontinuierlich an.

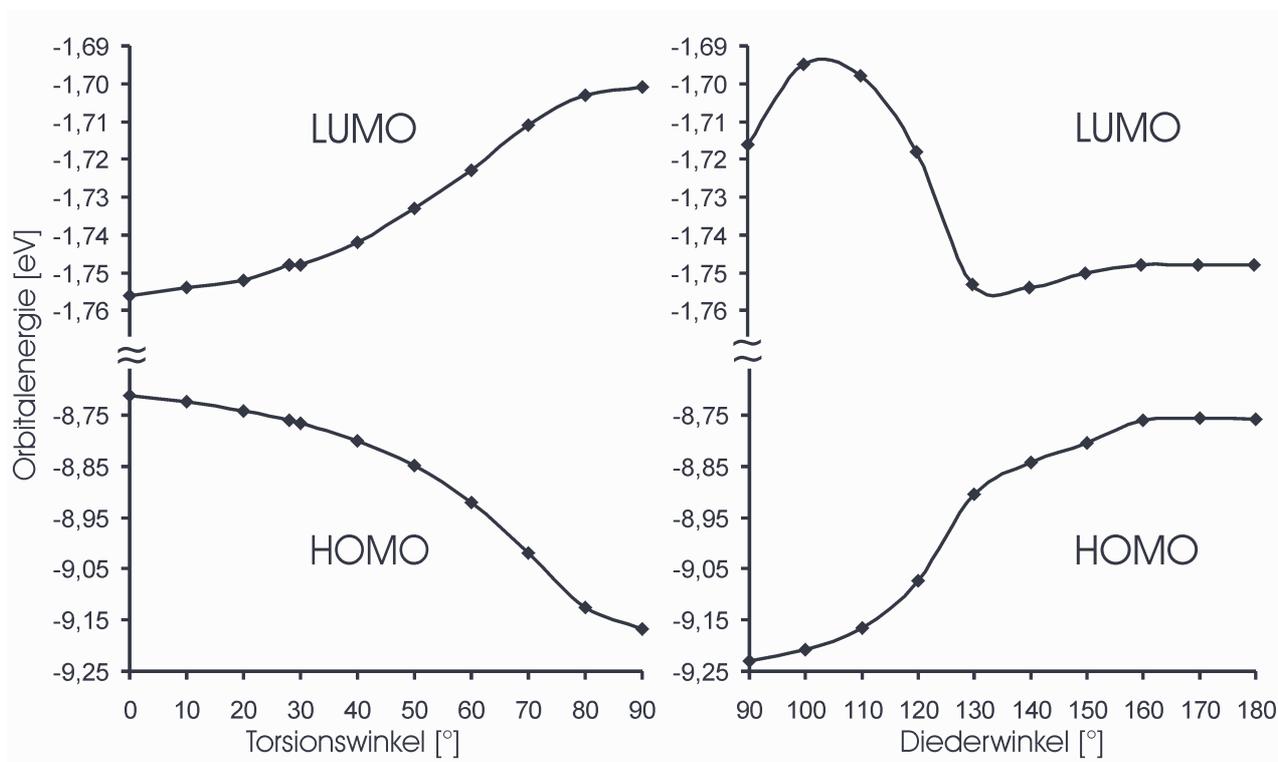


Abbildung 33: Orbitalenergie von HOMO und LUMO in NCTD bei unterschiedlichen Torsions- und Diederwinkeln. Zu beachten ist die Änderung der Energieskala für LUMO.

Eine eindeutige Bestätigung der hier dargestellten Rechenergebnisse, die für die torsionswinkelabhängige Emissionswellenlänge erhalten wurden (Abbildung 33 links) und die dafür sprechen, dass die TICT-Theorie nicht zur Erklärung der bathochrom verschobenen Emission in den Fluoreszenzspektren von NCTD herangezogen werden kann, wurde für NCTD-ähnliche Moleküle in der Literatur gefunden. Anhand der Untersuchungsergebnisse von Hasegawa et al. [10] über die Auswirkung der Substitution von *N,N'*-Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid in den *N*-Phenylen-Aromaten auf sein Emissionsverhalten in Dichlormethan konnte festgestellt werden, dass die Emission der *meta*-substituierten Derivate bei kleinerer Energie erfolgt als die der *ortho*-substituierten, bei denen die coplanare Konformation sterisch gehindert ist. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Molekülkonformation und Emissionsenergie stellten Demeter et al. [95] fest, die die Fluoreszenzverhalten von *N*-Phenyl-benzo[*c*]phthalimid und *N*-(2-Methylphenyl)-benzo[*c*]phthalimid in Acetonitril, Diethylether und in Hexan untersucht haben. Auch bei diesen Molekülen emittiert das am *N*-Phenylen-Aromaten *ortho*-substituierte Molekül unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel bei einer höheren Energie als sein nichtsubstituiertes Derivat. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Methylgruppe in *meta*- oder *para*-Position eine bathochrome Verschiebung der Emission zur Folge hat, da sie mit ihrem +I-Effekt die Elektronen-Donator-Fähigkeit des *N*-Phenyl-Substituenten steigert und die Ladungsdelokalisierung im angeregten Zustand energetisch begünstigt. Anhand dieser Beispiele wird deutlich, dass nur eine derartige Substitution, die eindeutig die Coplanarität der Donator- und der Akzeptor-Einheit im Molekül stört, eine hypsochrome Verschiebung der Emission bewirkt.

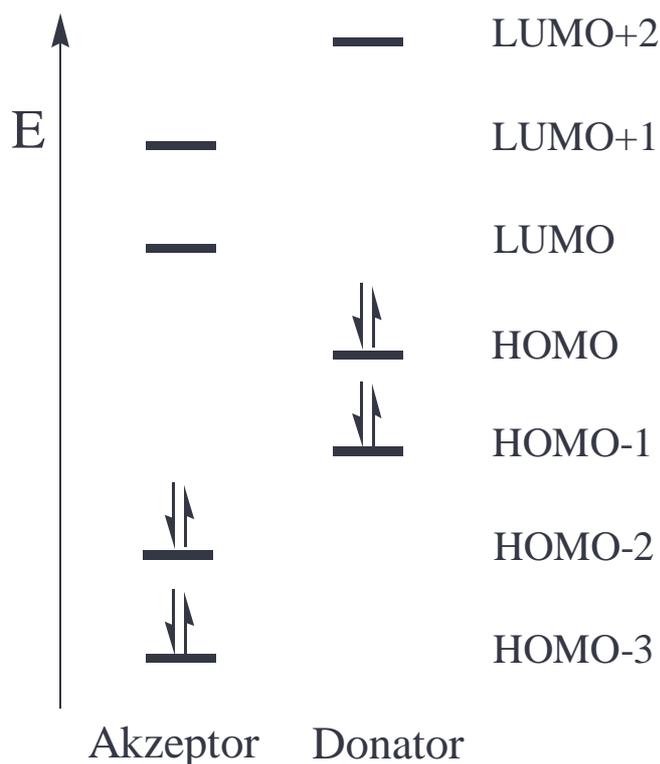


Abbildung 34: Mit der ZINDO/S-Methode berechnete elektronische Konfiguration von NCTD. Die Lokalisierung der größten Elektronendichte der einzelnen Orbitale auf der Donator- (4-Carboxyanilin) und der Akzeptor-Einheit (Trimellit) sowie ihre energetische Reihenfolge bleibt unabhängig von Torsions- und Diederwinkel annähernd bestehen.

Absorptions- und der Fluoreszenz-Anregungsspektren (Kap. 5.1.2.2 und 5.1.2.4) gezeigt werden konnte, und zwar, dass die Molekülanregung sowohl lokal auf der Akzeptoreinheit als auch lokal auf der Donatoreinheit stattfinden kann. Aus Gründen der Orbitalsymetrie erfolgt die mit HyperChem™ berechnete lokale Anregung der Akzeptoreinheit vom HOMO-2, das mit HOMO-3 mischt, zum LUMO, das mit LUMO+1 mischt. Die lokale Donatoranregung findet dagegen bei einem Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO+2, das mit LUMO+1 mischt, statt. Dementsprechend gibt es zwei Wege der Bildung des angeregten ICT-Zustandes bei einer indirekten Anregung. Im ersten Fall wird ein Elektron vom Donator zum angeregten Akzeptor übertragen. Im anderen Fall findet die Elektronenübertragung vom angeregten Donator auf den Akzeptor statt. In beiden Fällen entsprechen die einfach besetzten Orbitale des ICT-Zustandes dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors. Ein auf diesem Weg indirekt angeregter ICT-Komplex wird als intramolekularer Exciplex bezeichnet. Eine direkte Anregung des ICT-Zustandes im NCTD-Molekül ist ebenfalls möglich jedoch, aufgrund der geringen Überlappung von HOMO und LUMO (Abbildung 7) weniger wahrscheinlich.

Bei der indirekten Bildung des ICT-Zustandes werden nach der Anregung der Donator- bzw. der Akzeptor-Einheit IC-Prozesse durch vibronische Kopplung für den Elektronenübertragungsmechanismus zwischen den Orbitalen angenommen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{IC} hängt vom energetischen Abstand zwischen den Schwingungsniveaus der an den IC-Prozessen beteiligten Zustände ab.

Die elektronische Konfiguration von NCTD wurde mit der semi-empirischen ZINDO/S-Methode berechnet. Die Lokalisierung der größten Elektronendichte der einzelnen Orbitale innerhalb des Moleküls ist schematisch in Abbildung 34 dargestellt. Sie ist um so deutlicher zu erkennen, je größer der Torsionswinkel zwischen der 4-Carboxyphenyl(Donator)- und der Trimellitimid(Akzeptor)-Gruppe ist. Bei einem Torsionswinkel von 90° sind LUMO+2, HOMO und HOMO-1 ausschließlich auf der 4-Carboxyphenyl- und LUMO+1, LUMO, HOMO-2 und HOMO-3 ausschließlich auf der Trimellitimideinheit lokalisiert. Eine Verkleinerung des Diederwinkels von 180° auf 130° hat einen analogen Effekt auf die räumliche Ausdehnung der Orbitale. Bei kleineren Diederwinkeln, d.h. solchen zwischen 120° und 90° , ist die Lokalisierung der Orbitale wieder aufgehoben. Eine zu der in Abbildung 34 dargestellten elektronischen Konfiguration analoge wurde für das NCDT-ähnliche Molekül *N*-(3-Ethylphenyl)phthalimid vorgeschlagen [56].

Anhand der errechneten Elektronenkonfiguration (Abbildung 34) wird deutlich, was schon anhand der UV-

Bei der direkten ICT-Anregung in einem polaren protischen Lösungsmittel erfährt das LUMO aufgrund der positiven Solvatochromie eine große und das HOMO eine kleine Energieerniedrigung. Damit erklärt sich die deutliche Rotverschiebung der ICT-Absorptionsbande. Beim π - π^* -Übergang des Akzeptors bewirkt die positive Solvatochromie eine leichte Energieerniedrigung des HOMO-2 und eine etwas größere des LUMO. Daraus ergibt sich die Rotverschiebung der π - π^* -Absorptionsbande des Akzeptors um 8 nm in HFIP relativ zu der in der Cyclohexanlösung. Damit kann der mit steigender Lösungsmittelpolarität wachsende Abstand zwischen der ICT- und der π - π^* -Absorptionsbande erklärt werden.

Anhand der Fluoreszenzspektren von NCTD wurde gezeigt, dass das LE/ICT-Emissionsintensitätsverhältnis mit steigender Lösungsmittelpolarität wächst. An das wachsende LE/ICT-Intensitätsverhältnis im Emissionsspektrum ist eine deutliche Trennung zwischen der π - π^* - und der ICT-Absorptionsbande gekoppelt. Tritt die ICT-Emission bevorzugt auf, wenn im UV-Absorptionsspektrum die Überlappung zwischen S_1 (ICT)- und S_2 -Zustand zu beobachten ist, handelt es sich um den lösungsmittelinduzierten pseudo-Jahn-Teller Effekt [17,92,106]. Dieses Verhalten wurde unter anderem von Zahariasse et al. [17] anhand der Fluoreszenzuntersuchungen von 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)benzonnitril beobachtet. Der pseudo-Jahn-Teller Effekt wird durch eine Pyramidalisierung von Stickstoff begünstigt, da angenommen wird, dass eine Konformationsänderung von Stickstoff die vibronische Kopplung zwischen S_1 - und S_2 -Zustand ermöglicht. Nach dieser vibronischen Kopplung kann bei der Anregung des S_2 -Zustandes die Emission aus dem S_1 -Zustand auftreten. Demnach können bei einer Überlagerung der S_1 - und der S_2 -Absorption im UV-Spektrum beide Zustände miteinander vibronisch koppeln, was zu einer dualen Fluoreszenz führt. Ist der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen für eine vibronische Kopplung zu groß, beobachtet man bei der Anregung des S_2 -Zustandes überwiegend die LE-Emission.

Die theoretischen Berechnungen mit HyperChemTM unterstützen die Erklärung der dualen Fluoreszenzemission von NCTD durch den lösungsmittelinduzierten pseudo-Jahn-Teller Effekt nur teilweise. Für den S_1 -Zustand wird der ICT- und für den S_3 -zustand der LE-Zustand (d.h. das π - π^* -angeregte Trimellitimid) angenommen, da nur so anhand der in Abbildung 34 dargestellten elektronischen Konfiguration die deutliche Überlagerung der ICT- und der LE-Absorptionsbande im Absorptionsspektrum bei einer geringen Lösungsmittelpolarität erklärt werden kann. Für die vibronische Kopplung zwischen S_1 - und S_3 -Zustand, die die indirekte ICT-Anregung ermöglichen soll, darf zwischen ihnen nur ein geringer Energieunterschied bestehen. Ein Energieunterschied von 0.52 eV bis 0.45 eV wird im Allgemeinen als zu groß angesehen, um eine vibronische Kopplung zu erlauben [105]. Sie wird ab einem Energieunterschied von 0.31 eV möglich, vor allem wenn die Zustände dann noch große Dipolmomente haben und der Einfluss eines polaren Lösungsmittels berücksichtigt wird [105].

Bei der Betrachtung der pseudo-Jahn-Teller-Theorie als Erklärung für die ICT-Emission wird für den S_1 -Zustand die Anregungsenergie von HOMO zu LUMO und für den S_3 -Zustand die Anregungsenergie von HOMO-2 zu LUMO berechnet. Zwar gelten die aus der ZINDO/S-Berechnung erhaltenen Orbitalenergien exakt nur für das Molekül im Vakuum, da aber anhand der Fluoreszenzuntersuchungen gezeigt wurde, dass die stärkste vibronische Kopplung zwischen den S_1 - und S_3 -Zuständen in Cyclohexan stattfindet, können im Hinblick auf die geringe Lösungsmittelpolarität die Rechenergebnisse als gute Näherung betrachtet werden.

Anhand der Unterschiede in den Orbitalenergien wurde festgestellt, dass sowohl eine Torsionswinkelvergrößerung von 0° auf 90° , als auch eine Diederwinkelverkleinerung von 180° auf 90° eine energetische Annäherung der Übergänge S_1 und S_3 bewirkt, die für eine vibronische Kopplung fördernd ist. Die energetischen Abstände zwischen diesen Übergängen bleiben jedoch

sehr groß, so dass die pseudo-Jahn-Teller-Theorie nicht eindeutig bestätigt werden kann. Die kleinsten Energieunterschiede zwischen S_1 - und S_3 -Zustand betragen 0.6 eV für einen Diederwinkel von 90° und 0.73 eV für einen Torsionswinkel von 90° . Des Weiteren ist anzumerken, dass die pseudo-Jahn-Teller-Theorie von einer nur geringen Diederwinkeländerung ausgeht, die sich fördernd auf die vibronische Kopplung auswirken kann und die Energieunterschiede zwischen S_1 - und S_3 -Zustand bei Diederwinkeln $\geq 140^\circ$ etwa das Doppelte derjenigen betragen, der für einen Diederwinkel von 90° festgestellt wurden. Darüber hinaus wurde die stärkste Überlagerung der S_1 - und S_3 -Absorption in der wenig polaren Cyclohexanlösung festgestellt. Demzufolge kann der Lösungsmiteleinfluss den Energieunterschied zwischen den betreffenden Zuständen nicht signifikant verkleinern. Folglich können die mit HyperChemTM gewonnenen Erkenntnisse für NCTD im Vakuum die ICT-Bildung durch pseudo-Jahn-Teller-Kopplung nicht belegen, obwohl eine leichte Abweichung des Stickstoffs von der sp^2 -Hybridisierung im angeregten Zustand energetisch begünstigt ist und obwohl die Anregungsspektren Hinweise dafür liefern. Berechnungen, die den Lösungsmiteleinfluss berücksichtigen, könnten möglicherweise genauere Ergebnisse liefern, die den Einfluss der pseudo-Jahn-Teller-Kopplung auf das Fluoreszenzverhalten von NCTD deutlicher erkennen lassen.

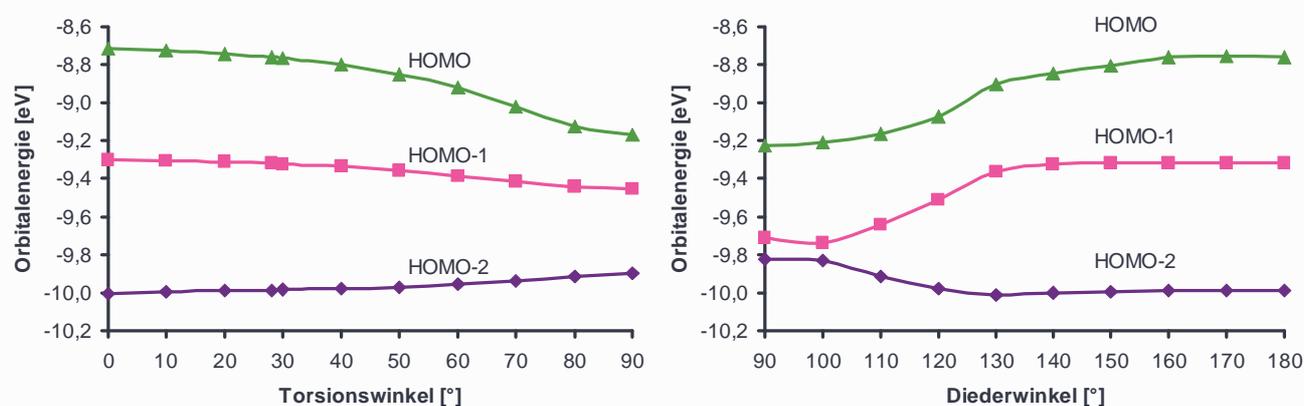


Abbildung 35: Orbitalenergien von HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels (berechnet für NCTD im Vakuum mit der ZINDO/S-Methode).

Anhand der theoretischen Berechnungen mit der ZINDO/S-Methode sollte im Folgenden überprüft werden, ob sich eine Konformationsänderung im NCTD-Molekül bei einer indirekten ICT-Anregung durch Bildung eines intramolekularen Exciplex fördernd auf die vibronische Kopplung der beteiligten Zustände durch IC-Prozesse auswirkt. Die Berechnungen wurden für das Molekül im Vakuum und im Grundzustand durchgeführt. Da bei den π - π^* -Übergängen, die hier bei der indirekten ICT-Anregung betrachtet werden, der Lösungsmiteleinfluss auf die Energie der Zustände gering ist, sind die in Abbildung 35 und 36 dargestellten Ergebnisse der Berechnung der Orbitalenergien als gute Näherung einzuschätzen.

Soll es zwischen zwei Zuständen zu einer effektiven vibronischen Kopplung durch IC-Prozesse kommen, so dürfen sie sich energetisch nicht sehr voneinander unterscheiden. Von entscheidender Bedeutung für die ICT-Bildung ist dabei der energetische Unterschied zwischen Orbitalen, die auf unterschiedlichen Teilsystemen im Molekül ihre größte Elektronendichte haben. Bei dem hier betrachteten NCTD-Molekül geht es demzufolge insbesondere um den energetischen Abstand zwischen LUMO+1 und LUMO+2 sowie zwischen HOMO-1 und HOMO-2.

Nach der Akzeptor-Anregung im NCTD-Molekül begünstigt ein kleiner energetischer Abstand zwischen HOMO-2 und HOMO-1 die Bildung eines intramolekularen Exciplexes (ICT-Zustand). Der Grund dafür ist, dass die vibronische Kopplung zwischen den Zuständen, an denen diese

Orbitale beteiligt sind, dadurch effektiver wird und die durch die Akzeptor-Anregung entstandene elektronische Lücke in HOMO-2 schneller von den Elektronen aus HOMO-1 und HOMO aufgefüllt werden kann. Damit kann das Auftreten der LE-Emission vermindert und die ICT-Bildung begünstigt werden. In Abbildung 35 sind die Orbitalenergien von HOMO-2, HOMO-1 und HOMO des NCTD-Moleküls als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels dargestellt. Der energetische Abstand der Orbitale HOMO-1 und HOMO-2 liegt bei Veränderung des Torsionswinkels zwischen 0.4 eV und 0.7 eV und bei Veränderung des Diederwinkels zwischen 0.7 eV und 0.1 eV. Anhand der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass sowohl große Torsionswinkel als auch kleine Diederwinkel die ICT-Komplex-Entstehung begünstigen. Ändert sich der Torsions- bzw. der Diederwinkel innerhalb einer Schwingung, so kann durch IC-Prozesse der ICT-Zustand gebildet werden.

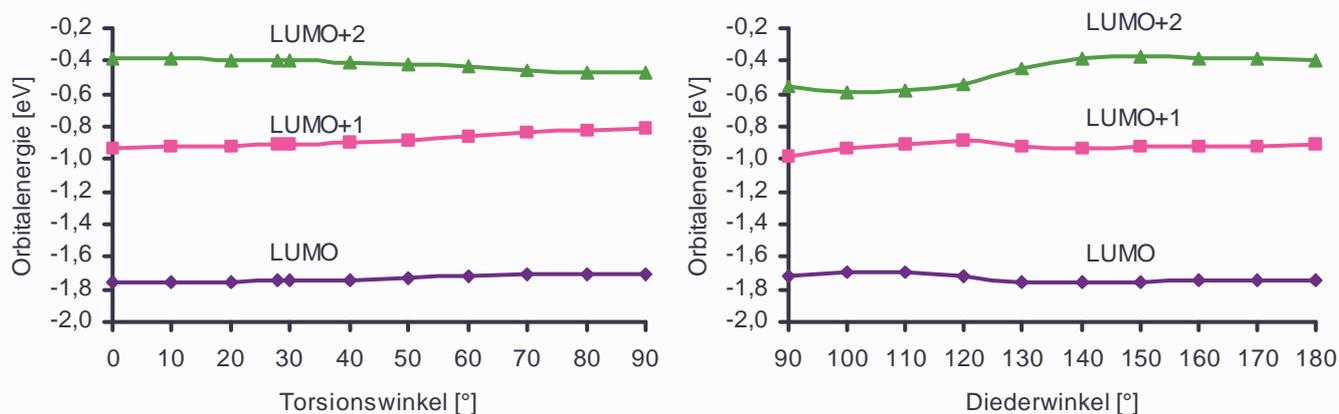


Abbildung 36: Orbitalenergien von LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels (berechnet für NCTD im Vakuum mit der ZINDO/S-Methode).

Wird bei der indirekten ICT-Anregung zunächst das Donator-Teilsystem angeregt, so ermöglicht eine vibronische Kopplung zwischen Zuständen, an denen LUMO+2 und LUMO+1 beteiligt sind, die für den ICT-Zustand notwendige Ladungsübertragung von der angeregten Donator- auf die Akzeptor-Einheit des Moleküls. In Abbildung 36 sind die Orbitalenergien dieser Orbitale als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels dargestellt. Wie man erkennen kann, kommen sich mit größer werdendem Torsionswinkel und kleiner werdendem Diederwinkel die Orbitale LUMO+2 und LUMO+1 energetisch näher. Der Energieunterschied zwischen diesen Orbitalen variiert bei einer Torsionswinkeländerung zwischen 0.55 und 0.34 eV und bei einer Diederwinkeländerung zwischen 0.56 und 0.32 eV. Bei einer Veränderung des Torsionswinkels wird der kleinste energetische Unterschied bei 90° und bei einer Veränderung der Diederwinkels bei 110° erreicht. Es wird deutlich, dass eine Verkleinerung des Diederwinkels und eine Vergrößerung des Torsionswinkels sich sowohl auf die Kopplung zwischen HOMO-1 und HOMO-2 als auch auf die Kopplung zwischen LUMO+1 und LUMO+2 fördernd auswirkt. Die hohen Dipolmomente dieser Zustände können einen zusätzlichen Einfluss auf ihre energetische Lage haben und damit die Kopplungsmöglichkeit in einem Lösungsmittel gegenüber der im Vakuum weiter verbessern. Obwohl die Gleichgewichtsgeometrie des NCTD-Moleküls nach den HyperChemTM-Berechnungen im angeregten Zustand durch einen kleinen Torsions- und einen großen Diederwinkel charakterisiert ist, wird angenommen, dass die IC-Prozesse durch Molekülschwingungen, die eine vibronische Kopplung der entsprechenden Zustände bewirken, ermöglicht werden.

Wie anhand der Abbildungen 31 und 32 gezeigt wird, sind im angeregten Zustand kleine Torsions- und große Diederwinkel im Vakuum energetisch bevorzugt. Da die energetisch günstigen

Stickstoffkonformationen im angeregten Zustand mit großen Moleküldipolmomenten verbunden sind (Tabelle 4), kann erwartet werden, dass Abweichungen von diesen Konformationen in weniger polaren Lösungsmitteln leichter sind als in hochpolaren. Vergrößert sich der Torsions- oder verkleinert sich der Diederwinkel z.B. innerhalb einer Schwingung des lokal angeregten Moleküls, rücken HOMO-1 und HOMO-2 bzw. LUMO+1 und LUMO+2 energetisch näher zueinander und k_{IC} zwischen den Zuständen, an denen diese Orbitale beteiligt sind, wird größer. Dem entsprechend steigt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der ICT-Zustand gebildet und die LE-Emission verhindert wird. Damit kann das steigende LE/ICT-Intensitätsverhältnis in den Fluoreszenzemissionsspektren mit steigender Lösungsmittelpolarität erklärt werden.

Zur Bestätigung der Theorie, dass die Torsionswinkeländerung innerhalb einer Schwingung die Erklärung für das unterschiedliche LE/ICT-Intensitätsverhältnis in den Fluoreszenzemissionsspektren von NCTD in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist, können die Untersuchungsergebnisse über die Auswirkung der Substitution von *N,N'*-Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid auf sein Emissionsverhalten in Dichlormethan angegeben werden [10]. Es wurde eine Zunahme der ICT-Emissionsintensität nach dem Einfügen von *ortho*-Substituenten in den *N*-Phenyl-Gruppen festgestellt, was eine nahezu senkrechte Anordnung (73° , berechnet nach der ab initio-Methode [GAUSSIAN 92, basis set: STO-3G], [69]) der *N*-Phenyl-Ebene relativ zu den Phthalimid-Einheiten des Moleküls zur Folge hatte. Sind die Molekülebenen der 4-Carboxyphenyl- und der Trimellitimid-Einheit im angeregten Zustand coplanar, wie es anhand der HyperChemTM-Berechnungen an NCTD ermittelt wurde, sollte ein ICT-Zustand erst nach einer Schwingung entstehen. Wenn die *N*-Phenyl-Substituenten im *N,N'*-Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid in *ortho*-Position substituiert sind, kann angenommen werden, dass das energetische Minimum bei einem großen Torsionswinkel erreicht wird. In dem Fall bedarf es keiner Torsions- oder Diedererschwingung mehr, um den ICT-Zustand zu bilden. Bei einem vorgebildeten großen Torsionswinkel sind die energetischen Abstände der Zustände, die an der ICT-Bildung bei einer indirekten Anregung beteiligt sind, von vornherein ausreichend klein. Demzufolge ist die Bildungskonstante des ICT-Zustandes k_{IC} größer, verglichen mit der in einem Molekül mit einer coplanaren Konformation, so dass die Wahrscheinlichkeit für eine ICT-Fluoreszenz höher liegt. Ein analoges Beispiel findet man bei Demeter et al. [95], der das NCTD-ähnliche Molekül *N*-Phenylbenzo[c]phthalimid sowie seine *ortho*-substituierten Derivate *N*-(2-Methylphenyl)benzo[c]phthalimid und *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzo[c]phthalimid in Hexan untersucht hat. Auch hier wurde festgestellt, dass die Quantenausbeute der ICT-Fluoreszenz des am *N*-Phenyl-Ring unsubstituierten Moleküls am kleinsten ist, die des monosubstituierten höher liegt und die des bisubstituierten am höchsten ist. Das kann damit zusammenhängen, dass bei einer doppelten *ortho*-Substitution sowohl die Torsionswinkel- als auch die Diederwinkeländerung innerhalb einer Schwingung verhindert sind. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Methylgruppe in *meta*- oder *para*-Position eine bathochrome Verschiebung der Emission zur Folge hat, da sie die Schwingungen nicht verhindert und mit ihrem +I-Effekt die Elektronen-Donator-Fähigkeit des *N*-Phenyl-Substituenten erhöht.

Für das sich mit der Lösungsmittelpolarität verändernde LE/ICT-Intensitätsverhältnis können auch strahlungslose Übergänge verantwortlich sein. Wird bei einer annähernd lösungsmittelunabhängigen LE-Emissionsintensität die ICT-Intensität mit steigender Lösungsmittelpolarität kleiner, kann das ein Hinweis auf einen strahlungslosen IC-Übergang zwischen dem S_1 - und dem S_0 -Zustand sein. Der hochpolare S_1 (ICT)-Zustand wird mit steigender Lösungsmittelpolarität energetisch immer weiter abgesenkt, was einen strahlungslosen IC-Übergang zwischen S_1 - und S_0 -Zustand begünstigt. So würde mit steigender Lösungsmittelpolarität der ICT-Zustand zunehmend strahlungslos zerfallen. Eine andere Möglichkeit der Erklärung der lösungsmittelabhängigen LE/ICT-Intensitätsverhältnisse ist die Deaktivierung des LE- oder des ICT-Zustandes durch ISC-Prozesse. Ein T_1 -Zustand in der Nähe des S_1 -Zustand könnte sich je

nach Lösungsmittelpolarität entweder dem LE- oder dem ICT-Zustand energetisch nähern, was eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der ISC-Prozesse von einem dieser Zustände zur Folge hätte. Einen Hinweis auf die Möglichkeit der strahlungslosen Deaktivierung des ICT-Zustandes im NCTD durch IC- oder ISC-Prozesse liefert seine mit steigender Lösungsmittelpolarität immer kürzer werdende beobachtete Lebensdauer (Kap. 5.3.2).

Weiterhin kann, da sie die Rotation des Aromaten am Stickstoff entlang der N-C-Bindung beeinflusst, auch die Lösungsmittelviskosität auf die verschiedenen LE/ICT-Intensitätsverhältnisse in den Emissionsspektren einen gewissen Einfluss haben. Untersuchungen von *N*-Phenylbenzo[d]phthalimid [42] in mehreren Glycerin/Ethanol Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung und damit unterschiedlicher Lösungsviskositäten ergaben, dass mit steigender Viskosität das LE/ICT-Intensitätsverhältnis steigt. HFIP hat von den für die NCTD-Lösungen verwendeten Lösungsmittel die größte Viskosität und auch das größte LE/ICT-Intensitätsverhältnis. Die Lösungsviskosität alleine kann aber nicht für die beobachteten LE/ICT-Emissionsintensitätsverhältnisse verantwortlich sein, da die Chloroform-Lösung die kleinste Viskosität und trotzdem ein höheres LE/ICT-Intensitätsverhältnis als die Cyclohexan-Lösung hat.

5.2.1.2 Bildung von NCTD-Grundzustandsdimeren

Die Möglichkeit der Bildung von Grundzustandsdimeren wurde anhand von theoretischen HyperChem™-Berechnungen überprüft. Zwei NCTD-Moleküle mit einer optimierten Geometrie wurden zum einen mit paralleler und zum anderen mit antiparalleler Anordnung zusammengefügt und auf einen Abstand von etwa 4 Å gebracht. Dabei wurden die Moleküle cofacial und leicht versetzt angeordnet, da man davon ausgehen kann, dass die intermolekulare Wechselwirkung und die Überlappung der Wellenfunktionen der Moleküle auf diese Weise optimiert werden [96]. Die Geometrien der beiden gesamten Systeme wurden anschließend mit der AM1-Methode im Vakuum optimiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Gesamtenergie der parallelen Molekülanordnung kleiner ist als die der antiparallelen, wobei der Energieunterschied zwischen den beiden Anordnungen 0.44 kcal/mol beträgt. Betrachtet man die Energien der einzelnen isolierten Moleküle und vergleicht deren Summe mit der Gesamtenergie der parallel wechselwirkenden NCTD-Moleküle, so ist für das Grundzustandsdimere ein Energiegewinn von 1.87 kcal/mol festzustellen.

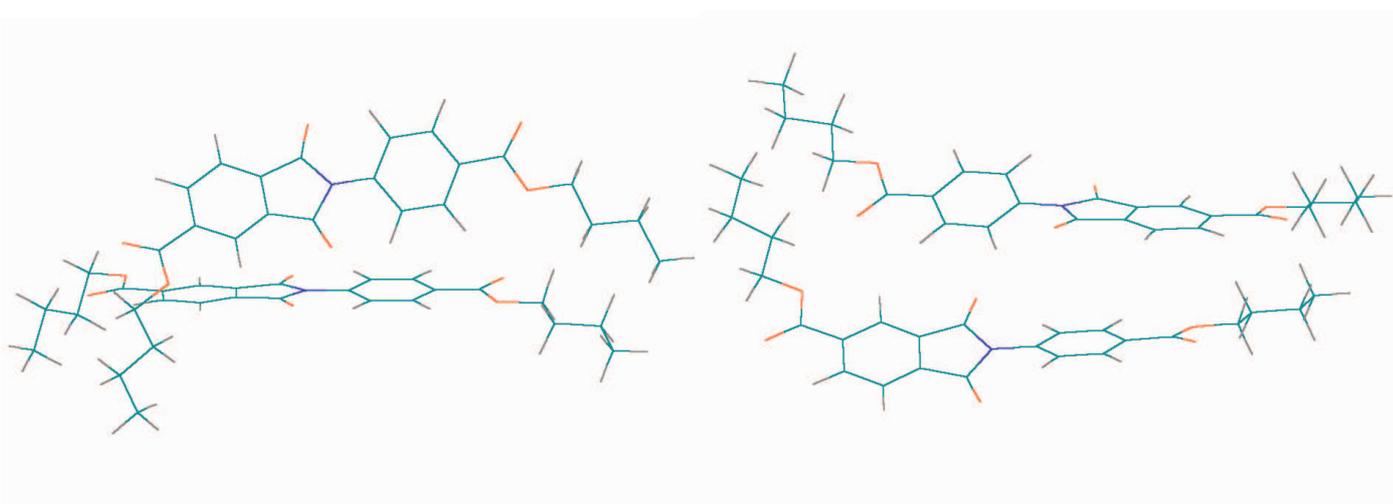


Abbildung 37: Grundzustandsdimere von NCTD mit paralleler (links) und antiparalleler (rechts) Anordnung der Moleküle. Die Geometrie der Systeme wurde nach der AM1-Methode im Vakuum optimiert.

Die Grundzustandsdimere mit paralleler und antiparalleler Molekülanordnung sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Geometrie der parallel angeordneten Moleküle weist eine leichte gegenseitige Verschiebung entlang der Längsachse beider Moleküle und einen Winkel zwischen den beiden Molekülebenen von etwa 90° auf. Das kann dadurch erklärt werden, dass das elektronenarme Trimellit-Strukturelement die freien Elektronen am Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls anzieht. Die antiparallel angeordneten Moleküle behalten nach der Optimierung der Geometrie des gesamten Systems ihre cofaciale Struktur, d.h. der intermolekulare Winkel zwischen den Molekülebenen beträgt 0° . Hierbei liegen die elektronenarmen Imid- und elektronenreichen *N*-Carboxyphenyl-Gruppen übereinander und können auf diese Weise miteinander wechselwirken. Sowohl bei der parallelen als auch bei der antiparallelen Anordnung bleiben die Torsionswinkel und die Diederwinkel in den an den Grundzustandsdimeren beteiligten Molekülen nahezu unverändert im Vergleich zu denen des freien Moleküls.

Es wird angenommen, dass die Bildung der Grundzustandsdimere von NCTD in den Chloroform- und HFIP-Lösungen hauptsächlich auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zurückzuführen ist. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gehören neben den Dispersions- und Induktivkräften zu den intermolekularen attraktiven Kräften (Van der Waals-Kräfte). Die anziehende Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsteht hierbei zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment. Sie ist direkt proportional zum Quadrat des Produktes der beiden Dipolmomente und umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes zwischen den wechselwirkenden Molekülen sowie zur Temperatur [97]. Während der Bildung eines Grundzustandsdimeren kommt es durch gegenseitige Anziehung der Moleküle zu ihrer Ausrichtung, die einen Energiegewinn zur Folge hat. Ist die Anziehungsenergie größer als die thermische Energie ($RT = 0.6$ kcal/mol bei Raumtemperatur), so können die Moleküle assoziieren. Für NCTD-Moleküle im Vakuum ist diese Bedingung nach den Ergebnissen der HyperChemTM-Berechnungen der Gesamtenergie der Grundzustandsdimere sowohl bei der parallelen als auch bei der antiparallelen Anordnung erfüllt.

Aus den UV-spektroskopischen Berechnungen mit HyperChemTM ergaben sich sehr unterschiedliche Absorptionsverhalten der Grundzustandsdimere je nach Molekülanordnung. Bei parallel angeordneten Molekülen sind alle berechneten Orbitale jeweils entweder an dem einen oder dem anderen Molekül lokalisiert. Dementsprechend finden die berechneten UV-Absorptionsübergänge an dem jeweiligen Molekül ohne eine Beteiligung der Orbitale des Nachbarmoleküls statt. Die fast senkrechte Anordnung der Molekülebenen zueinander verhindert eine wirkungsvolle Überlappung der Orbitale der benachbarten Moleküle. Bei den antiparallel angeordneten Molekülen erstrecken sich alle berechneten Orbitale jeweils über beide Moleküle und infolgedessen sind in alle berechneten UV-Absorptionsübergängen immer beide Moleküle involviert. Es kann also gefolgert werden, dass für die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der NCTD-Moleküle, die für die Bildung von Grundzustandsdimeren von entscheidender Bedeutung ist, nur die antiparallele Anordnung vorteilhaft ist, obwohl sie energetisch höher liegt.

Wie anhand der Fluoreszenzspektren in Kapitel 5.1.2.4. gezeigt wurde, werden die Grundzustandsdimere jenseits der Anregungsgrenze für die monomeren Einheiten des NCTD-Moleküls angeregt, und zwar bei etwa 330 nm in Chloroform und bei 400 nm in HFIP. Die Emission der Grundzustandsdimere tritt in Chloroform bei etwa 500 nm und in HFIP bei 470 nm auf. Es soll im Folgenden versucht werden dieses lösungsmittelabhängige Anregungs- und Emissionsverhalten der Grundzustandsdimere anhand einer Modellvorstellung zu erklären. Dabei wird das Grundzustandsdimere mit antiparalleler Anordnung der Moleküle betrachtet.

Die Wechselwirkungsenergie des Moleküldipols mit der Umgebung wird durch das gesamte Dipolmoment des gelösten Moleküls bestimmt [16]. Dieses lässt sich in ein permanentes und ein induziertes Dipolmoment unterteilen. Ein induziertes Dipolmoment entsteht z.B. durch das äußere elektrische Feld, das durch die das gelöste Molekül umgebenden Lösungsmittelmoleküle erzeugt wird, und hängt von seiner Polarisierbarkeit ab. Dieses äußere elektrische Feld wird durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, die Form und Größe des Hohlraums in dem sich das gelöste Molekül befindet sowie die Ladungsverteilung im Molekül, die zu seinem permanenten Dipolmoment beiträgt, bestimmt. Es kann gefolgert werden, dass eine größere Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in dem Molekül ein größeres Dipolmoment induzieren kann. Dem entsprechend ist das resultierende Dipolmoment von NCTD in HFIP etwas höher als in Chloroform. Das kann zur Folge haben, dass der intermolekulare Gleichgewichtsabstand in den Grundzustandsdimeren aufgrund der größeren Dipolmomente der beteiligten Moleküle in HFIP relativ zu Chloroform geringer ist. Dieser Fall wird in Abbildung 38 für den Grundzustand (S_0) der Grundzustandsdimere angedeutet.

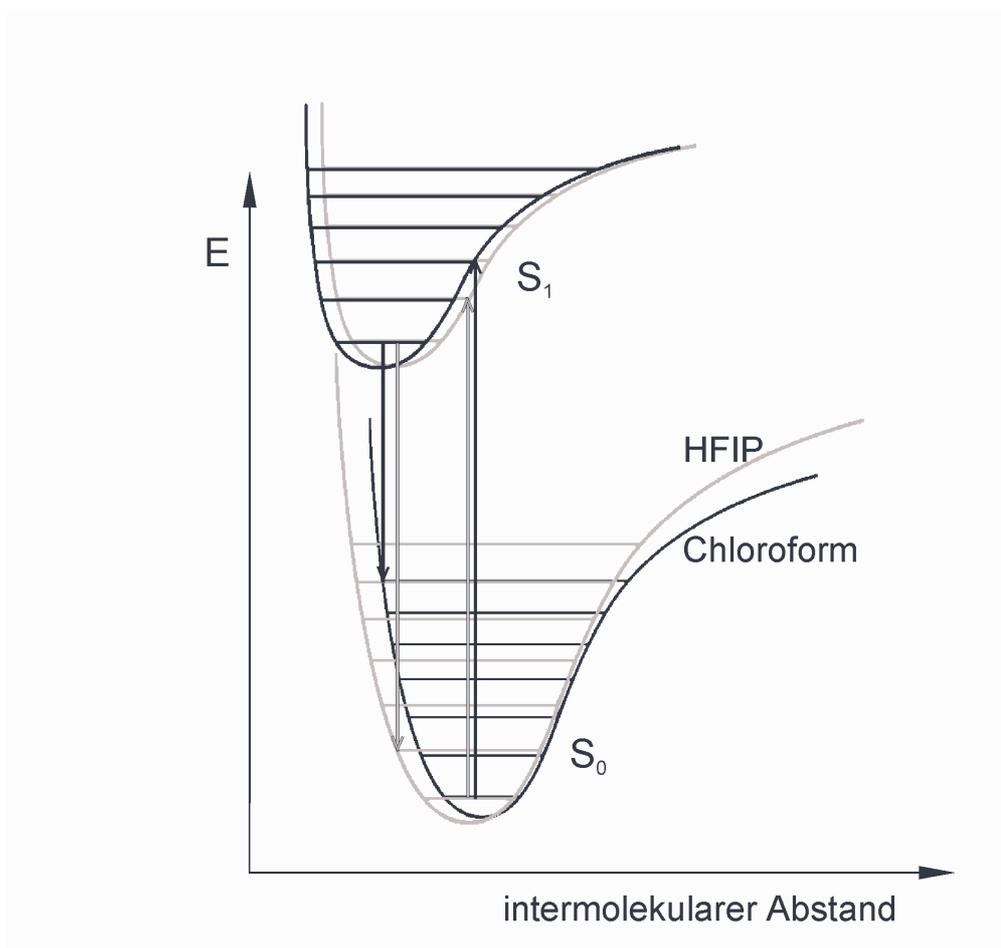


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Potentialkurven der Grundzustandsdimere von NCTD in Chloroform und HFIP jeweils im ersten angeregten (S_1) und im Grundzustand (S_0) zur Verdeutlichung der lösungsmittelabhängigen Bandenlage der Absorption und Fluoreszenz. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur einige wenige Schwingungsniveaus angegeben und die Größe der energetischen Minima stark übertrieben dargestellt.

Bei der Elektronenanregung eines Grundzustandsdimeren in Lösung wird nach dem Franck-Condon-Prinzip nur die Elektronenkonfiguration des Dimeren und die Elektronenverteilung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle verändert. Die Kernkonfiguration dagegen bleibt erhalten.

Diesen senkrechten Übergang repräsentieren die in Abbildung 38 dargestellten nach oben gerichteten Pfeile. Anhand der mit HyperChem™ berechneten Absorptionsübergänge kann angenommen werden, dass es bei der Anregung des Grundzustandsdimeren zu einer Ladungsübertragung kommt. Sie entspricht der, die bei einem freien NCTD-Molekül bei einer ICT-Direktanregung stattfindet. Die an dem niedrigsten Übergang beteiligten Orbitale sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Orbitale LUMO und LUMO+1 sowie HOMO und HOMO-1 sind energetisch entartet und nehmen alle am niedrigsten Übergang teil. Das LUMO mischt mit LUMO+1 und das HOMO mit HOMO-1. Zwischen den so entstandenen neuen Orbitalen findet die Absorption statt. Das LUMO und das LUMO+1 ist auf den Trimellit-Einheiten und das HOMO und das HOMO-1 auf den 4-Carboxy-anilin-Einheiten der im Grundzustandsdimeren wechselwirkenden Moleküle lokalisiert. Anhand der Lokalisierung der Orbitale kann angenommen werden, dass es sich beim ersten angeregten Zustand (S_1 in Abbildung 38) um einen CT-Zustand mit Ladungstrennung handelt, bei dem die Ladungsverteilung an den einzelnen wechselwirkenden Molekülen der für das isolierte Molekül beschriebenen entspricht.

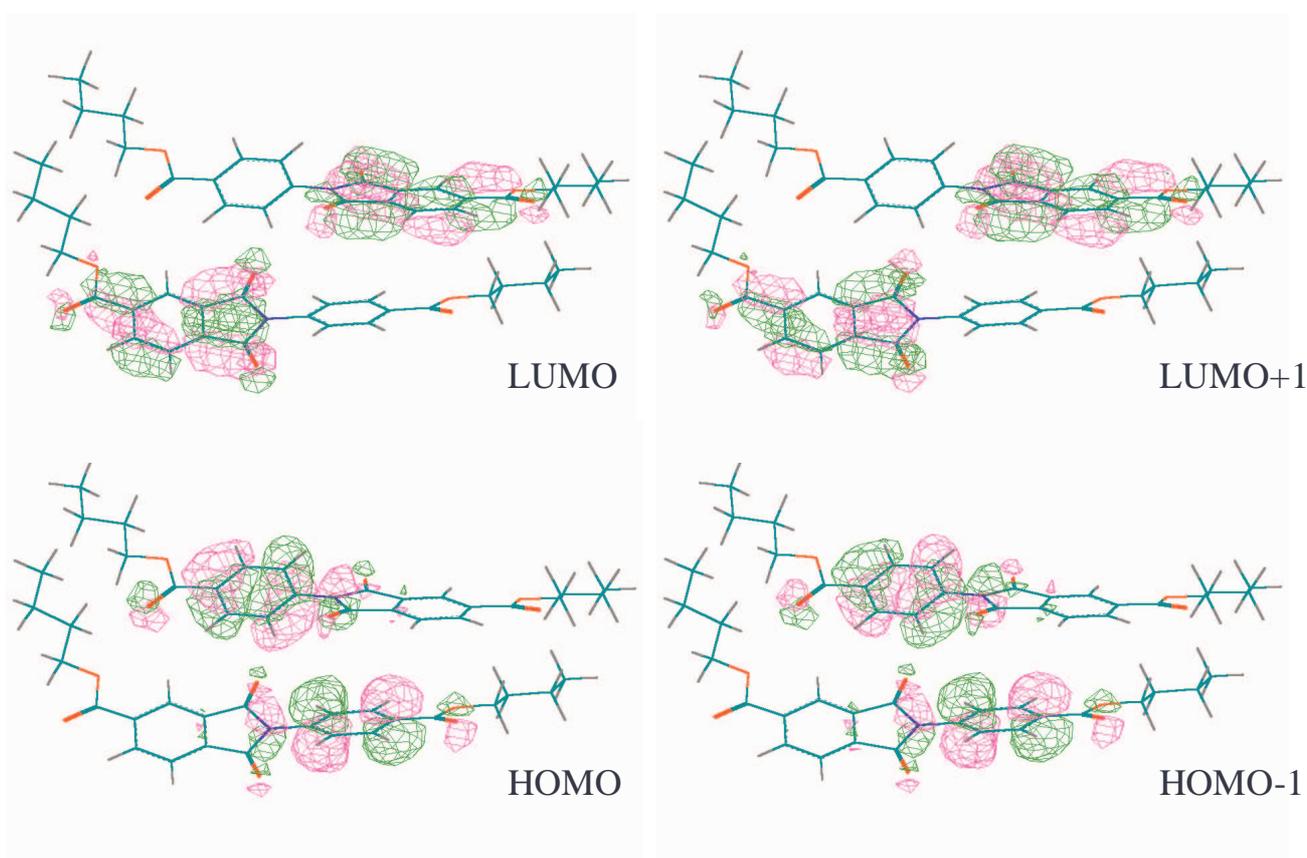


Abbildung 39: Die für das NCTD-Grundzustandsdimere mit antiparalleler Anordnung berechneten Orbitale, die am niedrigsten Übergang beteiligt sind. Der Übergang findet zwischen HOMO, das mit HOMO-1 mischt, und LUMO, das mit LUMO+1 mischt, statt.

Aufgrund dessen, dass es sich somit beim ersten angeregten Zustand des Grundzustandsdimeren um zwei Moleküle mit jeweils einer positiven und einer negativen Ladung handelt, die so angeordnet sind, dass die geladenen Molekülteile des einen Moleküls den jeweils entgegengesetzt geladenen Molekülteilen des Nachbarmoleküls räumlich sehr nahe sind, kann angenommen werden, dass der intermolekulare Gleichgewichtsabstand im ersten angeregten Zustand (S_1) kleiner ist als im Grundzustand (S_0) (siehe Abbildung 38), da die Wechselwirkung zwischen geladenen Molekülsegmenten stärker ist als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Wie für den S_1 -Zustand in Abbildung 38 angedeutet wurde, hängt der intermolekulare Abstand des Grundzustandsdimeren aber auch vom verwendeten Lösungsmittel ab. Als Folge der veränderten

Elektronenverteilung nach der Anregung verändert sich die Lage der Molekülkerne und die das angeregte System umgebenden Lösungsmittelmoleküle ordnen sich neu an. Dabei können polare Lösungsmittelmoleküle wie HFIP verglichen mit weniger polaren Lösungsmittel wie Chloroform mit den im angeregten Zustand entstandenen Ladungen effektiver wechselwirken und sie so besser stabilisieren, so dass die Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Ladungen der benachbarten Moleküle geschwächt wird [84]. Als Folge der unterschiedlichen Fähigkeiten der Lösungsmittel zur Ladungsstabilisierung ergeben sich je nach Lösungsmittel unterschiedliche intermolekulare Gleichgewichtsabstände für den ersten angeregten Zustand des Grundzustandsdimere. Dieser könnte somit in HFIP größer und in Chloroform kleiner sein (Abbildung 38). In Übereinstimmung mit dem Franck-Condon-Prinzip ist die Emission am wahrscheinlichsten während der intermolekulare Abstand dem Gleichgewichtsabstand ähnlich ist. Dieser senkrechte Übergang ist in Abbildung 38 mit den nach unten gerichteten Pfeilen angedeutet.

Anhand des in Abbildung 38 dargestellten Modells wird deutlich, dass die Anregungsbande der Grundzustandsdimere in HFIP bathochrom verschoben gegenüber der in Chloroform zu finden ist, während die Emission der Grundzustandsdimere in HFIP verglichen mit der in Chloroform bei höheren Energien auftreten wird. Dieses Verhalten wurde bei den Fluoreszenzuntersuchungen von NCTD-Lösungen beobachtet (Kap. 5.1.2.4).

5.2.2 Berechnungen für NCTB

Die Optimierung der Molekülgeometrie von NCTB wurde ebenfalls im Vakuum mit der AM1-Methode durchgeführt. Das Molekül hat in seiner energetisch günstigsten Konformation zwischen der Ebene der Trimellitimid-Gruppe und der dem Stickstoff benachbarten Phenylebene einen Torsionswinkel von 27° , wobei der Stickstoff sp^2 -hybridisiert ist. Man kann feststellen, dass sich NCTD und NCTB in ihrer Konformation im Grundzustand sehr ähneln. In Abbildung 40 ist das UV-Absorptionsspektrum einer gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan dargestellt. Ferner wurden dort die mit der ZINDO/S-Methode berechneten UV-Absorptionsübergänge mit den dazugehörigen Oszillatorstärken, die für das NCTB-Molekül in der energetisch günstigsten Konformation berechnet wurden, angegeben. Man kann eine gute Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit dem gemessenen UV-Spektrum feststellen.

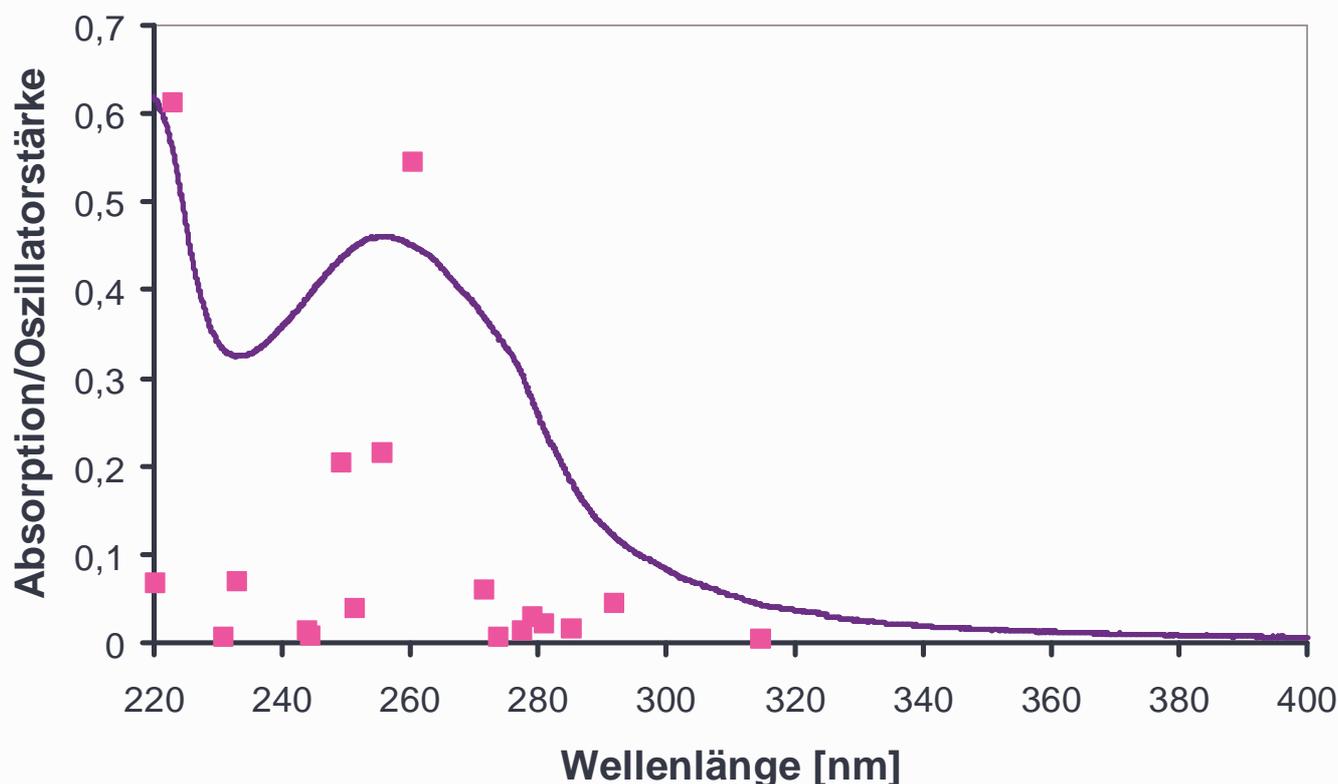


Abbildung 40: Das UV-Absorptionsspektrum einer gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan ($c < 10^{-4}$ mol/l) und die mit der ZINDO/S-Methode berechneten UV-Absorptionsübergänge von NCTB im Vakuum mit den dazugehörigen Oszillatorstärken.

Für das NCTB-Molekül mit unterschiedlichen Torsionswinkeln zwischen der Ebene der Trimellitimid-Gruppe und der dem Stickstoff benachbarten Phenylebene sowie mit unterschiedlichen Diederwinkeln zwischen der Ebene der Trimellitimid-Gruppe und der N-C(Aromat)-Bindung wurden Optimierungen der Molekülgeometrie mithilfe der AM1-Methode durchgeführt. In Tabelle 5 sind die berechneten Werte der Gesamtenergie und des Dipolmomentes im ersten angeregten und im Grundzustand dargestellt, die das Molekül bei unterschiedlichen Torsions- und Diederwinkeln aufweist. Die Einschränkungen bezüglich der Genauigkeit der Ergebnisse wurden bereits in Kap. 5.2.1.1 für NCTD diskutiert und gelten hier entsprechend.

Tab.5. Nach der AM1-Methode für NCTB berechnete Dipolmomente und Energien bei unterschiedlichen Torsions- und Diederwinkeln

Torsionswinkel	S ₀		S ₁	
	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]
0°	-8445.72	5.11	-8360.08	5.98
10°	-8445.96	5.10	-8359.89	5.82
20°	-8446.39	5.06	-8358.78	5.29
27°	-8446.53	5.00	-8342.67	0.59
30°	-8446.50	4.96	-8341.71	0.81
40°	-8446.09	4.81	-8337.90	2.49
50°	-8445.37	4.63	-8332.79	11.46
60°	-8444.67	4.48	-8331.93	11.06
70°	-8444.20	4.38	-8328.10	2.78
80°	-8443.95	4.34	-8331.00	10.59
90°	-8443.87	4.38	-8330.90	10.49
Diederwinkel				
90°	-8396.63	5.53	-8284.16	11.98
100°	-8412.79	5.51	-8300.35	12.00
110°	-8423.98	5.42	-8311.47	11.86
120°	-8431.66	5.20	-8319.09	11.69
130°	-8437.33	5.10	-8336.40	2.96
140°	-8441.34	5.05	-8346.88	3.53
150°	-8443.91	5.04	-8333.67	6.19
160°	-8446.12	5.06	-8356.74	4.75
170°	-8446.25	5.06	-8354.85	6.10
180°	-8446.53	5.00	-8342.67	0.59

Die in Tabelle 5 aufgelisteten Werte wurden zur besseren Verdeutlichung der Abhängigkeit der Molekülgesamtenergie und des Dipolmomentes vom Torsionswinkel in Abbildung 41 graphisch dargestellt. Bei einem Vergleich von Abbildung 31 mit Abbildung 41 sowie den in Tabelle 4 und 5 aufgeführten Werten ist eine eindeutige Analogie der Torsionswinkelabhängigkeit vom Dipolmoment und von der Gesamtenergie von NCTB zu NCTD sowohl im ersten angeregten als auch im Grundzustand festzustellen. Die Rotationsbarriere des NCTB-Moleküls um die N-C(Aromat)-Bindung im Vakuum im Grundzustand beträgt 2.66 kcal/mol. Damit ist sie mit der von 2.59 kcal/mol, die für das NCTD-Molekül berechnet wurde, vergleichbar. Ohne eine starke Behinderung durch die Solvathülle sind damit bei Raumtemperatur bei beiden Molekülen alle Torsionswinkel energetisch zugänglich. Das Dipolmoment im Grundzustand wächst mit kleiner werdendem Torsionswinkel sowohl bei NCTD als auch bei NCTB. Es verändert sich aber bei NCTB nicht so stark (um bis zu 0.73 D) wie bei NCTD (um bis zu 1.2 D). Die Substitution der *n*-Butyl- durch die 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen bewirkt ferner eine Erhöhung des Absolutwertes des Dipolmomentes im Grundzustand, und zwar liegt das von NCTD immer unterhalb von 4.21 D, während es bei NCTB mindestens 4.34 D erreicht. Wie der Vergleich der UV-Absorptionsspektren der NCTD- und NCTB-Lösungen in HFIP in Kap. 5.1.3.1 zeigte, ist die Absorptionsintensität der Grundzustandsdimere relativ zu der der π - π^* -Absorption der Trimellitimid-Einheit von NCTB gegenüber der von NCTD größer. Das höhere Moleküldipolmoment im Grundzustand könnte zur verstärkten Tendenz der Grundzustandsdimer-Bildung von NCTB beitragen.

Wie bereits bei NCTD beobachtet, hängt auch bei NCTB die Gesamtenergie im angeregten Zustand stärker vom Torsionswinkel ab als im Grundzustand. Das angeregte NCTB-Molekül hat genau wie das NCTD-Molekül seine energetisch günstigste Konformation bei kleinen Torsionswinkeln. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich beim ICT-Zustand, dem niedrigsten angeregten Zustand beider Moleküle, um eine analoge Spezies handelt. Der Gesamtenergieunterschied zwischen dem angeregten Molekül mit kleinem und dem mit großem Torsionswinkel beträgt bei NCTD ca. 20 kcal/mol und bei NCTB ca. 30 kcal/mol. Somit ist die Abweichung von der Planarität im angeregten Zustand bei NCTD verglichen mit NCTB energetisch leichter zu erreichen. Das erhöhte Dipolmoment des NCTB bei großen Torsionswinkeln im angeregten Zustand (Tabelle 5) kann diesen Energieunterschied nivellieren.

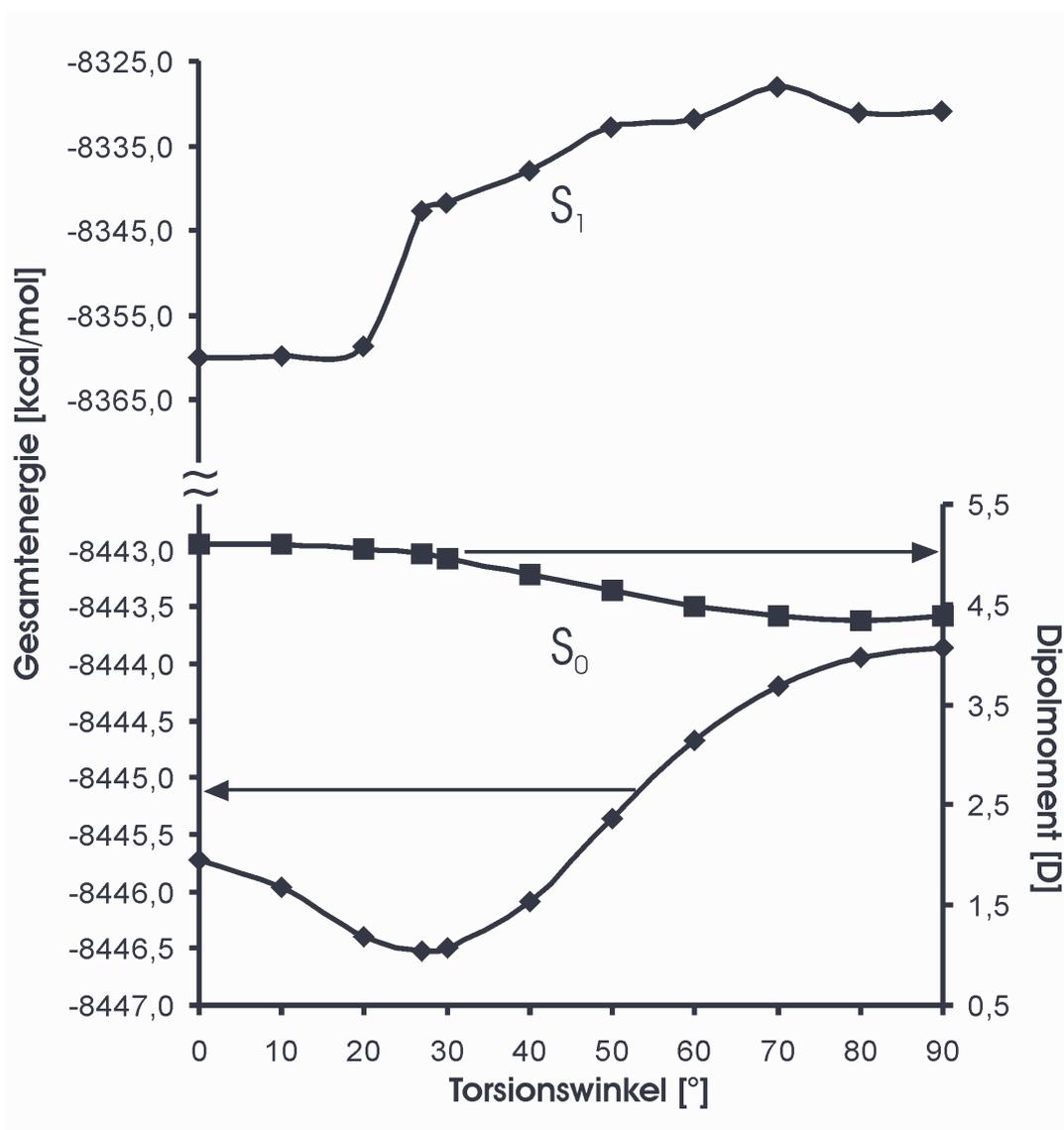


Abbildung 41: Mit der AM1-Methode ermittelte Gesamtenergiewerte des NCTB-Moleküls im ersten angeregten und im Grundzustand bei unterschiedlichen Torsionswinkeln. Ebenfalls dargestellt sind die Dipolmomente im Grundzustand.

Die in Abbildung 42 dargestellte Änderung der Gesamtenergie des NCTB-Moleküls bei Veränderung des Diederwinkels zeigt für den Grundzustand eine starke Analogie zu der, die für das NCTD-Molekül berechnet und in Abbildung 32 dargestellt wurde. Beide Moleküle befinden sich in ihrer energetisch günstigsten Konformation bei großen Diederwinkeln. Verkleinert sich der Diederwinkel, so steigt die Energie kontinuierlich an. Sie erreicht bei 150° den Wert, den das Molekül bei einem Torsionswinkel von 90° im Grundzustand aufweist. Für beide Moleküle (NCTD und NCTB) sind also Diederwinkel kleiner als 150° für den Grundzustand wenig wahrscheinlich. In den angeregten Zuständen beider Moleküle ist ein Unterschied festzustellen. Bei Veränderung des Diederwinkels wurde ein sehr schwach ausgeprägtes Minimum der Gesamtenergie des angeregten NCTD-Moleküls bei 170° ermittelt (Tab. 4). Beim NCTB-Molekül ist dagegen ein sehr deutliches Minimum der Gesamtenergie bei einer Abweichung des Diederwinkels von 180° im angeregten

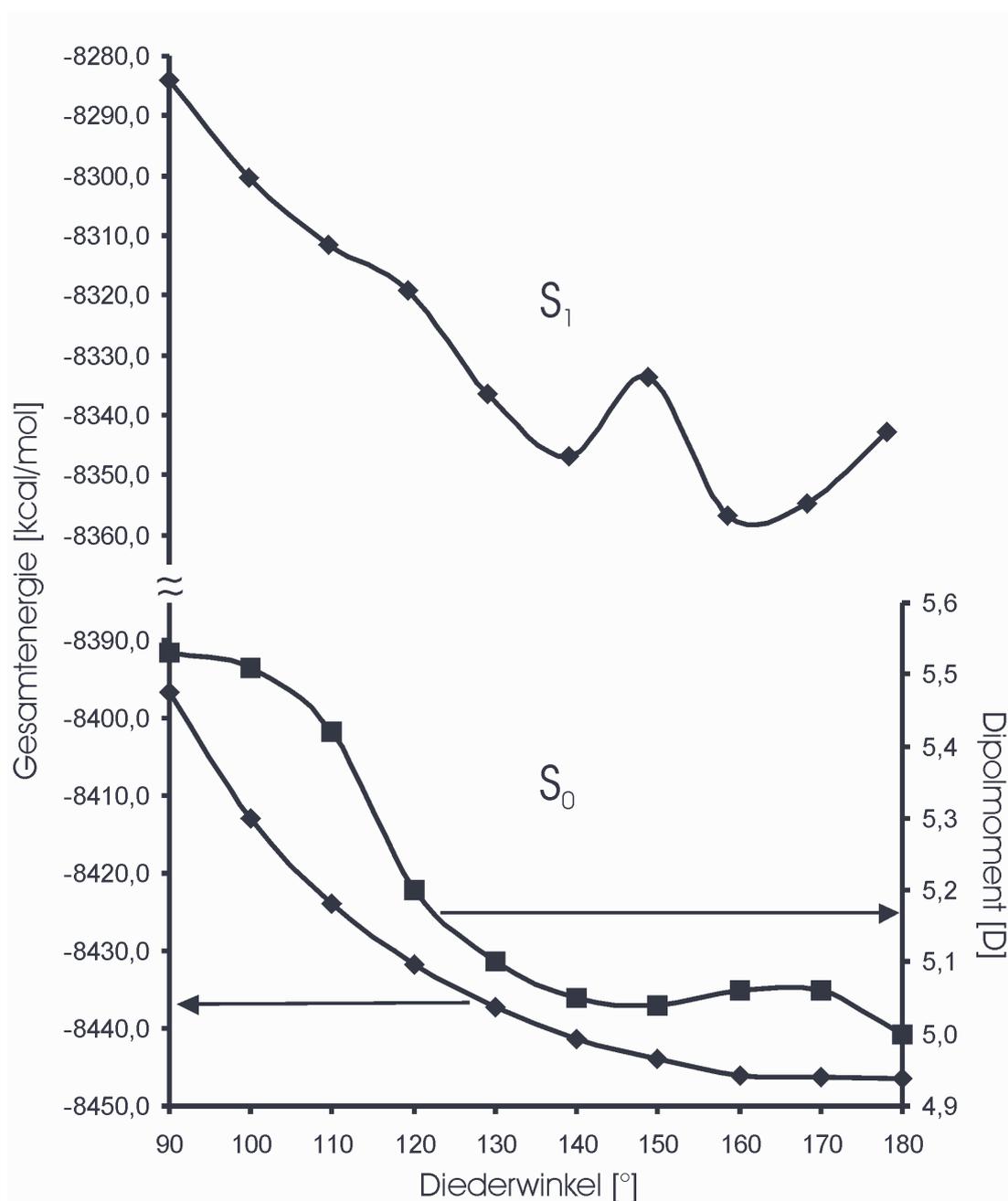


Abbildung 42: Mit der AM1-Methode berechnete Gesamtenergie von NCTB im angeregten und im Grundzustand sowie das Dipolmoment im Grundzustand bei unterschiedlichen Diederwinkeln. Zu beachten ist der Wechsel der Energieskala für S_1 .

Zustand zu erkennen. Dieser liegt zwischen 170° und 160° (Abbildung 42). Da das Dipolmoment des angeregten Zustandes mit der energetisch günstigsten Konformation auch größer ist als das bei einem Diederwinkel von 180° (Tab. 5), kann erwartet werden, dass besonders in polaren Lösungsmitteln diese Diederwinkelverkleinerung im angeregten Zustand stattfinden kann.

Sowohl die NCTD- als auch die NCTB-Moleküle zeigen, insbesondere in HFIP, eine Tendenz zur Grundzustandsdimerbildung, was anhand der Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.1.2.4 und Kap. 5.1.3.2) festgestellt wurde. Eine Voraussetzung für die Grundzustandsdimer-Bildung ist eine starke Wechselwirkung der Moleküle im Grundzustand, die von einer planaren Molekülkonformation begünstigt wird. Ein Torsionswinkel von 90° würde die wirkungsvolle Wechselwirkung der Moleküle und damit die Überlappung der Molekülorbitale verhindern. Der Torsionswinkel zwischen der Trimellitimid- bzw. der *N*-(4-Carboxyphenyl)- und den 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen im NCTB-Molekül beträgt im geometrieoptimierten Molekül im Grundzustand etwa 50° , unabhängig vom Torsions- oder Diederwinkel um die N-C(Aromat)-Bindung. Das bedeutet, dass bei NCTB die sterische Hinderung der intermolekularen Wechselwirkung durch die 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen bei der Bildung der Grundzustandsdimere keine Rolle spielt. Das wurde auch anhand der Berechnungen mit HyperChem™ bestätigt. Mit der AM1-Methode wurde die Geometrie des NCTB-Moleküls im Grundzustand bei unterschiedlichen Torsionswinkeln zwischen der 4-*tert*-Butylphenyl- und der Trimellitimid-Gruppe ($\alpha_{\text{ICT}370}$) optimiert. In Tabelle 6 sind die Gesamtenergien und die dazugehörigen Dipolmomente zusammengefasst, die das NCTB-Molekül bei unterschiedlichen Torsionswinkeln $\alpha_{\text{ICT}370}$ aufweist. Wie man Tabelle 6 entnehmen kann, beträgt der Unterschied zwischen der Gesamtenergie des NCTB-Moleküls mit der energetisch günstigsten Konformation (Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ von 51.5°) und der bei einem Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ von 0° nur 1.31 kcal/mol. Wird dabei berücksichtigt, dass bei der Grundzustandsdimer-Bildung auch die andere 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe eine coplanare Anordnung mit der Ebene der *N*-(4-Carboxyphenyl)-Gruppe annehmen wird, ergibt sich ein Energieaufwand von 2.62 kcal/mol, wenn ähnliche sterische intramolekulare Hinderungen der Torsionswinkeländerung bei beiden 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen vorausgesetzt werden. Dieser Energieunterschied kann bei Raumtemperatur überwunden werden, wenn der Einfluss der Solvathülle nicht zu groß wird. Das Dipolmoment des Moleküls wird vom Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ nur wenig beeinflusst. Laut Tabelle 6 ändert es sich bei einer Änderung des Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ zwischen 51.5° und 0° nur um 0.05 D. Es wird also erwartet, dass die Änderung des Dipolmomentes bei der Änderung des Torsionswinkels $\alpha_{\text{ICT}370}$ im Grundzustand des Moleküls bei der Bildung der Grundzustandsdimere keine Rolle spielt.

Die Änderung des Torsionswinkels zwischen der Trimellitimid- und der *N*-(4-Carboxyphenyl)-Gruppe spielt bei der Bildung der Grundzustandsdimere sowohl bei NCTD als auch bei NCTB eine wesentlich größere Rolle als die des Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ bei NCTB. Wie man den Tabellen 4 und 5 entnehmen kann, steigt das Moleküldipolmoment im Grundzustand mit kleiner werdendem Torsionswinkel in beiden Molekülen kontinuierlich an. Es kann also angenommen werden, dass eine Konformation mit kleinem Torsionswinkel in polaren Lösungsmitteln bevorzugt eingenommen wird. Eine dem entsprechend große Tendenz zur Grundzustandsdimer-Bildung wird in HFIP erwartet und eine etwas kleinere in Chloroform, was die spektroskopischen Untersuchungen ergeben haben (Kap. 5.1.2.4 und 5.1.3.2). Da die Molekülgesamtenergie nur wenig vom Torsionswinkel abhängt (Tabelle 4 und 5), kann sie bei der Betrachtung der Grundzustandsdimer-Bildung vernachlässigt werden.

Tab.6. Nach der AM1-Methode für NCTB berechnete Dipolmomente und Gesamtenergien sowie die mit der ZINDO/S-Methode berechneten UV-Absorptionswellenlängen für den ICT-Zustand (HOMO-2–LUMO) bei unterschiedlichen Torsionswinkeln α_{ICT370}

Torsionswinkel	S ₀		S ₁		UV-Absorpt.
	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]	Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [D]	λ [nm]
0°	-8445.22	4.95	-8354.23	3.22	310.0
10°	-8445.37	4.92	-8339.31	1.89	310.0
20°	-8445.72	4.90	-8329.42	2.96	310.4
30°	-8446.10	4.92	-8355.90	4.06	312.4
40°	-8446.39	4.95	-8356.46	4.37	313.9
51.5°	-8446.53	5.00	-8342.67	0.59	314.7
60°	-8446.47	5.06	-8342.17	0.82	314.8
70°	-8446.33	5.13	-8357.00	4.84	314.9
80°	-8446.23	5.19	-8356.99	4.85	314.9
90°	-8446.19	5.22	-8327.94	8.70	314.8

In Abbildung 43 ist die mit der ZINDO/S-Methode berechnete elektronische Konfiguration des NCTB-Moleküls im Grundzustand dargestellt. Die in Abbildung 43 dargestellten Orbitale erstrecken sich jeweils über nur einen Aromaten des NCTB-Moleküls. Man kann also das Molekül in vier unterschiedliche chromophore Gruppen unterteilen. In Abbildung 43 ist die Lokalisierung der einzelnen Orbitale auf den Chromophoren dadurch angedeutet, dass die Orbitale, die auf einem bestimmten Aromaten lokalisiert sind, über ihm zu finden sind. Ähnlich wie beim NCTD-Molekül wird angenommen, dass die Anregung und die Emission im NCTB-Molekül sowohl lokal auf den einzelnen chromophoren Gruppen als auch, verbunden mit Ladungsübertragung, durch Elektronentransfer zwischen ihnen möglich ist.

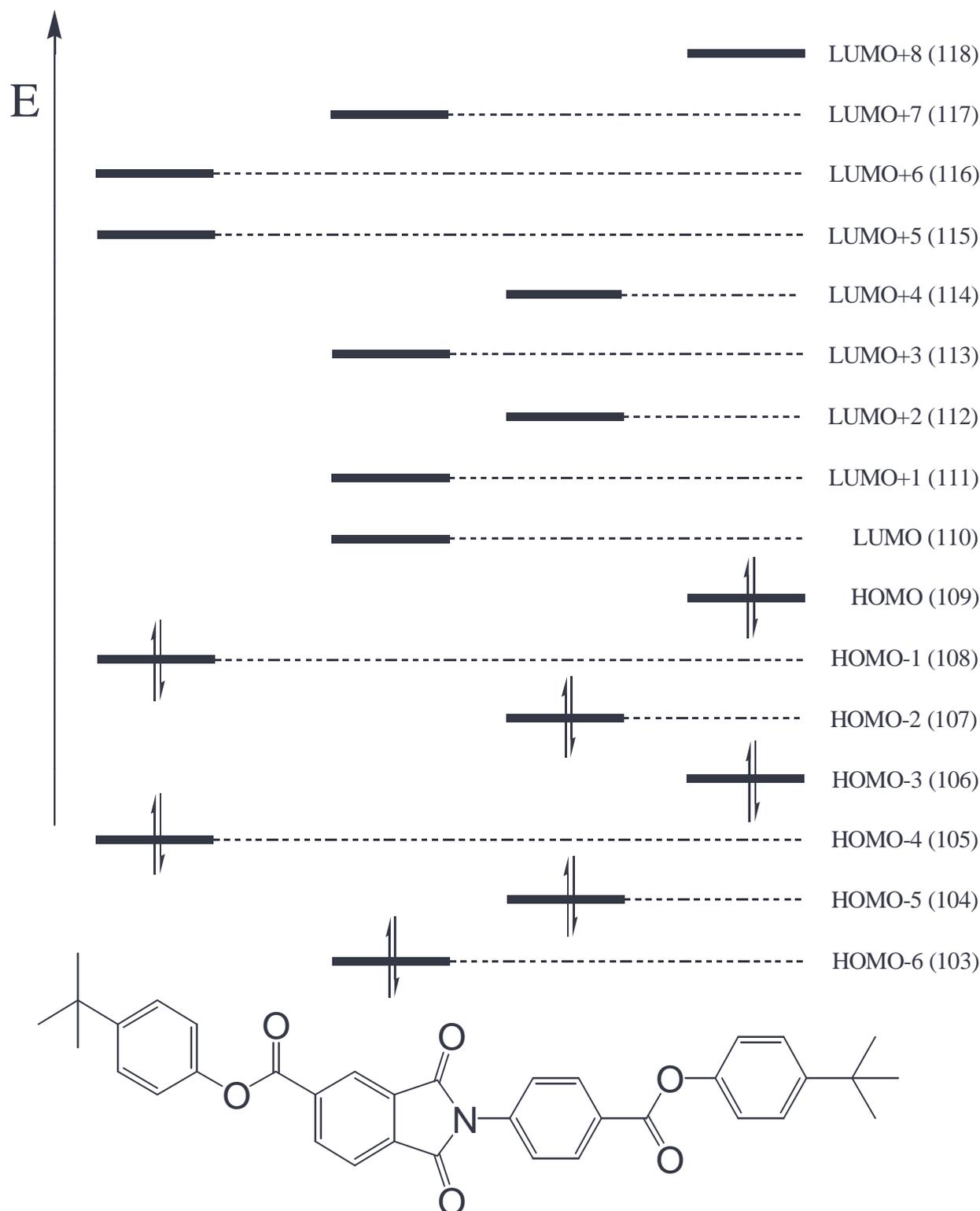


Abbildung 43: Elektronische Konfiguration von NCTB, berechnet mit der ZINDO/S-Methode. Die Orbitale, die auf den einzelnen Aromaten innerhalb des Moleküls lokalisiert sind, sind über den betreffenden Aromaten dargestellt, die energetische Reihenfolge der Orbitale gilt für das Molekül mit einem Torsionswinkel zwischen 0° und 30° also auch für die energetisch günstigste Konformation. In Klammern sind die Nummern der Orbitale angegeben.

Die in Abbildung 43 angegebene energetische Reihenfolge der Orbitale gilt für Torsionswinkel zwischen 0° und 30° und Diederwinkel zwischen 180° und 140° , also auch für die energetisch günstigste Molekülkonformation mit dem Torsionswinkel von 27° und den Diederwinkel von 180° .

Vergrößert man den Torsionswinkel oder verkleinert den Diederwinkel, verkleinert sich kontinuierlich die Orbitalenergie von Orbital Nr. 107, das auf der 4-Carboxy-anilin-Gruppe lokalisiert ist, bei annähernd konstanten Energien der übrigen Orbitale. In Abbildung 44 sind die berechneten Orbitalenergien von HOMO-4 bis HOMO als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels dargestellt. Anhand von Abbildung 44 kann festgestellt werden, dass sich die energetische Lage der Orbitale Nr. 107 und 106 bei einem Torsionswinkel zwischen 30° und 40° oder einem Diederwinkel zwischen 140° und 130° gleicht. Bei kleineren Torsions- und größeren Diederwinkeln wächst die Orbitalenergie von Orbital Nr. 107, bei größeren Torsions- und kleineren Diederwinkeln sinkt sie dagegen unterhalb der von Nr. 106. Für Torsionswinkel zwischen 80° und 90° und Diederwinkel zwischen 110° und 90° sinkt die Orbitalenergie des Orbitals Nr. 107 unterhalb der von Nr. 105. Diese winkelabhängige Energie des Orbitals Nr. 107 sowie die damit verbundene energetische Reihenfolge der Orbitale Nr. 106 und 107 spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung der ICT'-Species, was noch näher erläutert wird.

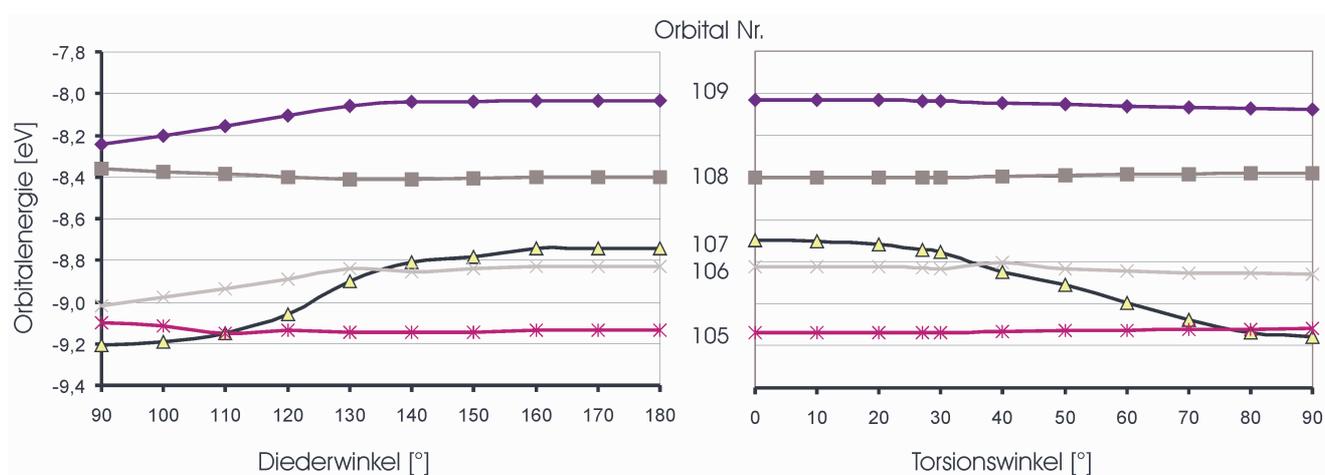


Abbildung 44: Orbitalenergien des NCTB-Moleküls vom HOMO-4 bis HOMO als Funktion des Torsions- und des Diederwinkels um die C-N-Bindung, berechnet nach der ZINDO/S-Methode. In der Mitte sind die Orbitalnummern angegeben.

Wie sich aus der in Abbildung 43 dargestellten elektronischen Konfiguration ergibt, können die in den Fluoreszenzspektren beobachteten Emissionsbanden den Elektronenübergängen zwischen den einzelnen Orbitalen zugeordnet werden. Es wird angenommen, dass im NCTB-Molekül drei unterschiedliche ICT-Emissionen möglich sind, die als ICT-, ICT₃₇₀- und ICT'-Emission bezeichnet werden (Kap. 5.1.3.2). Aus Abbildung 43 wird deutlich, dass bei allen drei ICT-Zuständen die Trimellit-Gruppe als Akzeptor fungiert, da auf ihr, unabhängig vom Torsions- oder Diederwinkel, das LUMO-Orbital lokalisiert ist.

Der ICT-Zustand im NCTB-Molekül gleicht dem der für das NCTD-Molekül beschrieben wurde. An diesem Zustand sind die Orbitale Nr. 107, das auf der 4-Carboxy-anilin-Einheit lokalisiert ist, und Nr. 110, das auf der Trimellit-Einheit lokalisiert ist, beteiligt. Er kann indirekt über die Anregung der Trimellitimid- oder der 4-Carboxy-anilin-Einheit gebildet werden, wobei der bei NCTD beschriebene Bildungsmechanismus über die Dieder- oder die Torsionsschwingung (Kap. 5.2.1.1) hier entsprechend gelten sollte. Der ICT-Zustand kann aber auch direkt angeregt werden, was durch die HyperChemTM-Berechnungen bestätigt wurde. Anhand der ZINDO/S-Berechnungen des UV-Spektrums konnte festgestellt werden, dass der ICT-Übergang bei 315 nm sein Absorptionsmaximum hat, wenn das Molekül in der Konformation mit der niedrigsten Energie vorliegt. Dieses Ergebnis stimmt mit den aus den Fluoreszenzuntersuchungen gewonnenen Informationen sehr gut überein. Wie schon anhand von Abbildung 33 für NCTD gezeigt wurde, steigt für das NCTB-Molekül analog die Anregungsenergie des ICT-Zustandes bei vergrößerten

Torsions- und verkleinerten Diederwinkel entsprechend an. Die mit HyperChem™ ermittelten energetischen Abstände zwischen den Orbitalen, die am ICT-Übergang beteiligt sind, sind im NCTB und im NCTD annähernd gleich, was mit der Tatsache gut übereinstimmt, dass unabhängig vom untersuchten Molekül die ICT-Emission in einem bestimmten Lösungsmittel jeweils bei gleichen Wellenlängen auftritt (Abbildungen 13, 14 und 16).

Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, hat der Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ zwischen der Trimellitimid- und der ihr direkt benachbarten 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe laut Berechnungen nach der ZINDO/S-Methode Einfluss auf die Gesamtenergie des NCTB-Moleküls im Grund- und im ersten angeregten Zustand sowie auf die UV-Absorptionswellenlänge des ICT-Zustandes, obwohl die 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe an dem ICT-Übergang (HOMO-2–LUMO) nicht beteiligt ist. Mit größer werdendem Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ steigt die Absorptionswellenlänge des ICT-Überganges kontinuierlich an. Da das NCTB-Molekül mit großem Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ auch ein erhöhtes Dipolmoment aufweist, ist zu erwarten, dass ein polares Lösungsmittel eine bathochrome Verschiebung der ICT-Absorptionsbande verursacht. Aufgrund der geringen Intensität der ICT-Absorption und ihrer starken Überlagerung mit der Absorption der Grundzustandsdimere konnte eine Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit den spektroskopischen Untersuchungen an NCTB (Kap. 5.1.3.2) nicht eindeutig erkannt werden.

Die ICT₃₇₀-Anregung, an der die Orbitale Nr. 110 und 108 beteiligt sind, ist nach den Berechnungen mit HyperChem™ bei 291 nm zu finden. Da das Intensitätsmaximum der Anregungsbande der ICT₃₇₀-Spezies in Chloroform bei 295 nm liegt (Abbildung 14), kann eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit den Ergebnissen der Fluoreszenzmessungen festgestellt werden. Eine Veränderung des Torsionswinkels zwischen der Trimellitimid- und der *N*-(4-Carboxyphenyl)-Ebene hat erwartungsgemäß keinen Einfluss auf die energetische Lage der ICT₃₇₀-Absorption. Da aber die Fluoreszenzanregungsspektren zeigen, dass die Anregungswellenlänge der ICT₃₇₀-Spezies vom Lösungsmittel abhängig ist (in HFIP liegt sie bei 285 nm und in Chloroform bei 295 nm), wird vermutet, dass der Gleichgewichts-Torsionswinkel zwischen den am ICT₃₇₀-Übergang beteiligten Chromophoren, d.h. zwischen den direkt benachbarten Subsystemen 4-*tert*-Butylphenyl und Trimellit, im Grundzustand je nach Polarität des Lösungsmittels verschieden ist. Darüber hinaus wurde anhand der Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren ein Fehlen des 0-0-Übergangs der ICT₃₇₀-Spezies festgestellt (Kap. 5.1.3.2, Abbildung 14), was auf eine veränderte Molekülgeometrie im Grund- und im angeregten Zustand hindeutet.

Tabelle 6 zeigt, dass die Veränderung des Torsionswinkels $\alpha_{\text{ICT}370}$ kaum einen Einfluss auf die Gesamtenergie des Moleküls im Grundzustand hat, aber eine deutliche Dipolmomentveränderung bewirkt. Demzufolge ist es möglich, dass die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls im Grundzustand in unterschiedlich polaren Lösungsmittel unterschiedliche Torsionswinkel $\alpha_{\text{ICT}370}$ aufweist. Das hätte jeweils verschiedene energetische HOMO-1–LUMO-Abstände und dementsprechend andere Anregungswellenlängen des ICT₃₇₀-Zustandes zur Folge, was man Tabelle 7 entnehmen kann. Berechnungen im angeregten Zustand sind für die ICT₃₇₀-Spezies nicht möglich, es wurde aber anhand der Berechnungen des ICT-Zustandes gezeigt, dass die Gesamtenergie des Moleküls im ersten angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand viel stärker von der Geometrie des Moleküls abhängt. Trifft das auch auf die ICT₃₇₀-Spezies zu, kann so erklärt werden, dass die ICT₃₇₀-Emission unabhängig vom Lösungsmittel (Chloroform oder HFIP) bei 370 nm auftritt, obwohl die Anregung bei leicht unterschiedlichen Wellenlängen stattfindet. In dem Zusammenhang wird auch deutlich, dass Chloroform ein gutes Lösungsmittel darstellt, wenn es generell um die energetische Stabilisierung der ICT-Zustände geht. Anhand der Fluoreszenzemissionsspektren von NCTD und NCTB wurde beobachtet, dass der Unterschied zwischen den Intensitätsmaxima der Emissionsbanden der ICT-Spezies in Chloroform- und in

HFIP-Lösung trotz des sehr großen Unterschiedes in den Dipolmomenten der einzelnen Lösungsmittel (Tab. 3) nur 5 nm betrug und die Emission der ICT'-Spezies des NCTB-Moleküls in beiden Lösungsmitteln bei der gleichen Wellenlänge ihr Intensitätsmaximum hat. Offensichtlich spielt beim solvatochromischen Effekt nicht nur das Dipolmoment des Lösungsmittels eine große Rolle sondern auch seine Polarisierbarkeit, die bei Chloroform größer ist als bei HFIP.

Tab.7. Für den ICT₃₇₀-Zustand im NCTB-Molekül mit der ZINDO/S-Methode errechnete energetische Abstände zwischen den beteiligten Orbitalen HOMO-1 und LUMO und die mit der ZINDO/S-Methode berechneten UV-Absorptionswellenlängen des ICT₃₇₀-Zustandes als Funktion des Torsionswinkels α_{ICT370}

Torsionswinkel α_{ICT370} [°]	0	10	20	30	40	51.5	60	70	80	90
HOMO-1-LUMO [eV]	6.651	6.647	6.641	6.640	6.641	6.644	6.653	6.666	6.676	6.679
UV-Absorption: λ [nm]	290.7	292.6	292.8	292.6	292.4	291.9	290.7	289.3	288.4	288.1

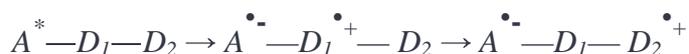
Die Fluoreszenzuntersuchungen von NCTB (Kap. 5.1.3.2) zeigten, dass der ICT₃₇₀-Zustand nur durch Direktanregung entstehen kann. Wie aus Abbildung 43 ersichtlich wird, wird diese Tatsache auch durch die elektronische Konfiguration des Moleküls bestätigt. Eine indirekte Anregung würde bedeuten, dass es nach einer Absorption vom HOMO-6 zu LUMO (Anregung der Trimellitimid-Einheit) eine Möglichkeit für die Elektronen gibt, aus HOMO-4 und HOMO-1 das einzelbesetzte HOMO-6 durch IC-Prozesse aufzufüllen, damit die Emission beim Elektronenübergang vom LUMO zu HOMO-1 stattfinden kann. Offensichtlich ist aber der energetische Abstand zwischen HOMO-4 und HOMO-6 für IC-Prozesse zu groß. Er beträgt nach HyperChemTM-Berechnungen 0.8 - 0.9 eV bei Veränderung des Torsionswinkels um die N-C-Bindung und 0.7 - 0.9 eV bei Variation des Diederwinkels. Ähnliches gilt bei der Absorption von HOMO-1 zu LUMO+5, was einer lokalen Anregung der der Trimellitimid-Gruppe benachbarten 4-*tert*-Butylphenyl-Einheit entspricht. Damit es zu einer ICT₃₇₀-Emission kommen kann, müssten die Zustände an denen die Orbitale LUMO+3 und LUMO+5 beteiligt sind, miteinander wechselwirken. Da diese Orbitale aber energetisch zu weit auseinander liegen und der energetische Abstand annähernd vom Torsions- und Diederwinkel unabhängig bleibt, bleibt in dem Fall die ICT₃₇₀-Emission aus.

Einen Hinweis auf eine dritte emittierende ICT-Spezies im NCTB-Molekül, die mit ICT' bezeichnet wird, lieferte das Fluoreszenzemissionsspektrum der gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan (Abbildung 13). Es wird angenommen, dass es sich bei der ICT'-Emission um einen Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO handelt (Abbildung 43). Aufgrund der geringen Quantenausbeute dieses Überganges und der Überlagerung seiner Emission mit der des ICT-Zustandes konnte anhand der Fluoreszenzspektren nicht eindeutig entschieden werden, ob eine direkte Anregung dieses Zustandes möglich ist. Die ZINDO/S-Berechnungen zeigen trotz der räumlichen Trennung des HOMO, das auf der dem *N*-(4-Carboxyphenyl)-Substituenten benachbarten 4-*tert*-Butylphenyl-Einheit lokalisiert ist, und des LUMO, das auf der Trimellitimid-Einheit lokalisiert ist, eine Möglichkeit der Direktanregung an. Die berechnete HOMO-LUMO-Absorption liegt bei etwa 250 nm, was für einen ICT-Übergang zunächst sehr energiereich erscheint. Da der angeregte Zustand aber ein sehr hohes Dipolmoment von etwa 40 D hat, wird deutlich, dass in polaren Lösungsmitteln eine sehr ausgeprägte bathochrome Verschiebung der HOMO-LUMO-Absorptions- und Emissionsbande stattfinden kann.

Wird die in Abbildung 43 dargestellte elektronische Konfiguration des NCTB-Moleküls als Grundlage für die Veranschaulichung der Elektronenübergänge verwendet, kann eine indirekte ICT'-Anregung ebenfalls angenommen werden. Dabei würde sich zunächst der ICT-Zustand, in dem die Orbitale Nr. 107 und 110 einzeln besetzt sind, durch direkte oder indirekte Anregung

bilden. Findet dann eine Vergrößerung des Torsions- oder eine Verkleinerung des Diederwinkels innerhalb einer Schwingung statt, die bei der indirekten ICT-Anregung sogar als notwendig angenommen wurde (Kap. 5.2.1.1), sinkt die Energie des mit einem Elektron besetzten Orbitals Nr. 107 unterhalb der von Nr. 106 (Abbildung 44). Bei dieser veränderten energetischen Orbitalreihenfolge können die Elektronen aus den Orbitalen Nr. 106 und 109 das einzeln besetzte Orbital Nr. 107 auffüllen, was zur Folge hat, dass sich ein ICT'-Zustand mit jeweils einem Elektron im HOMO und einem im LUMO bildet. Die IC-Prozesse, die bei der ICT'-Bildung die Elektronenübertragung ermöglichen, sind besonders effektiv zwischen Zuständen mit sehr ähnlichen Energien. Im Falle der Zustände an denen die Orbitale Nr. 107 und 106 beteiligt sind, handelt es sich hier also um Torsionswinkel zwischen 30° und 40° und Diederwinkel zwischen 130° und 140° (Abbildung 44). Nach Tabelle 5 hat das NCTB-Molekül mit diesen Winkeln im angeregten Zustand ein kleines Dipolmoment. Das kann dazu führen, dass die ICT'-Emission in weniger polaren Lösungsmitteln mit einer höheren Quantenausbeute auftritt als in solchen, die polarer sind. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.3.3) bestätigen die Existenz der ICT'-Emission und ihre Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität.

Ein mehrfacher intramolekularer Elektronentransfer in Systemen, in denen ein Elektronenakzeptor mit mehreren in einer Reihe aneinander gebundenen Elektronendonatoren benachbart ist, ist in der Literatur unter dem Begriff des „electron hopping“ bekannt [84,107]. Dieser Bildungsmechanismus der emittierenden ICT'-Spezies beinhaltet zunächst die Anregung des Elektronenakzeptors *A* (Trimellitimid), im zweiten Schritt die Elektronenübertragung von dem dem Akzeptor direkt benachbarten Donator *D*₁ (*N*-4-Carboxyphenyl) zum angeregten Akzeptor und schließlich vom zweiten Donator *D*₂ (4-*tert*-Butylphenyl) zu *N*-4-Carboxyphenyl:



Von anderen Autoren werden analoge Elektronenübertragungsmechanismen unter dem Begriff „intramolekulare Exciplex-Bildung“ zusammengefasst [108]. Es wurde eine Abnahme der Emissionsintensität der intramolekularen Exciplexe in polaren Lösungsmitteln beobachtet. Sie wurde darauf zurückgeführt, dass die in dem Exciplex entstandenen Radikationen durch polare Lösungsmittel besser stabilisiert werden und daher überwiegend strahlungslos zerfallen können [108]. Eine solche Abnahme der Emissionsintensität in polaren Lösungsmitteln findet auch beim NCTB statt (Kap. 5.3.3).

Berechnungen mit HyperChem™ nach hat die Molekülgesamtenergie im Grundzustand ihr Minimum bei einem Torsionswinkel von 27° und einem Diederwinkel von 180°. Im angeregten Zustand verschiebt sich das Minimum zu kleineren Torsionswinkeln (Abbildung 41). Eine leichte Verkleinerung des Diederwinkels im angeregten Zustand bringt zwar einen Energiegewinn, die Gesamtenergie des Moleküls im Vakuum erreicht aber ihr Minimum bei einem sp²-hybridisierten Stickstoff und einem Torsionswinkel von 0° (Tab. 5). Aufgrund dessen, dass der Energieunterschied bei Torsionswinkeln zwischen 20° und 0° nur 1.3 kcal/mol beträgt und dass das Dipolmoment des Moleküls mit einem Torsionswinkel zwischen 0° und 20° nur wenig variiert (Tab. 5), kann erwartet werden, dass eine bedeutende Anzahl der angeregten Moleküle eine nahezu ebene Geometrie annimmt. Das ermöglicht die Bildung von Excimeren. Da aber die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen keine Hinweise auf die Excimeremission in Form eines zeitverzögerten Intensitätsmaximums in der Zerfallskurve geliefert haben, wird die Excimerbildung als unwahrscheinlich betrachtet. Diese Tatsache, dass weder NCTD noch NCTB Excimere bilden kann mit der Kurzlebigkeit der angeregten Zustände zusammenhängen (Kap. 5.3.2 und Kap. 5.3.3).

5.2.3 Berechnungen für NBPPP

Die Geometrie von Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-2,6-naphthalindicarboxylat, das als Modellsubstanz für NBPPP gewählt wurde, wurde mit der AM1-Methode optimiert. Die Torsionswinkel zwischen den Ebenen der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen und der der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe betragen bei optimierter Geometrie jeweils 50.5° . Die elektronische Konfiguration des Moleküls, die durch ZINDO/S-Berechnungen ermittelt wurde, ist in Abbildung 45 dargestellt. Anhand der Abbildung wird die Lokalisierung der einzelnen Orbitale auf den chromophoren Gruppen in dem Molekül veranschaulicht. Die Orbitale HOMO-2, LUMO, LUMO+1 und LUMO+2 sind auf der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe lokalisiert, während HOMO und HOMO-1 ihre größte Elektronendichte jeweils auf den beiden 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen haben.

Die Berechnungen der UV-Absorptionen im Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-2,6-naphthalindicarboxylat nach der ZINDO/S-Methode haben ergeben, dass sowohl die HOMO-2-LUMO- als auch die HOMO-LUMO-Absorptionen stattfinden können. Die berechneten Oszillatorstärken beider Übergänge sind vergleichbar groß. Dieses Ergebnis entspricht nicht dem beobachteten Absorptionsverhalten von NBPPP. Aufgrund der geringen Überlappung zwischen HOMO und LUMO fehlt die HOMO-LUMO-Absorption oder sie findet mit einer nur sehr geringen Intensität statt, was durch eine sehr gute Übereinstimmung von dem UV-Absorptions- und dem Fluoreszenzanregungs-Spektrum von NBPPP (Kap. 4.1) belegt werden kann.

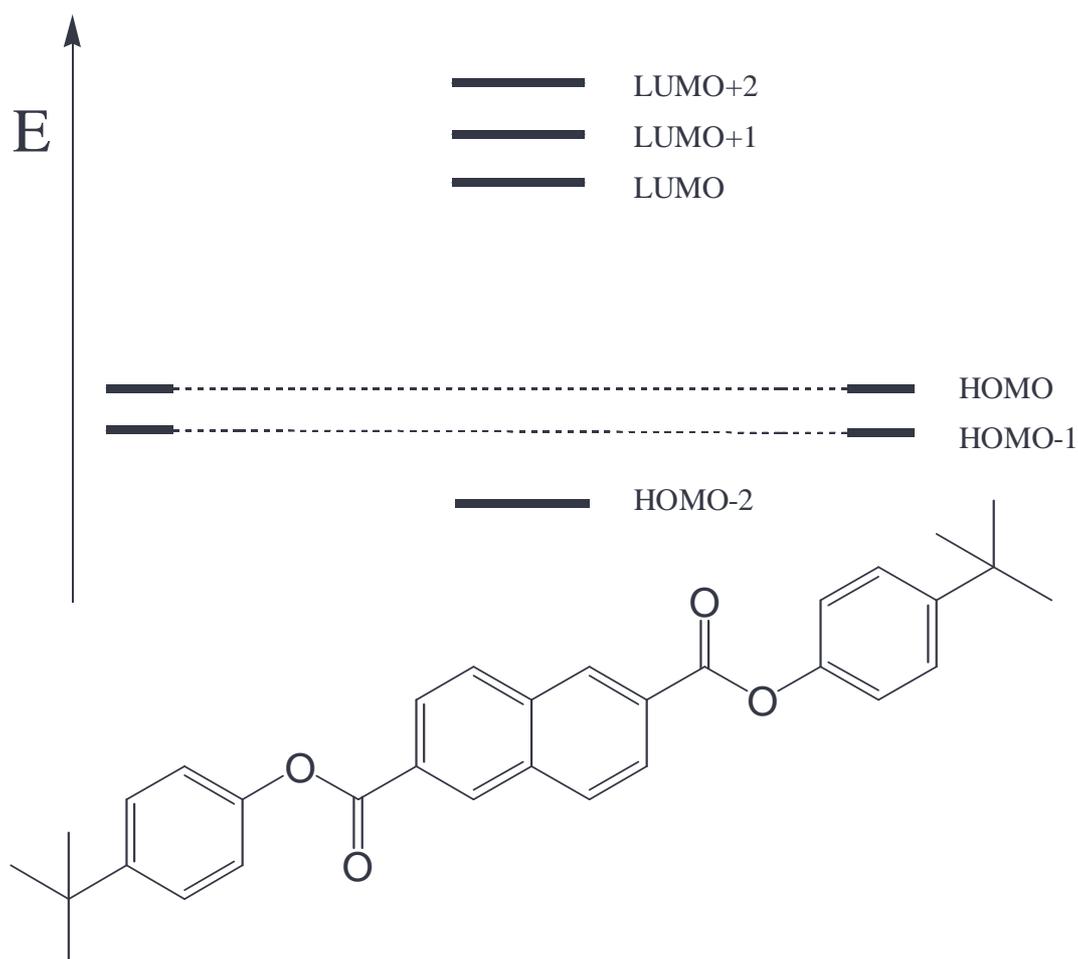
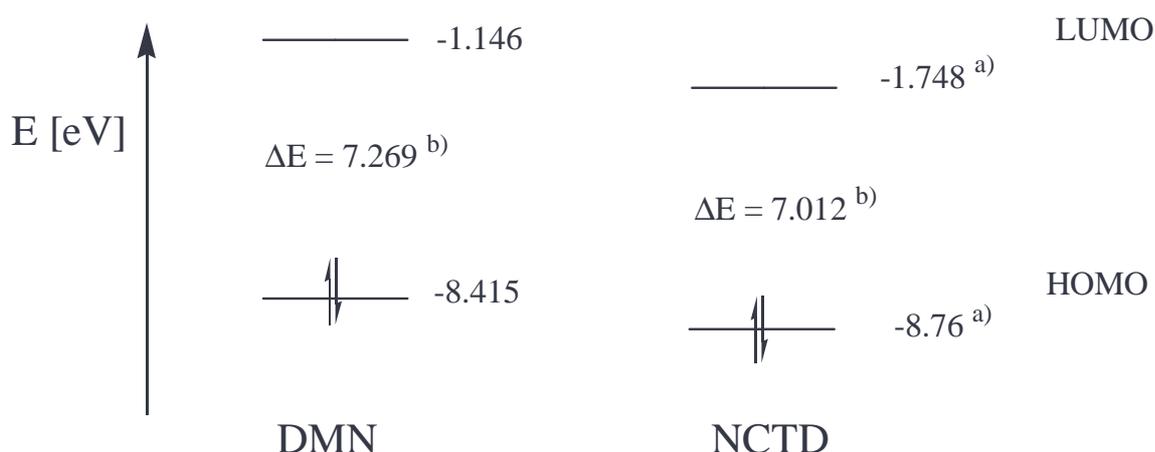


Abbildung 45: Elektronische Konfiguration von Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-2,6-naphthalindicarboxylat berechnet für das Molekül mit der nach der AM1-Methode optimierten Geometrie.

Die Berechnungen der Orbitalenergien von Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-2,6-naphthalindicarboxylat haben ergeben, dass HOMO und HOMO-1 sich energetisch kaum unterscheiden, so dass man sie näherungsweise als entartet ansehen kann. Der energetische Abstand dieser Orbitale zu HOMO-2 ist gering und beträgt im Molekül mit der energetisch günstigsten Konformation 0.21 eV. Ein so geringer energetischer Abstand ermöglicht eine sehr wirkungsvolle vibronische Kopplung zwischen den Zuständen, an denen die Orbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 beteiligt sind. Das wiederum hat zur Folge, dass nach der elektronischen Anregung der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe das einzeln besetzte HOMO-2-Orbital schnell durch die Elektronen aus den Orbitalen HOMO und HOMO-1 aufgefüllt werden kann. Als Ergebnis entsteht ein ICT-Zustand mit jeweils einfach besetztem HOMO und LUMO, bei dem die beiden 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen als Donator- und die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe als Akzeptor-Einheit fungieren. Aufgrund der geringen Überlappung von HOMO und LUMO zerfällt der ICT-Zustand nichtstrahlend, was anhand von zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen belegt werden kann. Die Möglichkeit der elektronischen Abregung des angeregten 2,6-Naphthalindicarboxylats durch den ICT-Zustand bewirkt eine wesentliche Verkürzung der beobachteten Lebensdauer, was die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.3.1) sehr deutlich erkennen lassen.

5.2.4 Berechnungen für das Substanzgemisch aus DMN und NCTD

Die Geometrien des DMN- und des NCTD-Moleküls wurden jeweils im Vakuum nach der AM1-Methode optimiert. Anschließend wurden die Orbitalenergien der Moleküle nach der ZINDO/S-Methode berechnet. Die Güte der mit Hilfe der ZINDO/S-Methode erhaltenen Ergebnisse wurde anhand der guten Übereinstimmung der berechneten UV-Absorptionsübergänge mit den Messergebnissen bestätigt. In Abbildung 46 sind die Orbitalenergien von HOMO und LUMO des DMN- und des NCTD-Moleküls dargestellt. Es wird deutlich, dass DMN und NCTD in der Lage sind, einen Exciplex zu bilden. Trifft das angeregte DMN-Molekül mit einzeln besetztem HOMO- und LUMO-Orbital auf ein NCTD-Molekül im Grundzustand, so besteht die Möglichkeit einer Elektronenübertragung vom LUMO des DMN-Moleküls zum LUMO des NCTD-Moleküls. Diese Elektronenübertragung findet statt, weil sich das LUMO von DMN energetisch über dem LUMO von NCTD befindet. Als Ergebnis der Elektronenübertragung entsteht ein Exciplex mit einem Elektronenüberschuss auf dem NCTD-Molekül und einem Elektronenmangel auf dem DMN-Molekül.



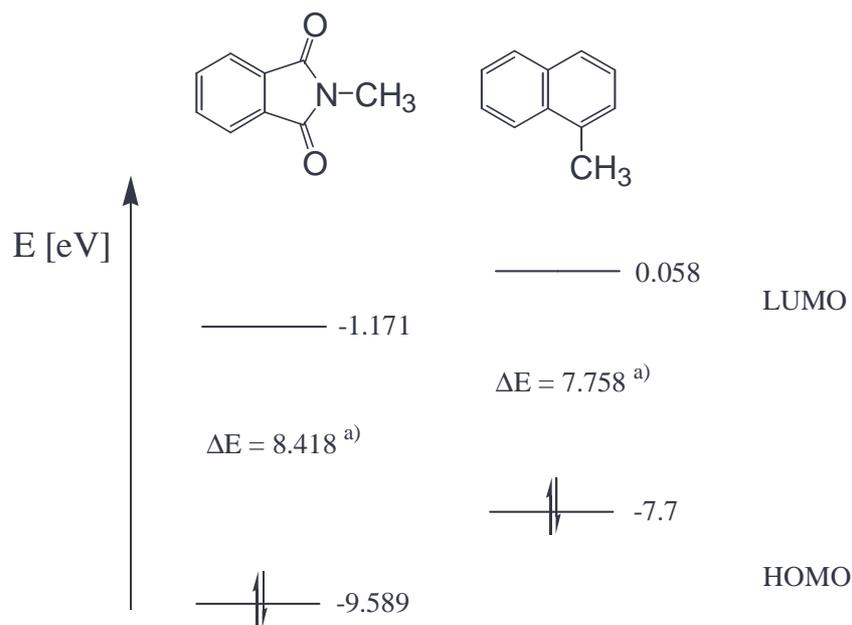
a) Berechnet für den Torsionswinkel zwischen der Trimellitimid- und der Phenylebene von 28°

b) $\Delta E = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})$ [eV]

Abbildung 46: Die Orbitalenergie von HOMO und LUMO im DMN- und im NCTD-Molekül, berechnet nach der ZINDO/S-Methode. Die Geometrie der Moleküle wurde mit der AM1-Methode im Vakuum optimiert.

5.2.5 Berechnungen für die Copoly(ester-imide)

Anhand von der Literatur entnommenen Informationen können Moleküle bestehend aus einer Phthalimid- und einer Naphthalin-Einheit (Abbildung 24, Kap. 5.1.5), die durch n Methylengruppen miteinander verbunden sind ($n = 0$ bis 3), einen strahlend zerfallenden ICT-Zustand mit einem Elektronenüberschuss auf der Phthalimid- und einem Elektronenmangel auf der Naphthalin-Einheit ausbilden [72]. Die Möglichkeit für die Ausbildung des ICT-Zustandes in solchen Molekülen wurde durch die energetische Reihenfolge der an beiden Struktureinheiten lokalisierten Orbitale begründet [66]. Diese Reihenfolge wurde mit HyperChem™ berechnet und ist in Abbildung 47 dargestellt.



a) $\Delta E = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})$ [eV]

Abbildung 47: HOMO- und LUMO-Orbitalenergien von *N*-Methyl-phthalimid und 1-Methyl-naphthalin, berechnet nach der ZINDO/S-Methode. Die Geometrie der Moleküle wurde mit der AM1- Methode im Vakuum optimiert.

Die Geometrien der Moleküle, deren Orbitalenergien nach der ZINDO/S-Methode berechnet wurden und in Abbildung 47 dargestellt sind, wurden im Vakuum nach der AM1-Methode optimiert. Die Güte der mit Hilfe der ZINDO/S-Methode erhaltenen Ergebnisse wurde anhand der guten Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen UV-Spektren bestätigt. Wie erwartet liegt das LUMO von 1-Methyl-naphthalin (Donator) energetisch höher als das LUMO von *N*-Methyl-phthalimid (Akzeptor), so dass sich ein ICT-Komplex durch eine Elektronenübertragung vom LUMO der angeregten Naphthalin- zum LUMO der Phthalimid-Einheit oder durch eine Direktanregung vom HOMO der Naphthalin- zum LUMO der Phthalimid-Einheit bilden kann. Ist die Elektronenübertragung vom LUMO der angeregten Naphthalin- zum LUMO der Phthalimid-Einheit viel schneller als der Zerfall der angeregten Naphthalin-Einheit, wird durch die in Abbildung 47 angegebenen elektronischen Konfiguration des Moleküls verständlich, dass in den Fluoreszenzemissionsspektren ausschließlich eine ICT-Bande zu beobachten ist [72].

Eine Berechnung der Orbitalenergien mit HyperChem™, die analog der für 1-Methyl-naphthalin und *N*-Methyl-phthalimid durchgeführten, wird im Folgendem für die in dieser Arbeit untersuchten Modellsubstanzen DMN, NBPPP, NCTD und NCTB dargestellt. Diese vier Modellsubstanzen repräsentieren die Strukturelemente der Polymerketten, deren HFIP-Lösungen

bei den Fluoreszenzuntersuchungen eine ICT-P-Emission aufweisen (Kap. 5.1.5). Anhand der hier dargestellten berechneten Ergebnisse galt es festzustellen, ob ein ICT-Übergang analog dem, der zwischen der Phthalimid- und der Naphthalin-Einheit in einem Molekül stattfindet, auch in den Polymerketten zwischen der Trimellitimid- und der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit möglich ist. Dazu wurden die Energien der an dem ICT-P-Zustand beteiligten Orbitale betrachtet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 48 als energetische Reihenfolge der Orbitale der an dem ICT-P-Zustand beteiligten Strukturelemente dargestellt.

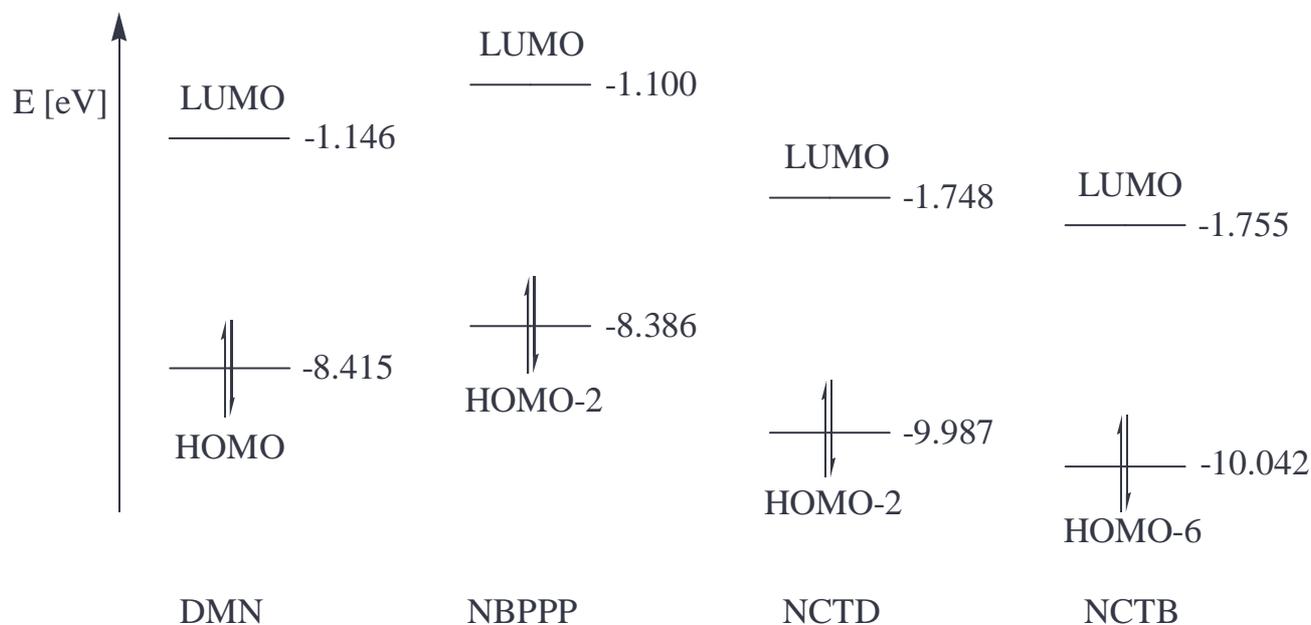


Abbildung 48: Orbitalenergien von DMN, NBPPP, NCTD und NCTB. Berücksichtigt sind Orbitale, die an dem ICT-P-Zustand beteiligt sind. Die Geometrie der Moleküle wurde im Vakuum nach der AM1-Methode optimiert. Die Orbitalenergien wurden mit der ZINDO/S-Methode für die jeweils energetisch günstigste Molekülgeometrie berechnet.

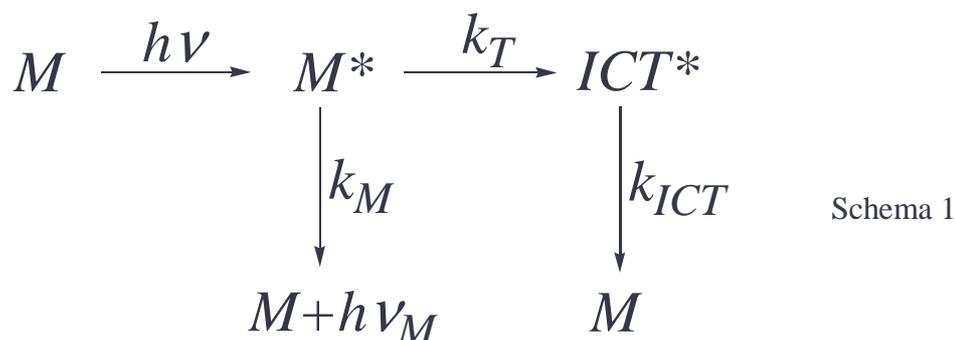
Die Geometrie der Moleküle, deren Orbitalenergien in Abbildung 48 dargestellt sind, wurden nach der AM1-Methode im Vakuum optimiert und die Orbitalenergien wurden für die jeweils energetisch günstigste Molekülgeometrie nach der ZINDO/S-Methode berechnet. Bei der Donator-Einheit des ICT-P-Zustandes des Polymeren, die durch die Modellsubstanzen DMN und NBPPP repräsentiert wird, sind in der Abbildung 48 Orbitale dargestellt, die auf der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit lokalisiert sind. Den Akzeptor-Teil der Polymerkette repräsentieren die Modellsubstanzen NCTD und NCTB. Bei ihnen wurden die Orbitale dargestellt, die auf der Trimellit-Einheit lokalisiert sind. Anhand der berechneten Orbitalenergien lässt sich feststellen, dass die LUMO-Orbitale der Trimellit-Einheiten der Polymerkette energetisch tiefer liegen als die der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheiten, so dass eine gegenüber der NBPPP- bzw. DMN-Emission bathochrom verschobene ICT-P-Emission möglich ist.

5.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen

5.3.1 DMN und NBPPP

Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen einer 10^{-4} -molaren DMN-Lösung in HFIP [89] zeigten einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 12.7 ns. Dieses Emissionsverhalten von DMN wurde unabhängig von der Anregungs- oder Emissionswellenlänge beobachtet. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von NBPPP wurden ebenfalls an einer 10^{-4} -molaren HFIP-Lösung durchgeführt. Man beobachtet einen monoexponentiellen Zerfall von NBPPP unabhängig von der Anregungs- oder Emissionswellenlänge, und die berechnete Lebensdauer beträgt 0.2 ns. Da anhand der UV- und der Fluoreszenzspektren eine große Ähnlichkeit im spektroskopischen Verhalten von DMN und NBPPP beobachtet wurde und die zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfallskurven beider Substanzen einen monoexponentiellen Zerfall zeigen, kann angenommen werden, dass es sich bei beiden Substanzen um eine analoge emittierende Spezies handelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass man bei beiden Molekülen die Emission von 2,6-Naphthalindicarboxylat beobachtet.

Angesichts der drastischen Lebensdauerverkürzung der emittierenden Spezies in NBPPP gegenüber DMN wird für das Fluoreszenzverhalten von NBPPP das folgende kinetische Modell angenommen:



M – NBPPP-Molekül im Grundzustand

M^* – NBPPP-Molekül mit angeregter 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe

ICT^* – angeregtes NBPPP-Molekül mit innerer Ladungstrennung

k_T – Transferrate für die Bildung des ICT-Zustandes

k_M – Zerfallsrate der angeregten 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt

k_{ICT} – Zerfallsrate des ICT-Zustandes, der ICT-Zerfall erfolgt nichtstrahlend

Die Lösung der Differentialgleichungen, die dieses Modell beschreiben, ergibt für den Fluoreszenzzerfall des angeregten NBPPP-Moleküls $I_M(t)$ als Funktion der Zeit:

$$I_M(t) = [M^*]_{t=0} e^{-(k_T+k_M)t}$$

Anhand dieser Gleichung kann eine monoexponentielle Abnahme der Intensität mit der Zeit festgestellt werden. Anzumerken ist, dass die Fluoreszenzintensität durch die Multiplikation der angegebenen Gleichung mit dem jeweiligen k , das den strahlenden Zerfall beschreibt, erhalten wird. Die beobachtete und im Vergleich zu DMN reduzierte Lebensdauer des angeregten Zustandes kann mit einer großen Transferrate k_T für die Bildung des ICT-Zustandes erklärt werden.

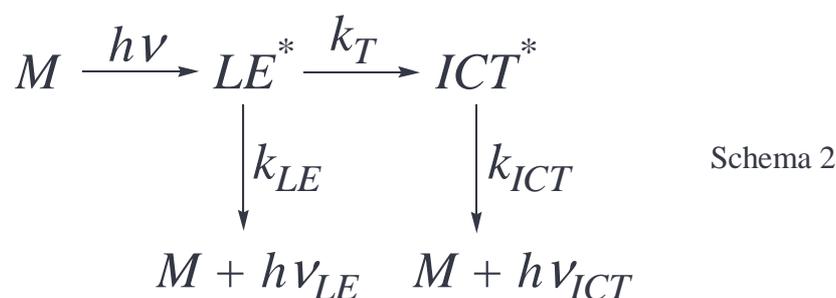
Die Zerfallsrate von DMN k_M in 10^{-4} -molarer HFIP-Lösung wurde von Spies et al. [89] bestimmt. Nimmt man an, dass sie in DMN und NBPPP unverändert bleibt, ergibt sich mit $k_M = 8.703 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und mit $(k_T + k_M)^{-1} = 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ eine Transferrate für die Bildung des ICT-Zustandes k_T von $4.9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Eine so große Transferrate deutet auf eine schnelle intramolekulare Abregung durch IC-Prozesse hin, die zur Bildung einer nichtstrahlend zerfallenden ICT-Spezies führen.

Die HyperChemTM-Berechnungen an Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-2,6-naphthalindicarboxylat (Kap. 5.2.3) bestätigen die Existenz eines ICT-Zustandes in energetischer Nähe des strahlend zerfallenden Zustandes. Durch die energetische Nähe der beiden Zustände, die ihre vibronische Kopplung ermöglicht, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung des ICT-Zustandes groß, was eine große Transferrate k_T für die Bildung des ICT-Zustandes zur Folge hat. Die Bildung des nicht strahlend zerfallenden ICT-Zustandes stellt somit einen in DMN nicht vorhandenen Kanal der elektronischen Abregung dar, die die gravierende Verkürzung der beobachteten Lebensdauer von NBPPP verursacht.

5.3.2 NCTD

Die Fluoreszenzspektren von NCTD in verdünnten Lösungen lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: eine LE- und eine ICT-Emissionsbande, die mit großer Stokes-Verschiebung auftritt. Es wird angenommen, dass bei indirekter Anregung des ICT-Zustandes zunächst ein Teil des Moleküls lokal angeregt wird. Durch intramolekulare Mechanismen (Kap. 5.2.1.1) wird anschließend ein ICT-Zustand gebildet bevor die ICT-Emission auftreten kann. Wird die emittierende Spezies erst nach der elektronischen Anregung gebildet, gibt es die Möglichkeit, das mit zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen festzustellen. In diesem Fall ist ein zeitverzögertes Maximum in der Zerfallskurve zu beobachten, vorausgesetzt die Bildungsgeschwindigkeit liegt innerhalb der verwendeten Zeitskala.

Für das Fluoreszenzverhalten von NCTD bei indirekter Anregung des ICT-Zustands wird, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, das folgende kinetische Modell zu Grunde gelegt:



M – NCTD im Grundzustand

LE^* – lokal angeregtes NCTD

ICT^* – angeregtes NCTD mit innerer Ladungstrennung

k_T – Transferrate für die Bildung des ICT-Zustandes

k_{LE}, k_{ICT} – Zerfallsrate des lokal angeregten bzw. des ICT-Zustandes, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt

Die Lösung der Differentialgleichungen, die dieses Modell beschreiben, ergibt für den Fluoreszenzzerfall des lokal angeregten (I_{LE}) bzw. des ICT-Zustandes (I_{ICT}):

$$I_{LE}(t) = A_1 e^{-(k_T + k_{LE})t}$$

$$I_{ICT}(t) = A_2 \left(e^{-k_{ICT}t} - e^{-(k_T + k_{LE})t} \right)$$

Eine Rückreaktion vom ICT- zum LE-Zustand wird im angenommenen Modell als unwahrscheinlich erachtet, da der ICT- gegenüber dem LE-Zustand energetisch deutlich abgesenkt ist. Diesem Modell zur Folge ist ein monoexponentieller Zerfall des lokal angeregten Zustandes mit der Amplitude $A_I = [LE^*]_{t=0}$ zu erwarten. Die Zerfallsrate wird durch die Summe $k_T + k_{LE}$ bestimmt. Für den ICT-Zustand liefert das angegebene kinetische Modell eine biexponentielle Funktion. Die Amplitude A_2 ist gegeben durch:

$$A_2 = \frac{k_T [LE^*]_{t=0}}{k_{LE} + k_T - k_{ICT}}$$

$[LE^*]_{t=0}$ - Konzentration der lokal angeregten Zustände zur Zeit $t = 0$

Sie tritt zum einen mit negativem Vorzeichen auf und beschreibt hierbei die indirekte Bildung des ICT-Zustandes über die Rate $k_T + k_{LE}$. Zum anderen tritt sie mit positiven Vorzeichen auf und beschreibt den Fluoreszenzzerfall des ICT-Zustandes mit der Rate k_{ICT} .

Das NCTD wurde in Cyclohexan, Chloroform und HFIP untersucht. Bei allen drei verwendeten Lösungsmitteln konnte keine negative Amplitude für die Bildung des ICT-Zustandes gefunden werden. Das deutet auf eine sehr große Bildungskonstante des ICT-Zustandes k_T hin. Die Lebensdauer des ICT-Zustandes wird mit steigender Polarität des Lösungsmittels immer kürzer, bis sie sich im HFIP nicht mehr innerhalb der verwendeten Zeitskala befindet. Die natürliche Lebensdauer steht in Zusammenhang mit dem Brechungsindex (n) des Lösungsmittels. Sie ist

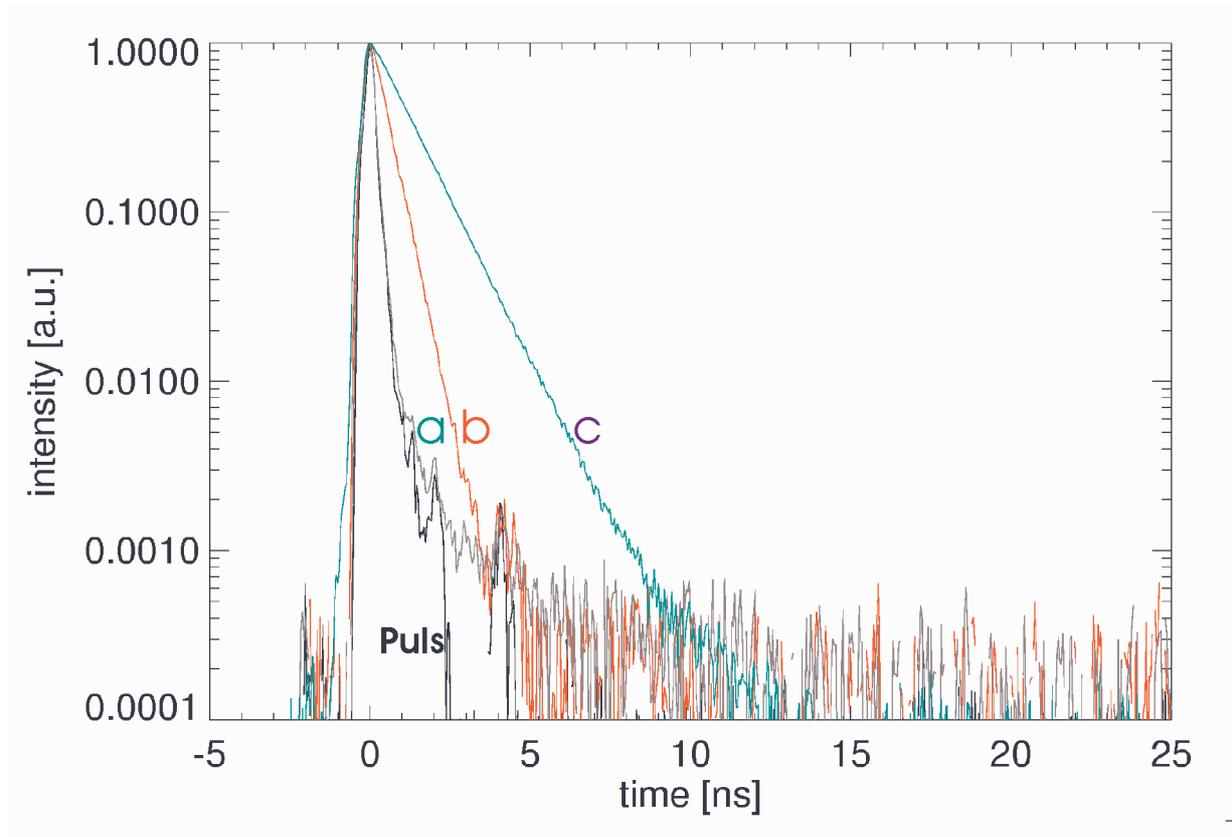


Abbildung 49: Fluoreszenzzerfallskurven von NCTD in 10^{-4} -molaren Lösungen: a) HFIP $\lambda_{ex} = 270$ nm, $\lambda_{em} = 500$ nm, b) Chloroform $\lambda_{ex} = 280$ nm, $\lambda_{em} = 500$ nm, c) Cyclohexan $\lambda_{ex} = 280$ nm, $\lambda_{em} = 500$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

proportional zu n^{-2} [103,104]. Da HFIP von den verwendeten Lösungsmitteln den kleinsten Brechungsindex hat, ist anzunehmen, dass in HFIP strahlungslose Deaktivierungsprozesse für die verkürzte Lebensdauer verantwortlich sind.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen in Cyclohexan wurden an einer 10^{-4} -molaren NCTD-Lösung durchgeführt. Aufgrund der sehr geringen Emissionsintensität des LE-Zustandes konnte nur die Emission des ICT-Zustandes untersucht werden. Die zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung ergab, dass nach Anregung der Donatoreinheit des Moleküls bei 280 nm bzw. 260 nm oder der Direktanregung der ICT-Spezies bei 320 nm der entstandene ICT-Zustand monoexponentiell zerfällt. Die berechnete Lebensdauer beträgt in beiden Fällen 1.1 ns (Abbildung 49). Da keine negative Amplitude bei den Zerfallskurven zu beobachten ist, wurde gefolgert, dass $k_{LE} + k_T \gg k_{ICT}$ gilt. Es wird angenommen, dass die Bildungsprozesse der emittierenden ICT-Spezies im Bereich von Pikosekunden liegen bzw. noch schneller erfolgen. Die Bildungsrate für ICT-Prozesse bei *N,N'*-Dicyclohexyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid wurde von Hasegawa et al. als größer als $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt [10]. Damit liegt sie sehr nahe der für strahlungslose IC-Prozesse wie $S_n \rightarrow S_1$ abgeschätzten Konstante von 10^{12} bis 10^{14} s^{-1} , was mit der Bildungstheorie der ICT-Spezies durch IC-Prozesse gut übereinstimmt (Kap. 5.2.1.1). Bei einer so großen Transferrate k_T kann die Bildung des ICT-Zustandes auf der verwendeten Zeitbasis nicht beobachtet werden.

Das TICT-Modell als Erklärung für die bathochrom verschobene ICT-Emission des NCTD-Moleküls kann den zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen nach nicht ausgeschlossen werden, obwohl über HyperChemTM-Berechnungen (Kap. 5.2.1.1) gezeigt werden konnte, dass dieses Modell auf NCTD nicht angewendet werden kann. Im kinetischen Modell des TICT erfolgt die relativ zur LE-Emission bathochrom verschobene TICT-Emission bei einem Torsionswinkel von 90° und die Rückreaktion von TICT zu LE findet statt. Anhand dieses Modells ist ein biexponentieller Zerfall des TICT- und des LE-Zustandes zu erwarten. Anhand von Untersuchungen an 4-Dimethylaminobenzonitril, einem Molekül in dem die bathochrom verschobene Emission in polaren Lösungsmitteln aus dem TICT-Zustand stammt [37,98], konnten zwei Zerfallszeiten ermittelt werden: eine von 20-30 ps und eine von 2.2-2.3 ns, abhängig vom Lösungsmittel. Da die Zerfallskurve des NCTD-Moleküls monoexponentiell ist, kann angenommen werden, dass eine Rückreaktion nicht vorliegt oder auf der verwendeten Zeitbasis nicht erkennbar ist. Weitere Untersuchungen von 4-Dimethylaminobenzonitril [99] in unpolaren Lösungsmitteln haben ergeben, dass bei Abwesenheit der ICT-Emission die Fluoreszenz aus dem LE-Zustand aufgrund der vibronischen Relaxation mit einer negativen Amplitude mit einer Relaxationsrate von $7\text{-}20 \text{ ps}^{-1}$ auftritt. Die zeitverzögerte Fluoreszenz aus dem TICT-Zustand in polaren Lösungsmitteln wurde dagegen mit einer Bildungsrate von etwa 40 ps^{-1} beobachtet. Der Unterschied ist dadurch zu erklären, dass im Falle von TICT die Molekülgeometrieänderung und die Umorientierung der polaren Lösungsmittelmoleküle um den polaren angeregten TICT-Zustand mehr Zeit erfordern [99]. Des weiteren wurde eine Abhängigkeit der Rate der internen Rotation von der Lösungsmittelviskosität beobachtet. Der Unterschied liegt aber auch hier im Bereich von wenigen Pikosekunden [37] und könnte vermutlich erst auf einer entsprechenden Zeitbasis erkannt werden.

In dem für die indirekte Anregung der ICT-Spezies vorgeschlagenem kinetischem Modell (Schema 2) handelt es sich bei der Bildung der ICT-Spezies um eine Folgereaktion aus dem LE-Zustand nach seiner Relaxation. Ein davon leicht abweichendes kinetisches Modell wurde für *N*-Phenyl-benzo[d]phthalimid vorgeschlagen [42]. In diesem Modell bildet sich die ICT-Spezies aus dem angeregten Molekül vor seiner vibronischen Relaxation und der Relaxation der Solvathülle. Hier stellen also die LE- und die ICT-Bildung konkurrierende Reaktionen dar. Gilt dieses kinetische Modell, sollte man je nach Anregungswellenlänge ein leicht unterschiedliches LE/ICT-Intensitätsverhältnis in den Fluoreszenzemissionsspektren beobachten. Im Falle der Folgereaktion

erwartet man ein konstantes LE/ICT-Intensitätsverhältnis unabhängig von der Anregungswellenlänge. Aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeute der LE-Emission liegen die Intensitätsunterschiede in den Spektren innerhalb der Fehlergrenze, so dass nur eine zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung im Pikosekundenbereich eventuell weitere Hinweise zum genauen ICT-Bildungsprozess liefern würde.

Die Untersuchung einer 10^{-4} - und einer 10^{-3} -molaren Chloroformlösung von NCTD ergab einen monoexponentiellen Zerfall der ICT-Spezies bei einer Emissionswellenlänge von 500 nm sowohl bei Direktanregung als auch bei Anregung der Donator- oder der Akzeptoreinheit des NCTD-Moleküls. Dieses Verhalten entspricht dem der Cyclohexanlösung. Die berechnete Lebensdauer beträgt 0.4 ns und ist damit wesentlich kürzer als die, die in Cyclohexan ermittelt wurde (Abbildung 49). Analog zur Cyclohexanlösung wurden für den ICT-Zerfall nur positive Amplituden beobachtet.

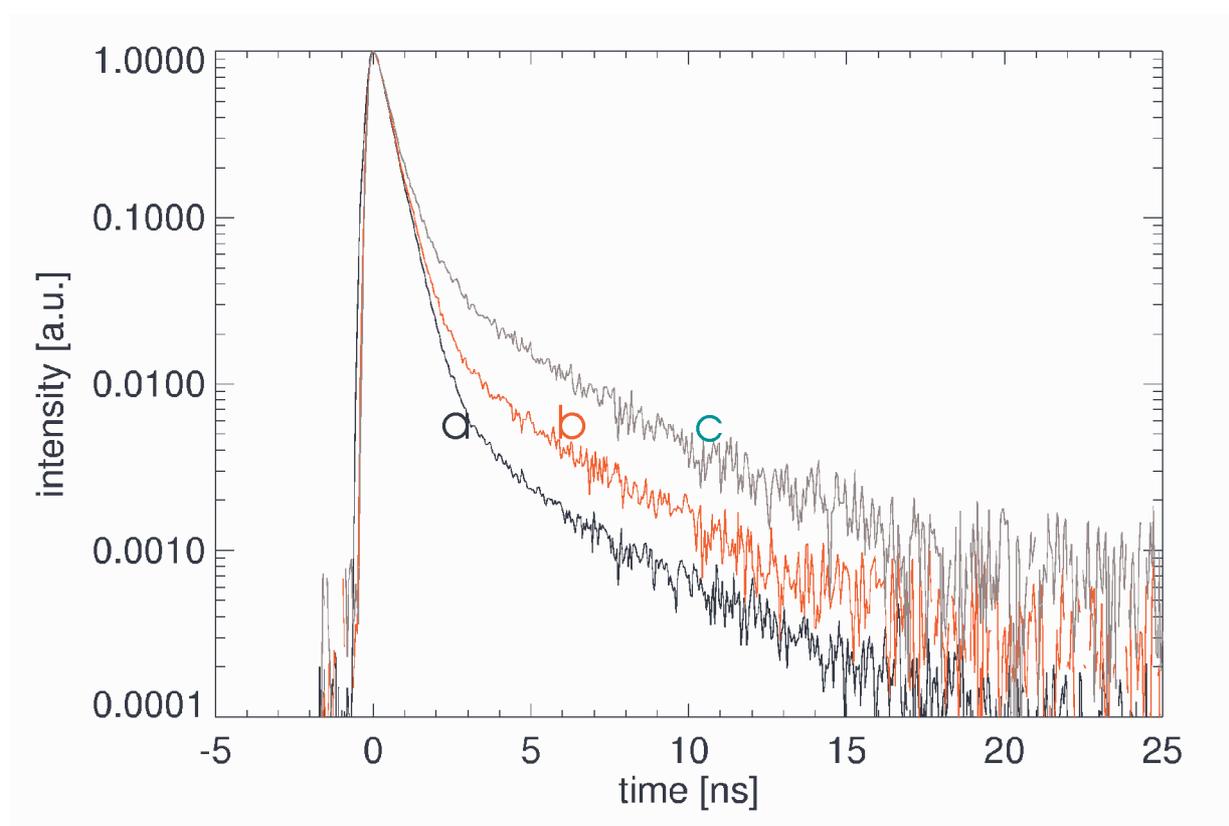


Abbildung 50: Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform bei $\lambda_{em} = 500$ nm, a) $\lambda_{ex} = 390$ nm, b) $\lambda_{ex} = 400$ nm, c) $\lambda_{ex} = 410$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchung im Bereich der LE-Emission wurde anhand der 10^{-3} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform durchgeführt. Die Untersuchungen können aufgrund der sehr geringen Quantenausbeute keine präzisen Zahlenwerte für die Lebensdauer des LE-Zustandes liefern. Es kann jedoch eine wesentliche Lebensdauerverkürzung gegenüber dem ICT-Zustand beobachtet werden, was mit dem angenommenen kinetischen Modell übereinstimmt.

Im Spektralbereich der direkten Anregung des ICT-Zustandes können in den Chloroform-Lösungen ab einer Konzentration von 10^{-2} mol/l Grundzustandsdimere angeregt werden. Die Anregung in diesem Bereich ergibt bei einer Konzentration von 10^{-1} mol/l biexponentielle Zerfallskurven, wenn die Emission bei 450 nm oder 500 nm betrachtet wird (Abbildung 50). Die Lebensdauer von 0.4 ns, die der ICT-Emission zugeordnet wurde, dominiert in diesem Bereich,

unabhängig von der Anregungs- und der Emissionswellenlänge (Tab. 8). Zusätzlich beobachtet man aber eine längere Zerfallszeit von etwa 2 ns (bei $\lambda_{em} = 450$ nm) bis 3 ns (bei $\lambda_{em} = 500$ nm) abhängig von der Emissionswellenlänge. Die Variation der von der Emissionswellenlänge abhängigen beobachteten Zerfallszeit kann damit zusammenhängen, dass unterschiedliche Grundzustandsdimere in der Lösung vorliegen.

Die kleine Amplitude der Emission der Grundzustandsdimere von NCTD in Chloroform ermöglicht die Anpassung der Zerfallskurven mit zwei Exponentialfunktionen. Der Zerfall von Grundzustandsdimeren liefert üblicherweise multiexponentielle Zerfallskurven [102], was anhand der zeitaufgelösten Untersuchungen von NCTD in HFIP sowie von NCTB in Chloroform und in HFIP (Kap. 5.3.3) bestätigt wird. Da aber bei einer insgesamt kleinen Amplitude der Emission der Grundzustandsdimere der Fehler bei der Anpassung mit zwei Exponentialfunktionen klein bleibt kann der multiexponentielle Zerfall der Grundzustandsdimere von NCTD in Chloroform nicht deutlich genug erkannt werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass hier eine Verteilungsfunktion vorliegt und die in Tabelle 8 angegebene Zerfallszeit τ_2 eine mittlere Zerfallszeit darstellt.

In Tabelle 8 sind die berechneten Zerfallszeiten mit den dazugehörigen Amplituden dargestellt, die anhand von zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform ermittelt wurden. Es kann festgestellt werden, dass mit steigender Anregungswellenlänge und gleicher Emissionswellenlänge die Amplitude der den Grundzustandsdimeren zugeordneten mittleren Zerfallszeit steigt. Sie bleibt jedoch verhältnismäßig klein (0.7-4.6%), was mit einer geringen Konzentration der Grundzustandsdimere zusammenhängen kann, die auf eine nur schwache Wechselwirkung der monomeren Einheiten im Grundzustand hindeutet. Andererseits ist es möglich, dass beim Vorliegen von unterschiedlichen Typen der Grundzustandsdimere in der Lösung ein Teil von ihnen mit der gleichen Rate zerfällt wie die Monomere. In diesem Fall wäre die Emission der Grundzustandsdimere von der der Monomere nicht zu unterscheiden.

Tab.8. Ergebnisse einer zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchung einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung in Chloroform

$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	τ_1 [ns]	A_1 [%]	τ_2 [ns]	A_2 [%]	χ^2	Counts im Maximum
390/500	0.4	99.3	3.0	0.7	1.07	48000
400/500	0.4	98.2	2.9	1.7	1.02	17000
410/500	0.4	95.4	3.0	4.6	1.02	7000
380/450	0.4	98.9	2.0	1.1	1.16	12000
390/450	0.4	97.7	1.9	2.3	0.86	6000

Einen anderen Hinweis auf die nur schwache Wechselwirkung zwischen den Monomereinheiten in Chloroform liefert ein Vergleich der Zerfallskurven bei unterschiedlichen Konzentrationen. Werden die Grundzustandsdimere in einer 10^{-1} -molaren Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge angeregt, zerfallen sie mit einer kürzeren mittleren Zerfallszeit und einer kleineren Amplitude als bei einer gleichartigen Anregung in der 10^{-2} -molaren Lösung. Das deutet darauf hin, dass die optimale Abstandsverteilung bei der 10^{-2} -molaren Lösung schon erreicht ist. Einen Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdimer-Bildung und dem Abstand zwischen den beteiligten monomeren Einheiten wurde bereits zuvor für PET festgestellt [100,101]. So kann die Emission der Grundzustandsdimere nur in den amorphen Bereichen des Polymeren beobachtet werden, da in den kristallinen Bereichen die Abstände zwischen den monomeren Einheiten zu klein

sind. Das führt dazu, dass die optimale Wechselwirkung zwischen den monomeren Einheiten, die ihre gemeinsam Anregung als Dimere ermöglicht, nicht auftreten kann.

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchung der 10^{-3} -molaren NCTD-Lösung in HFIP ergab Lebensdauern des LE- und des ICT-Zustandes im Bereich von Pikosekunden (Abbildung 49). Für eine eindeutige Bestimmung der Lebensdauer wären zeitaufgelöste Untersuchungen im Femtosekundenbereich notwendig. Die Tendenz zur Bildung von Grundzustandsdimeren ist in HFIP deutlich ausgeprägter als in Chloroform. Schon in der 10^{-3} -molaren HFIP-Lösung ist ihre Emission deutlich zu beobachten und aufgrund der sehr geringen Emissionsintensität, die eine genauere Untersuchung verhindert, konnte eine Bildung von Grundzustandsdimeren in der 10^{-4} -molaren Lösung nicht ausgeschlossen werden. Die Fluoreszenzabklingkurven der Grundzustandsdimere sind multiexponentiell, was dafür spricht, dass eine Vielzahl von Grundzustandsdimeren vorliegt, die sich in ihrer Lebenszeit unterscheiden. Variiert man die Anregungswellenlänge, so werden immer unterschiedliche Grundzustandsdimere angeregt, die sich in ihren Anregungsenergien unterscheiden, was zum Beispiel eine Folge unterschiedlicher Abstände der wechselwirkenden Monomereinheiten sein kann. In einer Lösung bestimmter Konzentration werden mit steigender Wellenlänge immer mehr Spezies mit längeren Lebensdauern angeregt, wobei sich aber anhand von Abbildung 51 keine Konvergenz der Abklingzeiten gegen einen bestimmten Grenzwert feststellen lässt.

Bei den Grundzustandsdimeren handelt es sich vermutlich um sandwichartige Molekülanlagerungen, bei denen bei Raumtemperatur eine breite Abstandsverteilung vorliegt. Je nach Anregungswellenlänge werden bevorzugt Grundzustandsdimere angeregt, die durch z.B. unterschiedliche Abstände zwischen den beiden Monomereinheiten charakterisiert sind [109]. Des

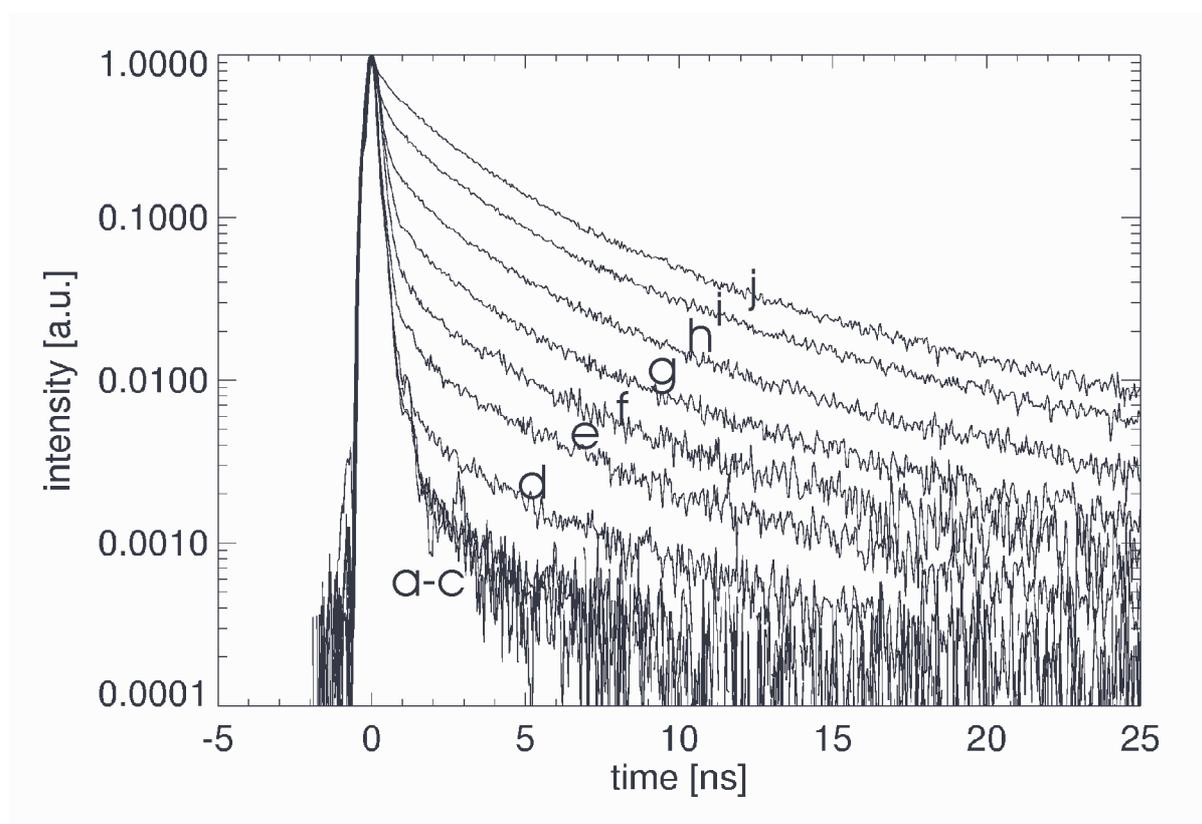


Abbildung 51: Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-1} -molaren NCTD-Lösung in HFIP bei $\lambda_{em} = 500$ nm: a) $\lambda_{ex} = 270$ nm, b) $\lambda_{ex} = 300$ nm, c) $\lambda_{ex} = 320$ nm, d) $\lambda_{ex} = 340$ nm, e) $\lambda_{ex} = 360$ nm, f) $\lambda_{ex} = 370$ nm, g) $\lambda_{ex} = 380$ nm, h) $\lambda_{ex} = 390$ nm, i) $\lambda_{ex} = 400$ nm, j) $\lambda_{ex} = 410$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

weiteren sollten sich die Grundzustandsdimere je nach Abstand zwischen den beiden Monomeren in ihrer Lebenszeit unterscheiden. Da es bei den Grundzustandsdimeren keine optimale Entfernung zwischen beiden Monomeren gibt, sind die intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wahrscheinlich sehr schwach. Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen könnten Aufschluss über eine eventuell vorhandene Bildungsenergie der Grundzustandsdimere geben.

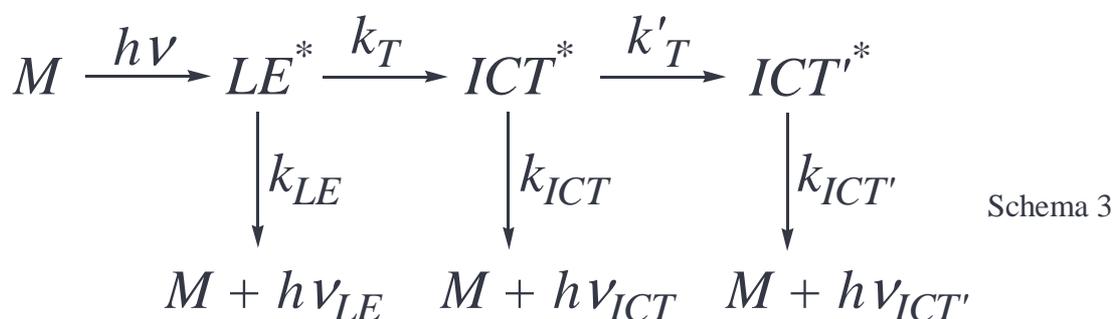
Ähnlich der Chloroformlösung dominiert in den Zerfallskurven von NCTD in HFIP unabhängig von der Anregungs- und der Emissionswellenlänge die kurze Lebensdauer der ICT-Zustände. Trotzdem lässt sich aber eine deutlich stärkere Zunahme der Amplituden der Grundzustandsdimer-Emission mit steigender Anregungswellenlänge verglichen mit der Chloroformlösung feststellen. Es kann sein, dass das polare HFIP eine stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Monomereinheiten erlaubt, als es in Chloroform der Fall ist.

5.3.3 NCTB

Die Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.1.3.2) und die Berechnungen mit HyperChem™ (Kap. 5.2.2) weisen auf die Existenz von drei unterschiedlichen emittierenden ICT-Zuständen im NCTB hin. Diese werden mit ICT, ICT₃₇₀ und ICT' bezeichnet.

Der ICT₃₇₀-Zustand wird nur auf direktem Weg der Anregung gebildet und zerfällt monoexponentiell zum Grundzustand (siehe auch Kap. 5.1.3.2 und 5.2.2). Die ICT₃₇₀-Emissionsintensität in Cyclohexan ist aufgrund der geringen Löslichkeit von NCTB in unpolaren Lösungsmitteln für eine zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchung zu gering. Die Untersuchung einer 10⁻⁴-molaren Chloroformlösung bei λ_{ex} = 300 nm und λ_{em} = 360 nm ergab eine Lebensdauer der ICT₃₇₀-Spezies von 0.4 ns, sie ist also gleich der Lebensdauer des ICT-Zustandes im NCTD- und NCTB-Molekül in Chloroformlösung. In der 10⁻³-molaren HFIP-Lösung zerfällt der ICT₃₇₀-Zustand bei einer Anregung bei λ_{ex} = 280 nm und einer Emissionswellenlänge von λ_{em} = 360 nm monoexponentiell mit einer Lebensdauer von 0.2 ns.

Eine direkte Anregung des ICT'-Zustandes wird aufgrund der räumlichen Trennung der an ihm beteiligten Orbitale als sehr unwahrscheinlich angenommen. Bei der indirekten Anregung des ICT'-Zustandes bildet sich zunächst der ICT-Zustand, der entweder selbst zerfällt oder sich innerhalb einer Schwingung durch die IC-Prozesse (Kap. 5.2.2) in den ICT'-Zustand umwandelt. Demzufolge wird das folgende kinetische Modell für das Fluoreszenzverhalten von NCTB bei einer indirekten Anregung des ICT'-Zustandes unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel angenommen:



M – NCTB im Grundzustand

*LE** – lokal angeregtes NCTB (Trimellitimid- oder *N*-(4-Carboxyphenyl)-Chromomorphor)

*ICT** – angeregtes NCTB mit innerer Ladungstrennung zwischen der Trimellit- und der 4-Carboxyanilin-Gruppe

ICT'^* – angeregtes NCTB mit innerer Ladungstrennung zwischen der Trimellit- und der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe, die direkt mit der *N*-(4-Carboxyphenyl)-Gruppe benachbart ist

k_T, k'_T – Transferrate für die Bildung des ICT^* - bzw. des ICT'^* - Zustandes

$k_{LE}, k_{ICT}, k_{ICT'}$ – Zerfallsrate des lokal angeregten LE^* - bzw. des ICT^* - bzw. des ICT'^* - Zustandes, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt

Mit der Annahme, dass die Anregung im Wellenlängenbereich erfolgt, in dem sowohl die LE - als auch die ICT -Direktanregung stattfinden (d.h. $[LE^*]_{t=0} = LE^*$, $[ICT^*]_{t=0} = ICT^*$, $[ICT'^*]_{t=0} = 0$), ergeben die Lösungen der Differentialgleichungen, die dieses Modell beschreiben für den Zerfall der LE - (I_{LE}), der ICT - (I_{ICT}) bzw. der ICT' -Spezies ($I_{ICT'}$) folgende Ausdrücke:

$$I_{LE}(t) = A_1 e^{-(k_T + k_{LE})t}$$

$$I_{ICT}(t) = A_2 e^{-(k_{ICT} + k'_T)t} + A_3 e^{-(k_T + k_{LE})t}$$

$$I_{ICT'}(t) = A_4 e^{-k_{ICT'}t} + A_5 e^{-(k_{ICT} + k'_T)t} + A_6 e^{-(k_T + k_{LE})t}$$

$$A_1 = [LE^*]_{t=0}$$

$$A_2 = [ICT^*]_{t=0} - \frac{[LE^*]_{t=0} k_T}{k'_T - k_T - k_{LE} + k_{ICT}}$$

$$A_3 = \frac{[LE^*]_{t=0} k_T}{k'_T - k_T - k_{LE} + k_{ICT}}$$

$$A_4 = \frac{[ICT^*]_{t=0} k'_T}{k_{ICT} - k_{ICT'} + k'_T} - \frac{[LE^*]_{t=0} k_T k'_T}{(-k_T - k_{LE} + k_{ICT'})(k_{ICT} - k_{ICT'} + k'_T)}$$

$$A_5 = \frac{[ICT^*]_{t=0} k'_T}{-k_{ICT} + k_{ICT'} - k'_T} + \frac{[LE^*]_{t=0} k_T k'_T}{(k_{ICT} - k_{ICT'} + k'_T)(-k_T - k_{LE} + k_{ICT} + k'_T)}$$

$$A_6 = \frac{[LE^*]_{t=0} k_T k'_T}{(k_{ICT'} - k_T - k_{LE})(k_{ICT} + k'_T - k_T - k_{LE})}$$

Anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von NCTD (Kap. 5.3.2) wurde eine Lebensdauer des LE -Zustandes im Bereich von Pikosekunden unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel beobachtet. Da angenommen wird, dass sich die LE -Zustände im NCTD und NBTB voneinander nicht wesentlich unterscheiden, kann die Zerfallsrate des lokal angeregten LE -Zustandes, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt, mit $k_{LE} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Bildungsrate des ICT -Zustandes k_T bei *N,N'*-Dicyclohexyl-3,3',4,4'-tetracarboxybiphenyldiimid wurde von Hasegawa et al. als größer als $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ geschätzt [10]. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von NCTD (Kap. 5.3.2) haben die schnelle Bildung des ICT -Zustandes bestätigt.

Aufgrund der sehr geringen Quantenausbeute der LE -Emission des NCTB-Moleküls, die bereits auch in NCTD festgestellt wurde, können keine eindeutige Aussagen bezüglich ihrer Lebensdauer gemacht werden. Hinzu kommt, dass die ICT_{370} -Emission bei NCTB im gleichen

Emissionsbereich zu beobachten ist wie die LE-Emission, was die Charakterisierung der LE-Emission zusätzlich erschwert.

Die Emission des ICT-Zustandes in verdünnten NCTB-Lösungen ist in Abbildung 52 (in Cyclohexan) und in Abbildung 53 (in HFIP und in Chloroform) dargestellt. Der ICT-Zustand sowie der Mechanismus seiner indirekten Anregung sind im NCTD- (Kap. 5.2.1.1) und im NCTB-Molekül identisch. Dem entsprechend kann auch in diesem Fall die schnelle Bildung des ICT-Zustandes, die durch $k_T + k_{LE}$ charakterisiert wird und mit einer negativen Amplitude auftreten würde, auf der verwendeten Zeitskala nicht beobachtet werden. Der ICT-Zustand in NCTB kann selbst zerfallen oder sich durch Elektronenübertragung nach dem in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Mechanismus in den ICT'-Zustand umwandeln. Da bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchung des ICT-Zustandes bei NCTD und NCTB identische Zerfallszeiten beobachtet werden, kann angenommen werden, dass $k_{ICT} \gg k'_T$ gilt. Die beobachtete Lebensdauer des ICT-Zustandes beträgt sowohl bei direkter als auch bei indirekter Anregung 1.1 ns in Cyclohexan und 0.4 ns in Chloroform. Die Lebensdauer des ICT-Zustandes in HFIP liegt im Pikosekundenbereich und ihr kann, ähnlich wie bei dem NCTD-Molekül (Kap. 5.3.2), kein exakter Zahlenwert zugeordnet werden. Aus den angegebenen Lebensdauern des ICT-Zustandes $\tau_{ICT} = (k_{ICT} + k'_T)^{-1}$ ergeben sich für $k_{ICT} + k'_T$ folgende Werte: $9.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in Cyclohexan, $2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ in Chloroform und $>10^{10} \text{ s}^{-1}$ in HFIP. Weiterhin gelten für den ICT-Zustand in NCTB alle Anmerkungen, die für diesen Zustand im Zusammenhang mit dem Fluoreszenzverhalten von NCTD gemacht wurden (Kap. 5.3.2).

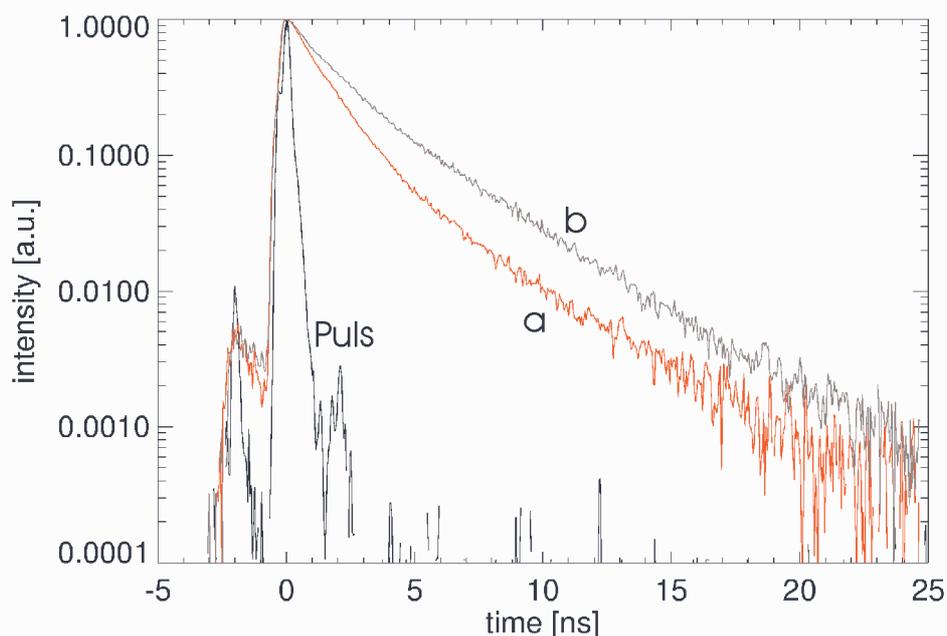


Abbildung 52: Zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfallskurven einer gesättigten NCTB-Lösung in Cyclohexan bei $\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$: a) $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$, b) $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen bestätigen die Existenz des strahlend zerfallenden ICT'-Zustandes, auf den die Fluoreszenzemissionsspektren (Kap. 5.1.3.2) und die Berechnungen mit HyperChem™ (Kap. 5.2.2) schon Hinweise gegeben haben. Die Fluoreszenzzerfallskurven von NCTB in Cyclohexan (Abbildung 52) sind im Bereich der ICT-Emission nicht mehr monoexponentiell, wie es bei NCTD der Fall war (Abbildung 49). Bei NCTB sind die Zerfallskurven in diesem Bereich biexponentiell, d.h. außer der Lebensdauer von 1.1 ns, die der ICT-Emission zugeordnet wurde, beobachtet man noch eine längere Lebensdauer von

3.5 ns, die dem ICT'-Zustand zugeordnet wird. Regt man das NCTB-Molekül bei $\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm an, erhält man für die ICT'-Emission positive Amplituden und zwar eine von 13% bei $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm (Kurve a) und eine von 42% bei $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm (Kurve b). Der Unterschied zwischen den Amplituden der ICT'-Emission bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen deuten auf ein relativ zu der ICT-Emission bathochrom verschobenes Emissionsbandenmaximum des ICT'-Zustandes hin. Eine Aggregatbildung aufgrund der geringen Löslichkeit von NCTB im Cyclohexan ist als Erklärung für die Emission einer neuen Spezies mit der Lebensdauer von 3.5 ns nicht wahrscheinlich, da die Grundzustandsdimere gegenüber der ICT-Emission in Chloroform und HFIP hypsochrom verschoben emittieren.

Wird angenommen, dass die Anregung des NCTB-Moleküls im Wellenlängenbereich erfolgt, in dem sowohl die LE- als auch die ICT-Direktanregung stattfindet, wird der Zerfall des ICT'-Zustandes durch drei Exponentialfunktionen beschrieben. Allerdings konnten die gemessenen Zerfallskurven mit jeweils zwei Exponentialfunktionen angepasst werden. Das kommt daher, dass die Emission der ICT'- und der ICT-Spezies im gleichen Emissionsbereich auftreten und nicht isoliert voneinander betrachtet werden können, so dass die Amplituden A_3 und A_6 als Summe erscheinen. Aus der beobachteten Lebensdauer $\tau_{\text{ICT}'} = k_{\text{ICT}'}^{-1}$ ergibt sich ein $k_{\text{ICT}'}$ von $2.9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in Cyclohexan, von $2.7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in Chloroform und von $5.0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ in HFIP. Mit diesen Werten ergibt sich eine kleine positive Amplitude A_6 und eine größere negative Amplitude A_3 , so dass die dritte Lebensdauer $(k_{\text{LE}} + k_{\text{T}})^{-1}$ mit einer negativen Amplitude zu erwarten ist, die auf der verwendeten Zeitbasis nicht erkennbar ist.

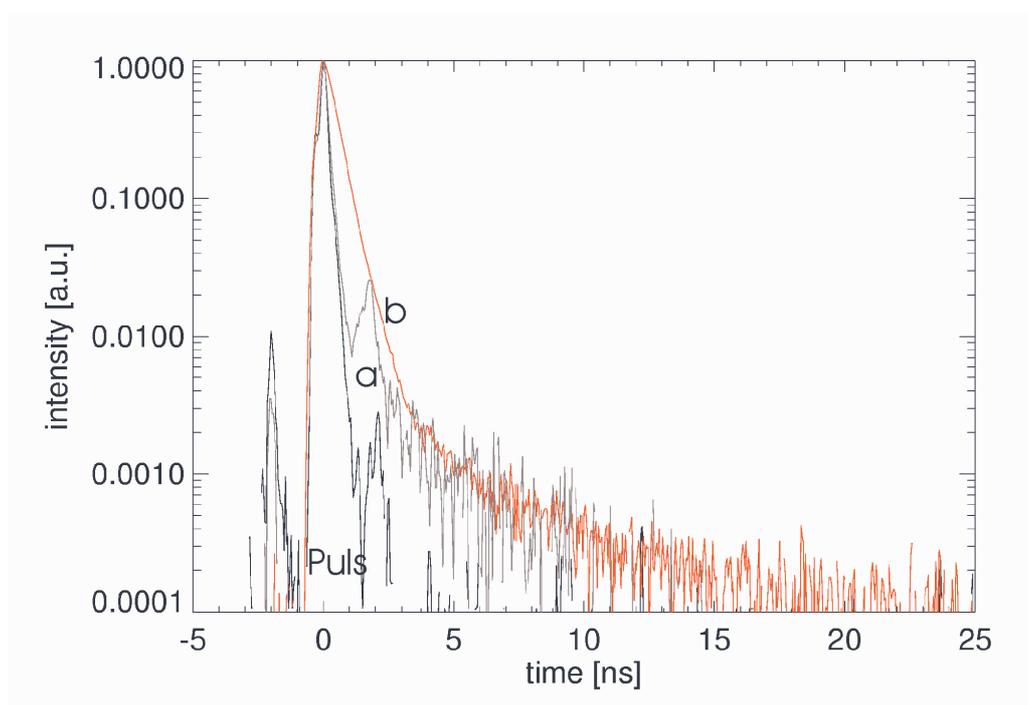


Abbildung 53: Zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfallskurven von 10^{-4} -molaren NCTB-Lösungen in a) HFIP und b) Chloroform bei $\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm und $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die Bildung der ICT'-Spezies wird durch die Rate $k_{\text{ICT}} + k'_{\text{T}}$ beschrieben. Die dazugehörige Amplitude A_5 erhält nach dem Einsetzen der abgeschätzten Konstanten einen negativen Wert. Da aber $|A_2| > |A_5|$ gilt und A_2 positiv ist, ist als Vorfaktor der Funktion $e^{-(k_{\text{ICT}}+k'_{\text{T}})t}$ eine positive Amplitude zu beobachten. Der Wert der Amplitude A_4 ist nach dem Einsetzen der abgeschätzten Konstanten immer positiv.

Die durch Anpassung der gemessenen Zerfallskurven erhaltenen Amplituden der ICT'-Emission A_4 in Chloroform sind, verglichen mit denen in Cyclohexan, viel kleiner und betragen nur etwa 1%. Das kann damit erklärt werden, dass der Wert, der für $k_{ICT} + k'_T$ errechnet wurde für die Chloroformlösung drei mal so groß ist wie der für die Cyclohexanlösung. Da dieser Wert im Nenner der Gleichung steht, die die Amplitude A_4 beschreibt, ergibt sich eine relativ zur Cyclohexanlösung kleinere Amplitude A_4 , und weil die Veränderung von $k_{ICT} + k'_T$ kaum einen Einfluss auf die Summe $A_2 + A_5$ hat, beobachtet man in der Chloroformlösung eine sehr kleine Amplitude des ICT'-Zerfalls. Aufgrund dessen, dass Entsprechendes für die HFIP-Lösung von NCTB gilt und weil $k_{ICT} + k'_T$ in HFIP noch größer ist als in Chloroform, beobachtet man in HFIP eine relativ zu der Chloroformlösung noch kleinere Amplitude des ICT'-Zerfalls von etwa 0.3% (Abbildung 53).

Die beobachtete Lebensdauer der ICT'-Spezies beträgt in Chloroform 3.7 ± 0.8 ns und 2.0 ± 0.6 ns in HFIP. Ihre exakte Bestimmung ist aufgrund der kleinen Amplituden nicht möglich. Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-4} -molaren Chloroform- und HFIP-Lösung von NCTB bei $\lambda_{ex} = 300$ nm und $\lambda_{em} = 500$ nm sind in Abbildung 53 dargestellt. Die dominierende Lebensdauer von 0.4 ns (etwa 99%) in Chloroform bzw. von einigen Pikosekunden (etwa 99.7%) in HFIP wird der ICT-Emission zugeordnet.

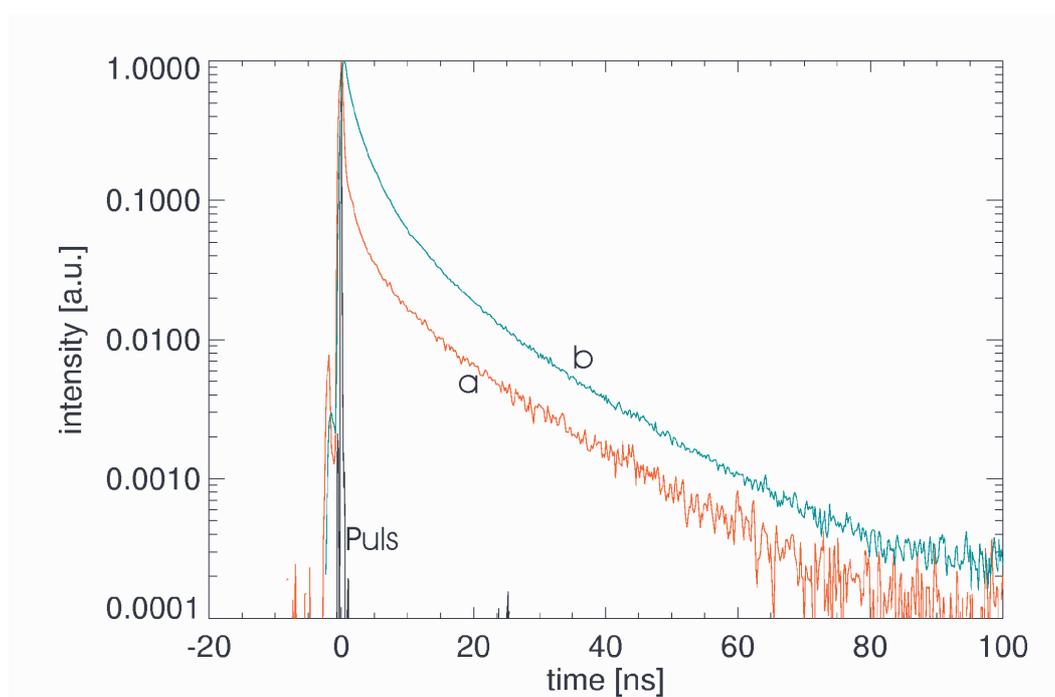


Abbildung 54: Zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung in HFIP bei $\lambda_{em} = 500$ nm: a) $\lambda_{ex} = 360$ nm, b) $\lambda_{ex} = 400$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die kleine Amplitude der ICT'-Emission in Chloroform verglichen mit der in Cyclohexan hängt demnach zum einen mit der unterschiedlichen Zerfallsrate des ICT-Zustandes k_{ICT} zusammen. Andererseits kann der anhand der HyperChemTM-Berechnungen ermittelte Mechanismus der Entstehung des ICT'-Zustandes (Kap. 5.2.2) hierbei eine zusätzliche Rolle spielen. Es wird angenommen, dass im angeregten Zustand die coplanare Konformation der Trimellitimid- und der 4-Carboxyanilin-Einheit im NCTB-Molekül energetisch am günstigsten ist. Für die Bildung der ICT'- aus der ICT-Spezies ist das Auffüllen des einfach besetzten Orbitals Nr. 107 durch die Elektronen aus Nr. 106 und 109 (Abbildung 43) notwendig, wofür zunächst eine Änderung der Konformation vorausgesetzt wird. Bei der Konformation, bei der die Zustände, an denen die

Orbitale Nr. 106 und 107 beteiligt sind, am effektivsten wechselwirken können, d.h. bei der sie sich energetisch am nächsten kommen, beträgt entweder der Torsionswinkel $30^\circ - 40^\circ$ oder der Diederwinkel $130^\circ - 140^\circ$. Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, hat das Molekül im angeregten Zustand bei diesen Torsions- und Diederwinkeln ein kleines Dipolmoment, was dafür spricht, dass sich diese Winkel bevorzugt in unpolaren Lösungsmitteln bilden werden. Da Chloroform polarer ist als Cyclohexan, ist auch mehr ICT'- relativ zur ICT-Emission in Cyclohexan zu beobachten.

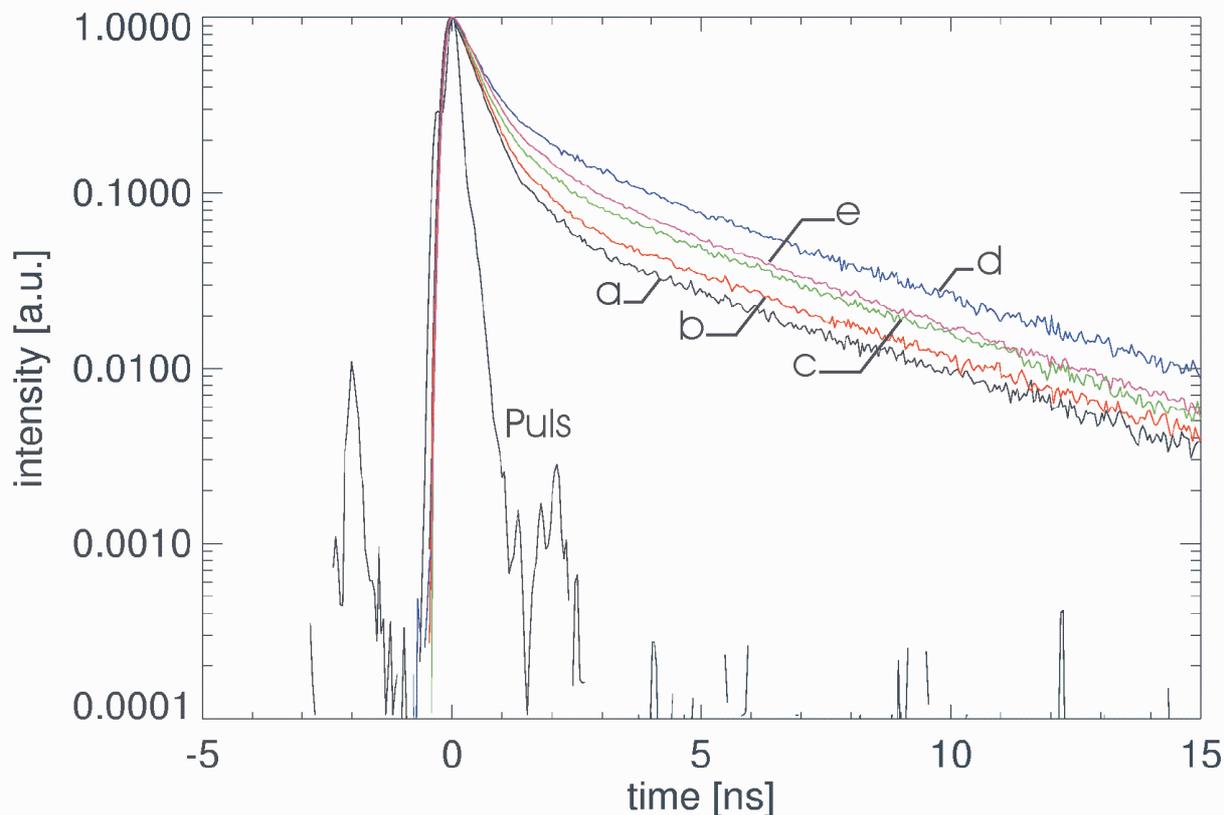


Abbildung 55: Zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung in Chloroform: a) $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$, c) $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$, d) $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$, e) $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Die Emission der Grundzustandsdimere von NCTB konnte sowohl anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der konzentrierten Chloroform- als auch der HFIP-Lösungen untersucht werden. Das Fluoreszenzemissionsverhalten der Grundzustandsdimere soll anhand der Abbildungen 54 und 55 veranschaulicht werden. Abbildung 54 zeigt die zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-2} -molaren NCTB-Lösung in HFIP und Abbildung 55 die einer Lösung in Chloroform bei gleicher Konzentration. Anhand der Abbildungen kann man deutliche Analogien zum Emissionsverhalten der Grundzustandsdimere von NCTD (Abbildungen 50 und 51) beobachten. Dabei handelt es sich um einen multiexponentiellen Zerfall und eine Zunahme der Emission von längerlebigen Spezies bei steigender Anregungswellenlänge.

In den zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfallskurven von NCTB in Chloroform (Abbildung 55) ist eine deutliche Dominanz der Lebensdauer der ICT-Spezies von 0.4 ns zu beobachten. Ein analoges Emissionsverhalten wurde bei NCTD (Abbildung 50, Kap. 5.3.2) beobachtet. Da angenommen wird, dass ein angeregtes Grundzustandsdimeres keine Rückreaktion zu einem angeregten Monomeren und einem Monomeren im Grundzustand zeigt, kann gefolgert werden, dass sich

sowohl bei NCTD als auch bei NCTB die Anregungsbande des ICT-Zustandes und die der Grundzustandsdimere überlappen und die Intensität der Emission der Grundzustandsdimere stets unterhalb der des ICT-Zustandes liegt.

Das Herstellen einer 10^{-1} -molaren NCTB-Lösung in Chloroform ist aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Substanz nicht möglich, dem zu Folge konnten anhand der Fluoreszenzspektren keine Emissionsbanden der Grundzustandsdimere erkannt werden, was an der 10^{-1} -molaren NCTD-Lösungen in Chloroform möglich war. Es wird jedoch anhand der in Abbildung 55 dargestellten Zerfallskurven gezeigt, dass in Falle der NCTB-Lösung wie bei NCTD eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsbande der Grundzustandsdimere gegenüber der der ICT-Emission stattfindet. Dieses wird durch die Zerfallkurven a) und e) in Abbildung 55 belegt. Beide Kurven konnten mit drei Exponentialfunktionen angepasst werden. Die dominante berechnete Zerfallszeit betrug jeweils 0.4 ns und konnte dem ICT-Zustand zugeordnet werden. Die beiden längeren Zerfallszeiten wurden der Grundzustandsdimer-Emission zugeordnet. Es wird eine deutliche Zunahme der Amplituden der Grundzustandsdimer-Emission beobachtet, wenn sich bei einer Anregung bei 390 nm die Emissionswellenlänge von 500 nm (Kurve a) nach 450 nm (Kurve e) verschiebt.

5.3.4 Substanzgemische

Es wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen eines Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Lösung des Substanzgemisches wurde jeweils bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm angeregt und die Emissionswellenlänge wurde variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab.9. Die berechneten Lebensdauern und Amplituden bei einer Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm und unterschiedlichen Emissionswellenlängen bzw. Temperaturen, die anhand von zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen einer Chloroformlösung eines Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD ermittelt wurden

$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$	288 K				298 K			
	τ_1 [ns]	a_1 [%]	τ_2 [ns]	a_2 [%]	τ_1 [ns]	a_1 [%]	τ_2 [ns]	a_2 [%]
350/380	3.12	100			2.84	100		
350/400	3.11	100			2.71	100		
350/420	2.92	100			2.61	100		
350/440	3.02	13.3	0.4	86.7	2.73	12.0	0.4	88.0
350/460	3.05	2.5	0.4	97.5	2.62	2.5	0.4	97.5
350/480	-	-	-	-	2.56	0.8	0.4	99.2

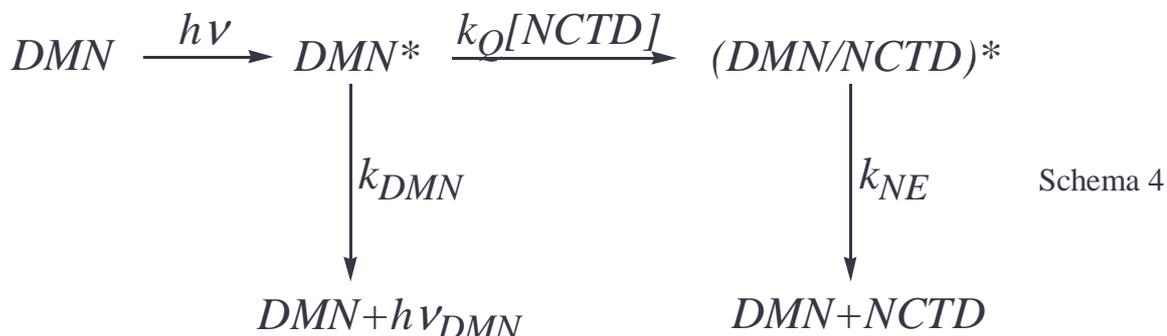
Die UV-Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.1.4) ergaben, dass die Spektren des Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD eine Summe der Spektren der einzelnen Verbindungen, aus denen das Gemisch besteht, darstellen. Bei Anregung des Substanzgemisches bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm erfolgt die HOMO-LUMO-Anregung von DMN und die ICT-Direktanregung von NCTD. Dementsprechend erwartet man bei der Emission des untersuchten Substanzgemisches Beiträge, die von beiden Molekülen stammen. Wie Tabelle 9 zu entnehmen ist, kann ab einer Emissionswellenlänge von 440 nm die ICT-Emission von NCTD mit ihrer für Chloroformlösungen typischen Lebensdauer von 0.4 ns (Kap. 5.3.2) beobachtet werden. Die Lebensdauer des ICT-Zustandes ist im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig und ihre Amplitude wächst mit steigender Emissionswellenlänge an, bis sie bei 480 nm fast 100%

erreicht. Es wird angenommen, dass das Emissionsverhalten von NCTD von der Anwesenheit von DMN in der Lösung gänzlich unbeeinflusst bleibt. In Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum (Kap. 5.1.4, Abbildung 19, Spektrum f) wird die längere Lebensdauer, die mit der Amplitude von 100% zwischen den Emissionswellenlängen von 380 nm und 420 nm auftritt und deren Anteil in der Emission bei längeren Emissionswellenlängen immer kleiner wird, DMN zugeordnet.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen von DMN in Chloroform [89] haben für das Molekül in einer 10^{-4} -molaren Lösung Lebensdauern von 8.51 ± 0.06 ns (bei 288 K) und 8.36 ± 0.04 ns (bei 298 K) und in einer 10^{-5} -molaren Lösung Lebensdauern von 8.38 ± 0.02 ns (bei 288 K) und 8.24 ± 0.01 ns (bei 298 K) ergeben. Anhand der in Tabelle 9 dargestellten Untersuchungsergebnisse wurde für DMN in einem Substanzgemisch aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform Lebensdauern von 3.0 ± 0.1 ns bei 288 K und 2.7 ± 0.1 ns bei 298 K beobachtet. Es ergibt sich also für das Substanzgemisch eine Verkürzung der Lebensdauer von DMN um 5.5 ns bei 288 K und um 5.7 ns bei 298 K. Es wird angenommen, dass die sehr ausgeprägte Lebensdauerverkürzung in dem Substanzgemisch durch das Quenchen der DMN-Emission durch NCTD entsteht.

In Übereinstimmung mit den in Kap. 5.2.4 dargestellten Ergebnissen der ZINDO/S-Berechnungen, die für das DMN- und das NCTD-Molekül durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Quenchen der DMN-Emission durch eine Exciplex-Bildung erfolgt. Dieser Quench-Mechanismus ist für viele planare organische Moleküle bekannt [84]. Die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Lebensdauer des DMN im Substanzgemisch bestätigt diese Annahme. Eine Temperaturerhöhung hat eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für IC-Prozesse zur Folge, was wiederum zu einer vermehrten nicht strahlenden Abregung führen kann, die die beobachtete Lebensdauer des angeregten Zustandes verkürzt. Es wird angenommen, dass die Verkürzung der Lebensdauer von DMN auch ohne Quencher-Moleküle auf diesem Mechanismus beruht [89]. Da aber der temperaturabhängige Unterschied zwischen den DMN-Lebensdauern in einer reinen DMN-Lösung (ca. 0.15 ns) [89] kleiner ist als der in einem Substanzgemisch mit NCTD (ca. 0.3 ns), kann angenommen werden, dass ein diffusionskontrolliertes Quenching durch die NCTD-Moleküle stattfindet, der zusätzlich zu den IC-Prozessen die Lebensdauer verkürzt. Durch die Temperaturerhöhung wird die Viskosität der Lösung kleiner, damit die Beweglichkeit der gelösten Moleküle größer und die Wahrscheinlichkeit für ein angeregtes DMN-Molekül, innerhalb seiner Lebensdauer auf ein NCTD-Molekül im Grundzustand zu treffen, steigt. Eine andere Möglichkeit der Erklärung für die größere Lebensdauerverkürzung von DMN im Substanzgemisch verglichen mit der reinen DMN-Lösung bei erhöhter Temperatur ergibt sich wenn die Exciplex-Bildung eine Aktivierungsenergie benötigt. Bei erhöhter Temperatur kann die Aktivierungsenergie leichter aufgebracht werden, so dass bei einer bestimmten Annäherungsrate zwischen einem angeregten DMN-Molekül und einem NCTD-Molekül im Grundzustand mehr angeregte DMN-Moleküle erfolgreich mit NCTD-Molekülen zu einem Exciplex kombinieren können.

Anhand der UV-Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen (Kap. 5.1.4) sowie der in Tabelle 9 dargestellten Untersuchungsergebnisse wird das folgende kinetische Modell für das Fluoreszenzverhalten von DMN in Chloroformlösung, in der sich NCTD als Quencher befindet, angenommen:



$DMN, NCTD$ – DMN bzw. NCTD im Grundzustand

DMN^* – angeregtes DMN

$(DMN/NCTD)^*$ – Exciplex aus einem DMN- und einem NCTD-Molekül

$[NCTD]$ – Konzentration von NCTD

k_{NE} – Zerfallsrate des Exciplexes $(DMN/NCTD)^*$, der Zerfall erfolgt nicht strahlend

k_Q – Quenchrage der DMN-Emission

k_{DMN} – Zerfallsrate des angeregten DMN-Moleküls, die sowohl strahlende als auch nicht strahlende Prozesse berücksichtigt

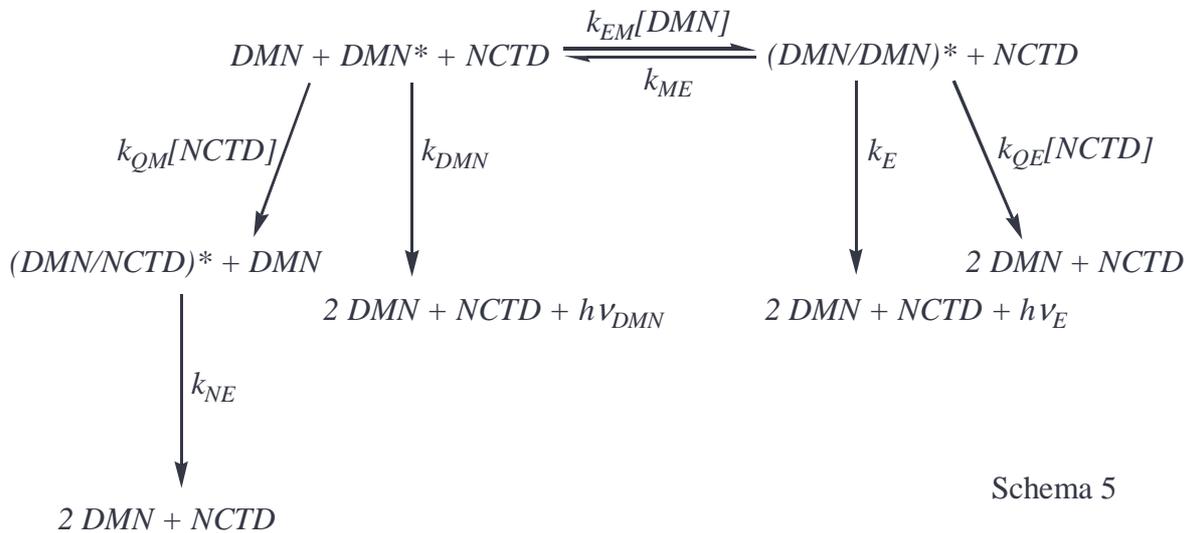
Die Lösungen der Differentialgleichungen, die dieses Modell beschreiben, ergibt für den Zerfall von DMN (I_{DMN}) als Funktion der Zeit folgende Gleichung:

$$I_{DMN}(t) = [DMN^*]_{t=0} e^{-(k_{DMN} + k_Q[NCTD])t}$$

Mit $k_{DMN} = 1.175 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [89] und $(k_{DMN} + k_Q[NCTD])^{-1} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ ergibt sich eine Bildungsrate des Exciplexes von $k_Q[NCTD] = 2.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für 288 K bzw. mit $(k_{DMN} + k_Q[NCTD])^{-1} = 2.68 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ eine von $k_Q[NCTD] = 2.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für 298 K. Demnach ist die Bildungsrate der Excimere, die für eine 10^{-2} -molare Chloroformlösung mit $k_{EM}[DMN] = 1.37 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (bei 288 K) zu $k_{EM} = 1.37 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ berechnet wurde [89], mit der Bildungsrate der Exciplexe $(DMN/NCTD)^*$ $k_Q = 4.2 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ bei 288 K und $k_Q = 5.2 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ bei 298 K vergleichbar groß.

Die Diffusionskonstante k_{Diff} kann mit dem Ausdruck $k_{Diff}(T) = (8 \cdot 10^3 RT)/(3\eta)$ und mit der aus Tabelle 3 entnommenen Viskosität für Chloroform zu $k_{Diff}(T) = 1.12 \cdot 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ für 293 K berechnet werden. Damit unterscheidet sich die Diffusionskonstante des Lösungsmittels nicht wesentlich von der Bildungsrate der Exciplexe $(DMN/NCTD)^*$ k_Q . Man kann demnach annehmen, dass der Bildungsprozess der Exciplexe $(DMN/NCTD)^*$ diffusionskontrolliert verläuft. Der kleine Unterschied zwischen k_Q und k_{Diff} kann einerseits dadurch zustande kommen, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel stärker ist als die der Lösungsmittelmoleküle untereinander. Andererseits kann es sein, dass nicht jede Annäherung eines angeregten DMN-Moleküls und eines NCTD-Moleküls im Grundzustand zu einer erfolgreichen Exciplex-Bildung führt, was die Bildungsrate der Exciplexe $(DMN/NCTD)^*$ k_Q auch erniedrigt.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen einer Chloroformlösung eines Substanzgemisches aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD zeigen, dass bei genügend hohen Konzentrationen von DMN und NCTD eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen im Grundzustand auftritt, die stark genug ist, dass die Moleküle einen Grundzustandskomplex bilden können, der nach der Anregung strahlend zerfällt. Der Grundzustandskomplex wird in Schema 5 bei der Darstellung des kinetischen Modells nicht berücksichtigt, da er lediglich die eingesetzte Gesamtkonzentration von DMN und NCTD erniedrigt. Die Wechselwirkung zwischen dem angeregten DMN- und dem NCTD-Molekül im Grundzustand, die zur Entstehung der nicht strahlend zerfallenden Exciplexe führt und die anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen des Substanzgemisches aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD festgestellt wurde, findet in der Lösung mit einer um das 500-fache erhöhten DMN-Konzentration ebenfalls statt. Zusätzlich ist bei der hier untersuchten DMN-Konzentration auch die DMN-Excimer-Emission zu erwarten [70]. Weiterhin konnte das Quenchen der DMN-Excimer-Emission durch die NCTD-Moleküle festgestellt werden. Anhand dieser Informationen ergibt sich das folgende kinetische Modell für das Fluoreszenzverhalten von DMN in einem Substanzgemisch mit NCTD, wenn die Konzentrationen beider Verbindungen hoch sind:



DMN, NCTD – DMN bzw. NCTD im Grundzustand

*DMN** – angeregtes DMN

*(DMN/NCTD)** – Exciplex aus einem DMN- und einem NCTD-Molekül

*(DMN/DMN)** – Excimer aus zwei DMN-Molekülen

[NCTD], [DMN] – Konzentration von NCTD bzw. DMN

k_{EM}, k_{ME} – Excimerbildungs- bzw. Dissoziationsrate

k_{NE} – Zerfallsrate des Exciplex *(DMN/NCTD)**, der Zerfall erfolgt nichtstrahlend

k_{QM}, k_{QE} – Quenchrates der DMN- bzw. der Excimer-Emission durch NCTD-Moleküle

k_{DMN}, k_E – Zerfallsrate des angeregten DMN-Moleküls bzw. des Excimers, die sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt

Dieses kinetische Modell entspricht dem, das für hochkonzentrierte DMN-Lösungen entwickelt wurde, in denen die Excimer- zusätzlich zu der Monomer-Emission auftritt [89]. Ein wichtiger Unterschied zum kinetischen Modell der reinen DMN-Lösung besteht darin, dass die

NCTD-Moleküle, die sich in dem Substanzgemisch befinden, sehr intensiv an den Quenchprozessen der Monomer- und der Excimer-Emission beteiligt sind.

Für den Zerfall von DMN (I_{DMN}) bzw. der Excimere (I_E) als Funktion der Zeit ergeben sich nach der Lösung der Differentialgleichungen, die dieses Modell beschreiben, folgende Ausdrücke [89]:

$$I_{DMN}(t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t}$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left[(X + Y) - \left((X - Y)^2 + 4k_{ME}k_{EM} [DMN] \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left[(X + Y) + \left((X - Y)^2 + 4k_{ME}k_{EM} [DMN] \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$A_1 = (\lambda_2 - X) [DMN^*]_{t=0} / (\lambda_2 - \lambda_1)$$

$$A_2 = (X - \lambda_1) [DMN^*]_{t=0} / (\lambda_2 - \lambda_1)$$

$$A_3 = k_{EM} [DMN] [DMN^*]_{t=0} / (\lambda_2 - \lambda_1)$$

$$I_E(t) = A_3 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$X = k_{DMN} + k_{QM} [NCTD] + k_{EM} [DMN]$$

$$Y = k_E + k_{QE} [NCTD] + k_{ME}$$

$$[DMN^*]_{t=0} - \text{Anzahl der angeregten DMN-Moleküle zur Zeit } t = 0$$

Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchung der Chloroformlösung des Substanzgemisches aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD, die bei 288 K durchgeführt wurde, betrug die Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 340$ nm und die Emissionswellenlänge wurde in 10 nm-Schritten zwischen $\lambda_{em} = 380$ nm und $\lambda_{em} = 500$ nm variiert. Wie die Fluoreszenzemissionsspektren zeigten (Kap. 5.1.4), sind in diesem breiten Wellenlängenbereich die Emissionen von vier unterschiedlichen Spezies zu beobachten: DMN-Monomer, DMN-Excimer, Grundzustandskomplex zwischen DMN und NCTD und ICT-Zustand von NCTD. Die LE-Emission der NCTD-Moleküle, wenn vorhanden, ist im Vergleich zur Emission der übrigen Spezies zu schwach um eindeutig festgestellt zu werden. Da die NCTD-Emission des ICT-Zustandes mit ihrem Intensitätsmaximum bei 505 nm bis zu einer Wellenlänge von 440 nm, verglichen mit der Emission der sonst vorhandenen emittierenden Spezies sehr schwach ist, können die Fluoreszenzzerfallskurven in dem Emissionsbereich zwischen 380 nm und 440 nm mit drei Exponentialfunktionen angepasst werden. Die berechneten Zerfallszeiten $\tau_i = \lambda_i^{-1}$ von DMN und seinen Excimeren, die Lebensdauer der Grundzustandskomplexe, sowie die dazugehörigen Amplituden, die auf ihre Summe normiert wurden, sind für den Emissionsbereich zwischen 380 nm und 440 nm als Funktion der Emissionswellenlänge in Abbildung 56 dargestellt. Es kann ein für hochkonzentrierte DMN-Lösungen typisches Emissionsverhalten beobachtet werden [89]. Im gesamten untersuchten Emissionsbereich lässt sich der Zerfall von DMN und seinen Excimeren mit zwei Exponentialfunktionen beschreiben. Die berechneten Zerfallszeiten gemittelt über den Emissionsbereich zwischen 380 nm und 440 nm betragen $\tau_1 = 5.5 \pm 0.5$ ns und $\tau_2 = 2.3 \pm 0.3$ ns. Es wird angenommen, dass bei der Emissionswellenlänge von 380 nm [89] die reine DMN-Monomeremission stattfindet. Mit steigender Emissionswellenlänge nimmt die Emissionsintensität

der Excimere relativ zu der der Monomere zu und die Amplitude $A_2 - A_3$ wird mit gleichzeitigem Anstieg der Amplitude $A_1 + A_3$ kleiner.

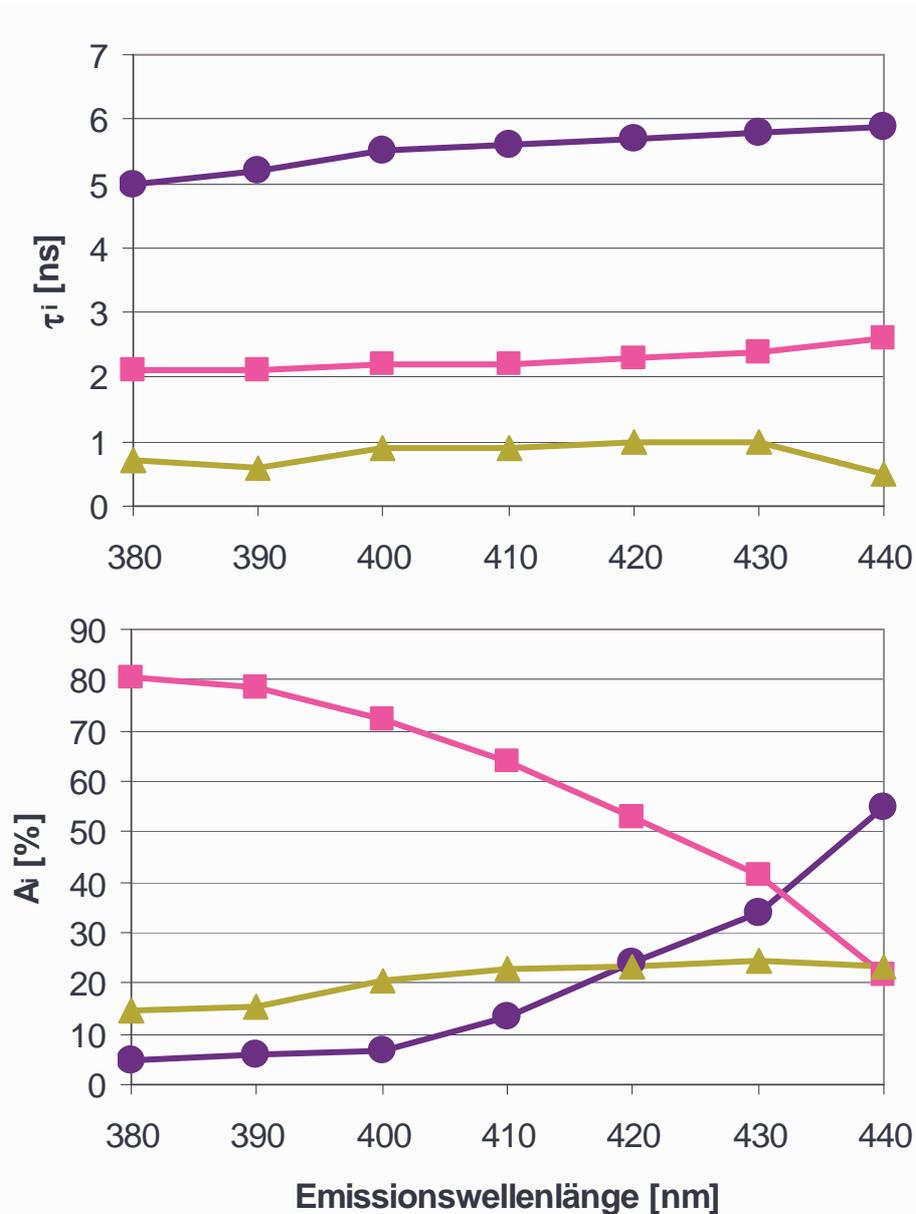


Abbildung 56: Berechneten Zerfallszeiten $\tau_i = \lambda_i^{-1}$ von DMN und seinen Excimeren (τ_1 : Kreise und τ_2 : Quadrate) sowie von Grundzustandskomplexen aus DMN und NCTD (τ_4 : Dreiecke) mit den dazugehörigen Amplituden (A_i [%]) jeweils als Funktion der Emissionswellenlänge, gemessen bei 288 K, bei $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm an einer Chloroformlösung eines Substanzgemisches aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD.

Ab 450 nm Emissionswellenlänge ist eine negative Amplitude $A_2 - A_3$ erreicht. Da aber im Emissionswellenbereich zwischen 450 nm und 490 nm vier Exponentialfunktionen notwendig wären, um das zeitaufgelöste Fluoreszenzverhalten des Substanzgemisches physikalisch zu beschreiben, ist die exakte Auswertung der Messdaten in diesem Bereich nicht möglich. Eine Unterscheidung zwischen ähnlichen Zerfallszeiten wie z.B. 0.4 ns (ICT-Zustand der NCTD-Moleküle) und 0.9 ns (Grundzustandskomplex zwischen NCTD und DMN) ist bei einer Anpassung mit vier Exponentialfunktionen mathematisch nicht mehr erreichbar.

Ein verzögertes Intensitätsmaximum in den Zerfallskurven des Substanzgemisches, das bei den Untersuchungen der reinen DMN-Lösungen [89] aufgrund der Excimer-Emission im langwelligen Emissionsbereich (ab 450 nm) beobachtet wurde, kann nur rechnerisch ermittelt werden. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass im gesamten Emissionsbereich die DMN-Monomer- und Excimer-Emission entweder mit der Emission der Grundzustandskomplexe zwischen NCTD und DMN oder der des ICT-Zustandes von NCTD überlagert ist. Wie Abbildung 56 zu entnehmen ist, ist die Emission der Grundzustandskomplexe mit einer Lebensdauer von $\tau_4 = 0.9 \pm 0.2$ ns zwischen den Emissionswellenlängen von 380 nm und 440 nm deutlich zu erkennen. Bei der Berechnung der Lebensdauer der Grundzustandskomplexe wurde die Zerfallszeit von 0.5 ns, die bei der Emissionswellenlänge von 440 nm berechnet wurde, nicht berücksichtigt. Es kann angenommen werden, dass ab etwa 440 nm die ICT-Emission der NCTD-Moleküle intensiv genug ist, um die berechnete Lebensdauer der Grundzustandskomplexe signifikant zu überlagern.

In Tabelle 10 sind die Zerfallszeiten und Amplituden zusammengestellt, die für das Substanzgemisch aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD bei $\lambda_{em} = 500$ nm, also in dem Wellenlängenbereich jenseits der Emission der Grundzustandskomplexe, berechnet wurden. Wie Tabelle 10 zu entnehmen ist, ist bei einer Emissionswellenlänge von 500 nm eine Anpassung der Zerfallskurven mit zwei Exponentialfunktionen möglich. Das kommt daher, dass durch die dominante Zerfallszeit von 0.4 ns die negative Amplitude $A_2 - A_3$, mit der die Zerfallszeit von $\tau_2 = 2.3 \pm 0.3$ ns auftreten würde, nicht zu erkennen ist. Durch die Werte in Tabelle 10 wird die schwache Emission des ICT-Zustandes der NCTD-Moleküle, die im Fluoreszenzspektrum (Abbildung 20, Spektrum d) zu erkennen war, bestätigt. Sie tritt mit der für sie typischen Lebensdauer in Chloroform von $\tau_5 = 0.4$ ns auf und ihre Amplitude A_5 nimmt relativ zu $A_1 + A_3$ mit steigender Anregungswellenlänge zu. Das bedeutet, dass die direkte Anregung des ICT-Zustandes noch jenseits der Anregung von DMN möglich ist.

Tab.10. Berechnete Zerfallszeiten (τ_i) und Amplituden (A_i) einer Chloroformlösung aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD als Funktion der Anregungswellenlänge (λ_{ex}) bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 500$ nm

$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	τ_1 [ns]	A_1+A_3 [%]	τ_5 [ns]	A_5 [%]
340/500	6.0	35.7	0.4	64.3
370/500	5.2	5.4	0.4	94.6

Anhand des verwendeten kinetischen Modells (Schema 5) lassen sich die Bildungsrate der Excimere $k_{EM}[DMN]$, deren Rückreaktionsrate k_{ME} sowie der Ausdruck $k_E + k_{QE}[NCTD]$, der sowohl strahlende, nicht strahlende als auch Quench-Prozesse beim Zerfall der Excimere berücksichtigt, berechnen.

Mit $\tau_{DMN} = (k_{DMN} + k_{QM}[NCTD])^{-1} = 3.04 \cdot 10^{-9}$ s aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der Chloroformlösung aus $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD erhält man $k_{DMN} + k_{QM}[NCTD] = 3.29 \cdot 10^8$ s⁻¹. Die Amplituden A_1 und A_2 , die bei einer Emissionswellenlänge von 380 nm für das Substanzgemisch aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD erhalten wurden, also im Bereich, in dem die reine DMN-Monomer-Emission zu beobachten ist, betragen $A_1 = 0.02318$ und $A_2 = 0.40131$. Mit den zu diesen Amplituden gehörigen Zerfallszeiten von $\tau_1 = 4.97$ ns und $\tau_2 = 2.08$ ns ergeben sich mit $\tau_i = \lambda_i^{-1}$ folgende λ_i -Werte: $\lambda_1 = 2.01 \cdot 10^8$ s⁻¹ und $\lambda_2 = 4.81 \cdot 10^8$ s⁻¹. Mit

$$k_{EM}[DMN] = \frac{\lambda_2 + (A_1/A_2)\lambda_1}{(A_1/A_2)+1} - k_{DMN} - k_{QM}[NCTD]$$

ergibt sich somit ein $k_{EM}[DMN]$ von $1.367 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Die Excimer-Bildungsrate für das Substanzgemisch aus $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l DMN}$ und $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l NCTD}$ beträgt also $k_{EM} = 5.5 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$. Sie ist etwas kleiner als die reine Diffusionsrate in Chloroform, die bei 293 K $1.2 \cdot 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ beträgt und sie ist etwas größer als die Excimer-Bildungsrate von $1.37 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, die für eine reine 10^{-2} -molare DMN-Lösung in Chloroform bei 288 K bestimmt wurde [89]. Es kann demnach angenommen werden, dass die Excimer-Bildung diffusionskontrolliert verläuft.

Mit $Y = \lambda_1 + \lambda_2 - k_{DMN} - k_{QM}[NCTD] - k_{EM}[DMN] = 2.163 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und

$$k_{ME} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - (k_{DMN} + k_{QM}[NCTD] + k_{EM}[DMN] - Y)}{4k_{EM}[DMN]}$$

ergibt sich eine Excimer-Rückreaktionsrate von $k_{ME} = 2.93 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die Excimer-Rückreaktionsrate im Substanzgemisch ist somit kleiner als die von $k_{ME} = 6.97 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, die für eine 10^{-2} -molare DMN-Lösung in Chloroform bei 288 K bestimmt wurde [89]. Das kann auf das Quenchen der Excimer-Emission durch die NCTD-Moleküle zurückgeführt werden, da das Quenchen als Konkurrenzreaktion zu der Rückreaktion der Excimere auftritt.

Mit $k_E + k_{QE}[NCTD] = Y - k_{ME} = 1.87 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine Zerfallszeit des Excimeren von 5.36 ns. Die Zerfallsrate der Excimere von $k_E = 2.19 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, die für eine 10^{-2} -molare DMN-Lösung in Chloroform bei 288 K bestimmt wurde [89], ergibt eine Lebensdauer der Excimere von 45.6 ns. Werden alle Faktoren, die einen Einfluss auf die Lebensdauer der Excimere haben können, z.B. die Veränderung des Brechungsindex durch die Zugabe von NCTD in hoher Konzentration, vernachlässigt, ergibt sich eine Quench-Rate der Excimer-Emission durch die NCTD-Moleküle von $k_{QE} = 3.3 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$. Sie ist mit der Bildungsrate der Exciplexe (DMN/NCTD)* $k_Q = 4.2 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ bei 288 K, die anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen einer Chloroformlösung aus $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l DMN}$ und $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l NCTD}$ ermittelt wurde, vergleichbar. Es kann daraus gefolgert werden, dass die Wechselwirkungen der NCTD-Moleküle sowohl mit Excimeren, mit angeregten DMN-Molekülen als auch mit solchen im Grundzustand sehr stark ist.

5.3.5 PEI6-Lösung in HFIP

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von PEI6 wurden an einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren Lösung in HFIP durchgeführt. Die Fluoreszenzuntersuchungen der PEI6-Lösung (Kap. 5.1.5) zeigten, dass bei einer Anregung bei $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$ überwiegend die Emission von 2,6-Naphthalindicarboxylat sowie die des ICT₃₇₀-Zustandes (Kap. 5.1.3.2) zu beobachten ist. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$ wurde bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchung der PEI6-Lösung die Emissionswellenlänge zwischen $\lambda_{em} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 430 \text{ nm}$ in 10 nm-Schritten variiert. Die erhaltenen Zerfallskurven wurden mit jeweils drei Exponentialfunktionen angepasst, wobei die längste berechnete Zerfallszeit zwischen 10.3 ns und 11.6 ns mit einer Amplitude zwischen 1.3% und 2.3% betrug. Es kann angenommen werden, dass diese Zerfallszeit der Lebensdauer der DMN-Struktureinheit der Polymerkette zugeordnet werden kann, da die Lebensdauer, die für DMN in einer 10^{-4} -molaren HFIP-Lösung bestimmt wurde [89], $12.72 \pm 0.02 \text{ ns}$ beträgt. Damit beträgt der Unterschied zwischen der Lebensdauer eines freien DMN-Moleküls und der einer DMN-Struktureinheit der PEI6-Polymerkette zwischen 2.4 ns und 1.1 ns. Die kleine Amplitude der längsten Zerfallszeit spricht ebenfalls für eine Zuordnung zum DMN-Kettensegment, da der 2,6-Naphthalindicarboxylat nur selten in Nachbarschaft zu zwei Ethylen-Gruppen steht. Aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von NBPPP (Kap. 5.2.3) ist bekannt, dass ein aromatischer Ester des 2,6-Naphthalindicarboxylates durch die Möglichkeit der ICT-Bildung, der strahlungslos zerfällt, eine Lebensdauer von 0.2 ns in HFIP aufweist. So kann die kürzeste berechnete Lebensdauer, die zwischen 0.2 ns und 0.5 ns variiert,

dem NBPPP-Kettensegment zugeordnet werden. Die dritte erhaltene Zerfallszeit mit einer Dauer von zwischen 1.1 ns und 2.0 ns könnte den 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheiten zugeordnet werden, die als Nachbarn jeweils eine Ethylen- und eine Bisphenol-A-Gruppe haben.

Bei zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen von Molekülen mit einer 1,4-Dimethoxynaphthalin(Donator)- und einer 1,1-Dicyanoethylen(Akzeptor)-Gruppe, die über eine steife gesättigte Kohlenwasserstoff-Brücke miteinander verbunden sind, wurde festgestellt [73], dass eine Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes der Donator-Gruppe zu beobachten ist, wenn eine indirekte ICT-Anregung stattfindet. Die Lebensdauerverkürzung ist um so ausgeprägter, je kürzer die Brücke zwischen Donator- und Akzeptor-Gruppe ist, d.h. je kleiner der Abstand zwischen den wechselwirkenden Gruppen, desto schneller kann die Elektronenübertragung vom angeregten Donator zum Akzeptor stattfinden und desto kürzer ist die Lebensdauer des angeregten Donators. Betrachtet man die Verkürzung der Lebensdauer der DMN-Struktureinheit innerhalb der PEI6-Polymerkette relativ zu der des freien DMN-Moleküls, so kann festgestellt werden, dass eine indirekte Anregung des ICT-P-Zustandes zwischen einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- und einer Trimellitimid-Gruppe nicht stattfindet, was schon bei den in Kap. 5.1.5 dargestellten Fluoreszenzuntersuchungen angenommen wurde. Das kann zusätzlich dadurch belegt werden, dass bei einer Anregung der PEI6-Lösung zwischen $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm und $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, wobei die Anregungswellenlänge in 10 nm-Schritten variiert wurde, und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm bei keiner der erhaltenen Zerfallskurven eine negative Amplitude festgestellt werden konnte, die auf eine indirekte ICT-P-Anregung hindeuten würde. Da die Lebensdauerverkürzung der DMN-Einheit innerhalb der PEI6-Polymerkette relativ zu der eines ungebundenen DMN-Moleküls nur sehr klein ist, würde das im Fall einer indirekten ICT-P-Anregung eine kleine Bildungskonstante dieses Zustandes bedeuten. Demzufolge müsste eine negative Amplitude in den Zerfallskurven fest zu stellen sein, wenn keine Direktanregung vorliegt.

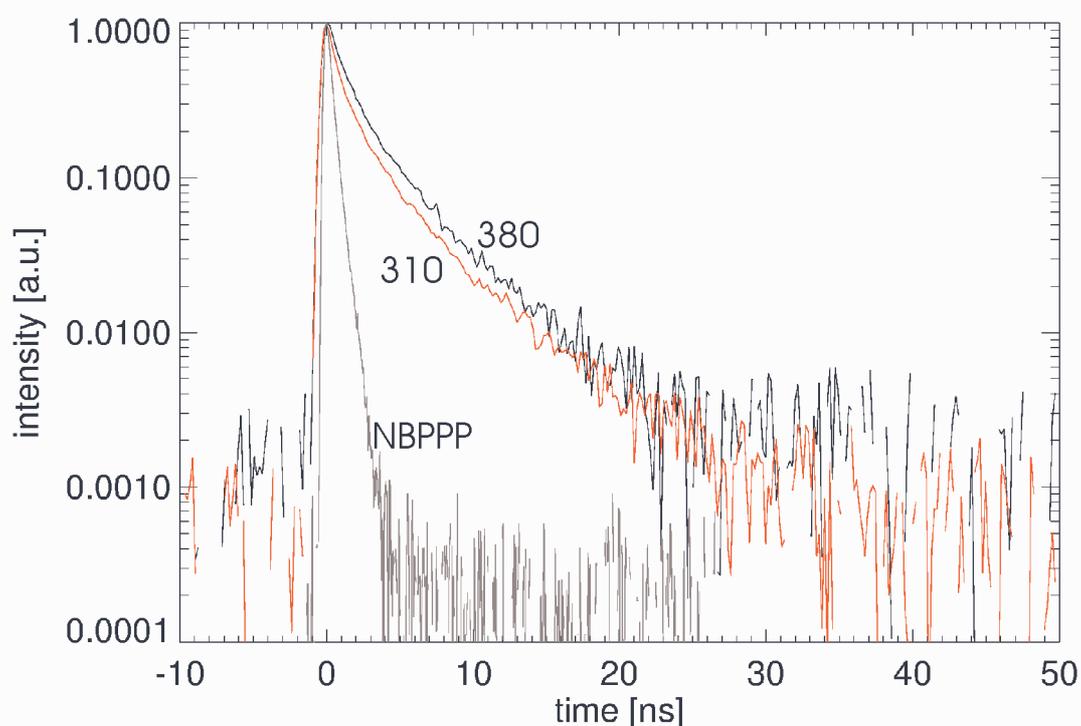


Abbildung 57: Zeitaufgelöste Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-4} -molaren NBPPP- und einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI6-Lösung in HFIP, NBPPP: $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm, PEI6: $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm und $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm, Emissionswellenlänge jeweils $\lambda_{\text{em}} = 440$ nm. Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

In Übereinstimmung mit der berechneten elektronischen Konfiguration der in dem ICT-P-Zustand wechselwirkenden Strukturelemente der Polymerkette (Kap. 5.2.5) und den Fluoreszenzuntersuchungen der Polymerlösungen (Abbildung 28) kann der ICT-P-Zustand jenseits der Absorption der NBPPP-Polymerstruktureinheit angeregt werden. In Abbildung 57 sind die zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfallskurven einer 10^{-4} -molaren NBPPP- und einer $5 \cdot 10^{-5}$ -molaren PEI6-Lösung in HFIP dargestellt. Aus den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der Polymerlösungen (Kap. 5.1.5) ist bekannt, dass die Emission im Wellenlängenbereich um $\lambda_{em} = 440$ nm überwiegend von den NBPPP-Kettensegmenten und dem ICT-P-Zustand stammt. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 310$ nm, also bei einer nur schwachen NBPPP-Anregung innerhalb der Polymerkette, ist die Emission des ICT-P-Zustandes dominant, was anhand der Fluoreszenzspektren von PEI6 festgestellt wurde (Kap. 5.1.5). Durch einen Vergleich der Zerfallskurven 310 und 380 in Abbildung 57 wird deutlich, dass die ICT-P-Emission unabhängig von der Anregungswellenlänge durch gleiche Zerfallszeiten charakterisiert wird. Der Unterschied zwischen den Kurven 310 und 380 entsteht im Bereich der kurzen Zerfallszeit von 0.2 ns, da bei 310 nm ein gewisser Anteil von NBPPP angeregt werden kann, während das bei 380 nm nicht mehr der Fall ist.

Anhand von Abbildung 57 kann festgestellt werden, dass die Anpassung der Zerfallskurve des ICT-P-Zustandes der PEI6-Polymerkette auch bei einer Anregung bei $\lambda_{ex} = 380$ nm, also im Bereich, wo nur eine ICT-P-Anregung zu erwarten ist, mit einer Exponentialfunktion nicht möglich ist. Das kann mehrere Ursachen haben. Es kann sein, dass neben den intramolekularen auch intermolekulare CT-Zustände möglich sind. Zwar erscheint die Bildung der Exciplexe zwischen dem DMN- und dem NCTD-Kettensegment aufgrund der nur geringen Lebensdauerverkürzung der DMN-Ketteneinheit sehr unwahrscheinlich, da aber der intermolekulare Abstand der Exciplexe kleiner ist als der in den Grundzustandskomplexen [29], kann ein intermolekularer CT-Zustand nicht ausgeschlossen werden. Anhand der Untersuchungen des Substanzgemisches aus $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l DMN und $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l NCTD in Chloroform (Kap. 5.1.4 und Kap. 5.3.4) wurde eine Fluoreszenz von Grundzustandskomplexen festgestellt. Da bekannt ist, dass polare Lösungsmittel den Elektronentransfer zwischen einem Donator- und einem Akzeptor-Molekül begünstigen [84], ist anzunehmen, dass das Fluoreszenzverhalten des Substanzgemisches in HFIP mit dem in Chloroform vergleichbar ist. Der Wellenlängenbereich der Anregung und der Emission der Grundzustandsdimere und des ICT-P-Zustandes von PEI6 sind ähnlich. Die genaue Bandenlage ist allerdings aufgrund der starken Überlagerung mit den anderen emittierenden Spezies in beiden Fällen nicht möglich. Hinzu kommt, dass die berechnete Zerfallszeit der Grundzustandskomplexe 1.0 ns beträgt und eine der berechneten Zerfallszeiten des ICT-P-Zustandes (Kurve 380, Abbildung 57) ebenfalls 1.0 ns beträgt. Aber angesichts dessen, dass die Grundzustandskomplexe und der ICT-P-Zustand in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht wurden, wird es sich hierbei sehr wahrscheinlich um eine zufällige Übereinstimmung der Zerfallszeiten handeln. Eine spektroskopische Untersuchung eines Substanzgemisches aus DMN und NCTD in HFIP könnte nähere Informationen bezüglich der möglichen intermolekularen Wechselwirkungen in Polymerlösungen liefern.

Aufgrund dessen, dass bei der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung der Copoly(esterimide) in einer HFIP-Lösung ein Fehlen der Emission der Grundzustandsdimere zwischen den NCTB-Ketteneinheiten festgestellt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit, dass die ICT-P-Emission durch die Bildung von intermolekularen CT-Komplexen entsteht, nicht groß. Aber selbst bei der Annahme, dass es sich beim ICT-P-Zustand ausschließlich um eine Wechselwirkung mit Ladungsübertragung innerhalb einer Polymerkette handelt, kann die ICT-P-Emission aus unterschiedlichen Zuständen stammen. Es wird sowohl dadurch möglich, dass die Trimellit-Gruppe unsymmetrisch ist als auch dadurch, dass sich zwischen der Trimmellit- und der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe als Verbindungsglied eine Ethylen- oder eine Bisphenol-A-Gruppe

befinden kann. Die möglichen Verknüpfungen, die sich somit zwischen dem Donator- und dem Akzeptor-Strukturelement ergeben sind am Beispiel der Copoly(ester-imide), die flüssigkristalline Phasen ausbilden können, in Abbildung 58 dargestellt. Es kann sein, dass die ICT-Zustände mit unterschiedlich verknüpften und damit unterschiedlich weit voneinander entfernten Donator- und Akzeptor-Einheiten mit unterschiedlichen Lebensdauern zerfallen. Weitere Untersuchungen an entsprechenden Modellsubstanzen könnten nähere Informationen darüber liefern, ob sich in allen in der Abbildung 58 dargestellten Ausschnitten der Polymerkette aufgrund der räumlichen Entfernung zwischen den wechselwirkenden Strukturelementen ein strahlend zerfallender ICT-P-Zustand bilden kann. Untersuchungen an anderen Donator-Akzeptor-Systemen, in denen die wechselwirkenden Partner mit einem starren Gerüst aus nichtkonjugierten σ -Bindungen verbunden sind, haben aber ergeben, dass bei kleinem Ionisierungspotential des Donators und hoher Elektronenaffinität des Akzeptors selbst bei einer Entfernung von 15 Å eine Bildung des ICT-Zustandes in polaren Lösungsmitteln möglich bleibt [73].

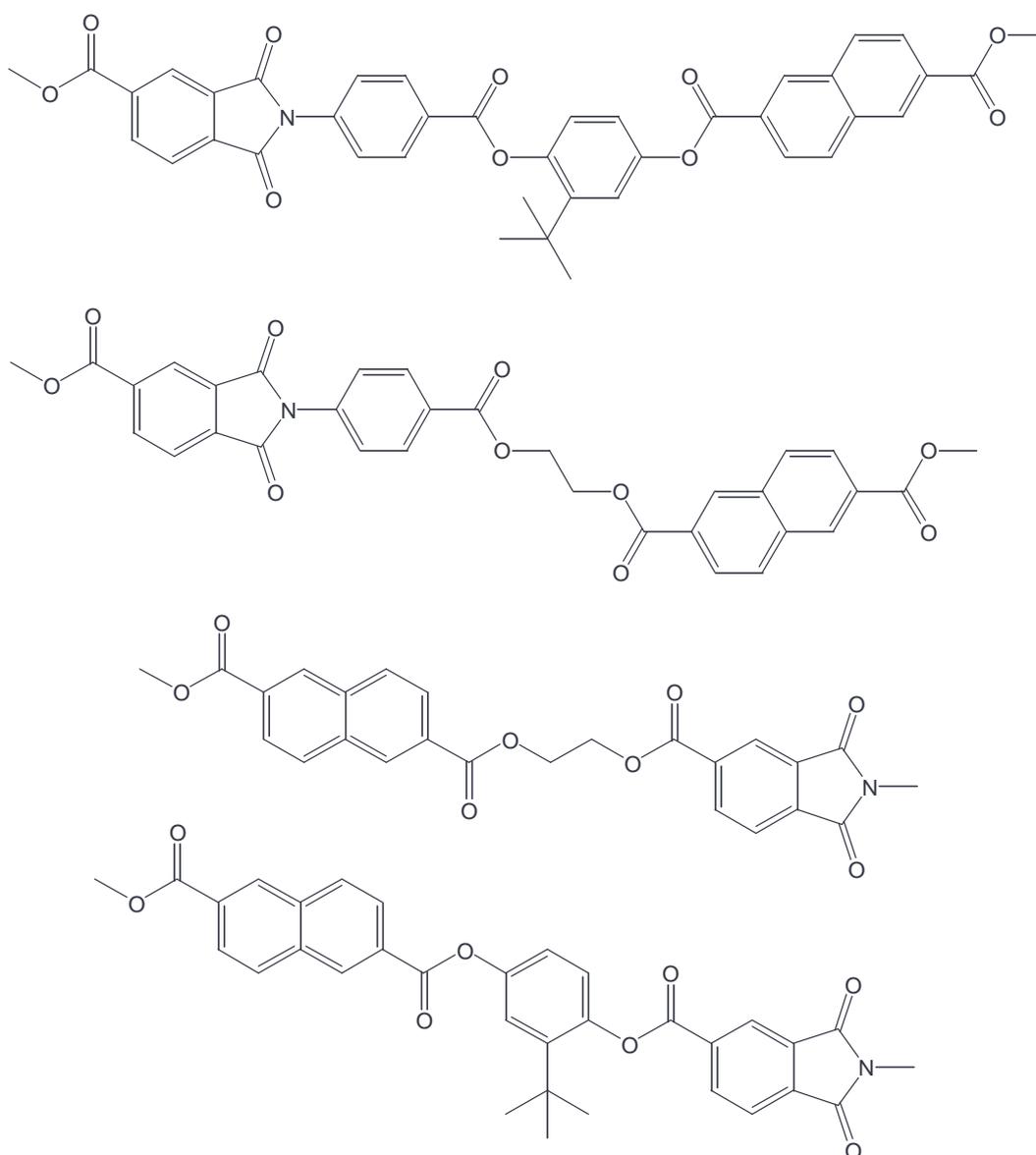


Abbildung 58: Mögliche Verknüpfungen zwischen dem Donator- (2,6-Naphthalindicarboxylat) und dem Akzeptor- (Trimmellit) Strukturelement am Beispiel der Copoly(ester-imide), die flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Die amorphen Copoly(ester-imide) enthalten an Stelle von *tert*-Butylhydrochinon Bisphenol-A.

5.3.6 Copoly(ester-imid)-Folien

Die Fluoreszenzemissionsspektren der Copoly(ester-imide) (Kap. 5.1.6) gaben Hinweise darauf, dass bei der beobachteten Emission die Fluoreszenz von 2,6-Naphthalindicarboxylat nicht auftritt oder nur eine untergeordnete Rolle spielt. Anhand des Vergleiches der zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfallskurven der Copoly(ester-imide) mit unterschiedlichen prozentuellen Gehalten an 2,6-Naphthalindicarboxylat kann ausgeschlossen werden, dass die Emission der Copoly(ester-imide) von den einzelnen, den miteinander wechselwirkenden oder den an den CT-Komplexen beteiligten 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ketteneinheiten stammt. Des weiteren kann festgestellt werden, dass die in den Fluoreszenzemissionsspektren beobachtete Bande mit dem Intensitätsmaximum bei 490 nm (Abbildung 29) durch eine Überlagerung zweier unterschiedlicher Emissionsbanden entsteht, die zwei unterschiedlichen CT-Emissionen zugeordnet wurden.

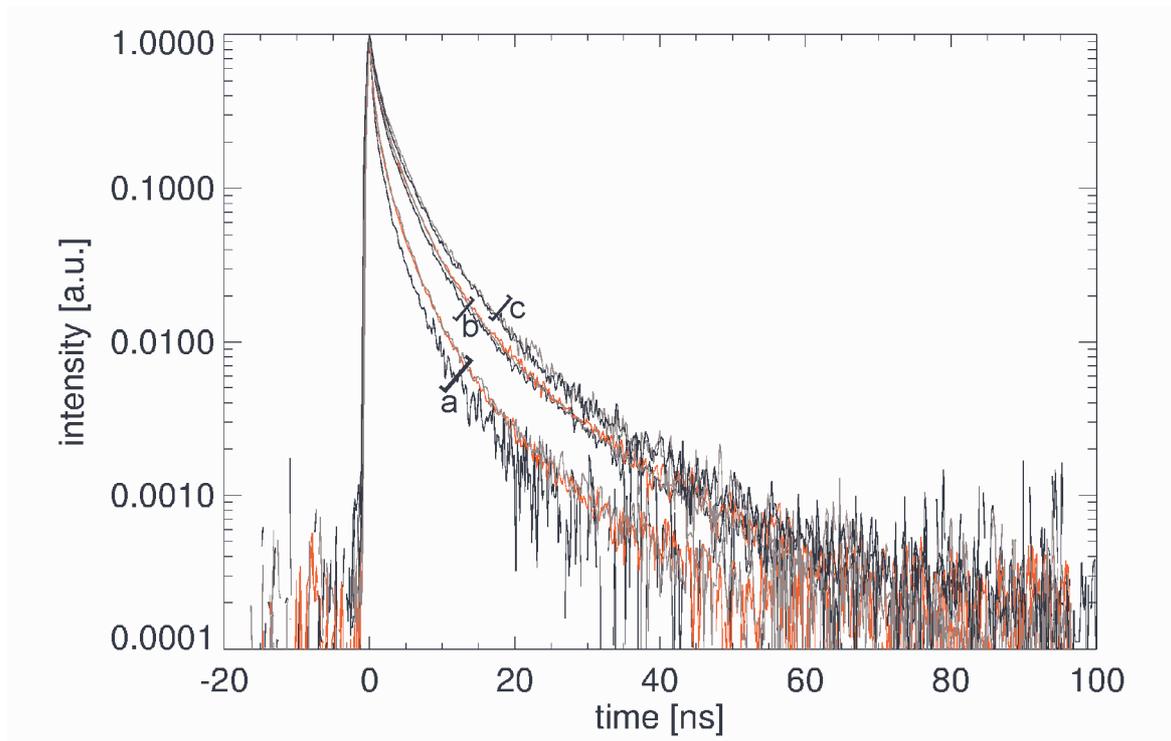


Abbildung 59: Fluoreszenzzerfallskurven von amorphen Folien: PEI4 (schwarz), PEI5 (rot) und PEI6 (grau) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 410$ nm und unterschiedlichen Emissionswellenlängen: $\lambda_{em} = 450$ nm (a), $\lambda_{em} = 530$ nm (b) und $\lambda_{em} = 600$ nm (c). Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

In Abbildung 59 sind Fluoreszenzzerfallskurven von amorphen Copoly(ester-imid)-Folien (PEI4, PEI5 und PEI6) mit unterschiedlichem Gehalt der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit, bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 410$ nm dargestellt. Für die Anpassung der dargestellten Zerfallskurven sind mehr als zwei Exponentialfunktionen nötig. Es wird daher angenommen, dass es sich hierbei um eine Verteilung der Zerfallszeiten handelt. Bei einer Wellenlänge $\lambda_{ex} = 410$ nm werden zwei unterschiedliche Spezies angeregt: eine mit einer Verteilung von kürzeren (S-1) und eine mit einer Verteilung von längeren (S-2) Zerfallszeiten. Je länger die Emissionswellenlänge um so weniger S-1- und um so mehr S-2-Emission ist zu beobachten, bis ab einer Emissionswellenlänge von 560 nm nur noch S-2-Emission zu erkennen ist (Abbildung 61). Da sich bei den in Abbildung 59 dargestellten Zerfallskurven das Verhältnis der Emissionsintensität der S-1- und der S-2-Spezies bei Veränderung des Gehaltes an 2,6-Naphthalindicarboxylat im Polymeren nicht ändert, kann angenommen werden, dass die 2,6-Naphthalindicarboxylat-

Kettensegmente weder an der S-1- noch an der S-2-Emission beteiligt sind. Die geringfügige Abweichung von diesem Verhalten bei der Zerfallskurve von PEI4 bei $\lambda_{em} = 450$ nm (Abbildung 59) beruht auf der ungünstigen Statistik mit der diese Kurve aufgenommen wurde.

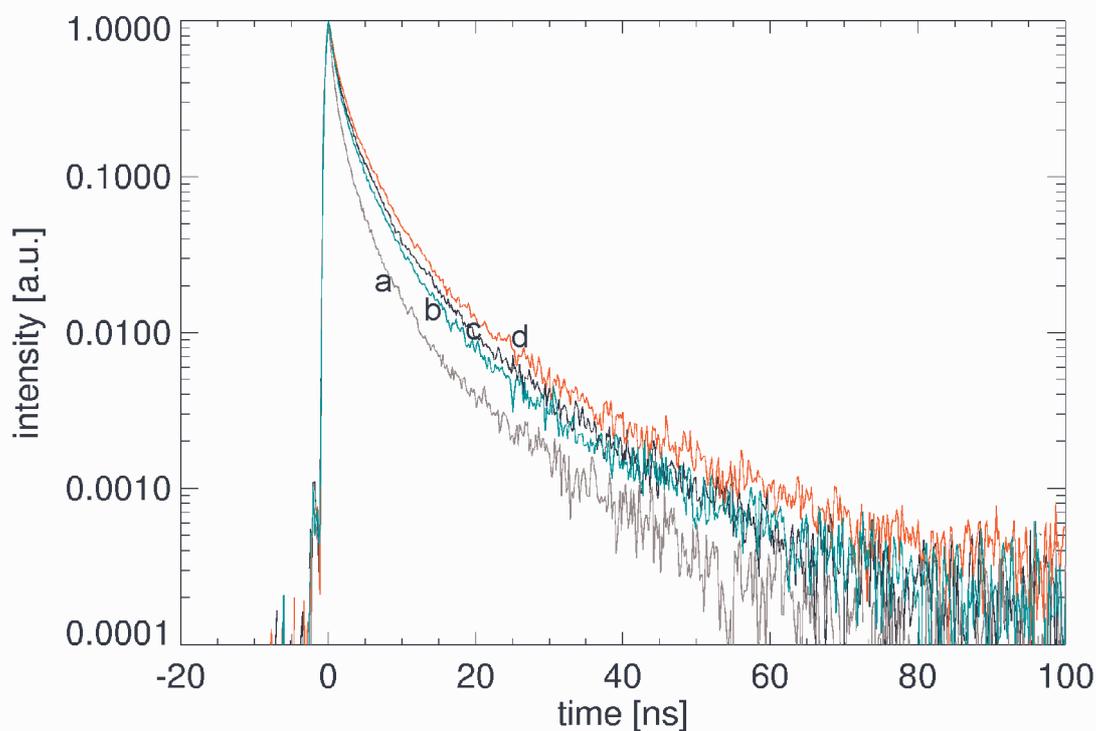


Abbildung 60: Fluoreszenzzerfallskurven einer amorphen (PEI4) und einer flüssigkristallinen (PEI1) Folie bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 410$ nm: PEI4, $\lambda_{em} = 460$ nm (a); PEI1, $\lambda_{em} = 460$ nm (b); PEI4, $\lambda_{em} = 560$ nm (c); PEI1, $\lambda_{em} = 560$ nm (d). Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

In Abbildung 60 werden die Fluoreszenzzerfallskurven einer flüssigkristallinen (PEI1) und einer amorphen (PEI4) Folie bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 410$ nm und unterschiedlichen Emissionswellenlängen miteinander verglichen. Es kann gezeigt werden, dass das Intensitätsverhältnis der S-1- zur S-2-Emission bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 460$ nm bei PEI1 (Kurve b) kleiner ist als bei PEI4 (Kurve a). Das bedeutet, dass sich in der flüssigkristallinen Folie verhältnismäßig mehr S-2-Spezies befinden als in der amorphen. Daraus kann gefolgert werden, dass die S-2-Emission auf intermolekulare CT-Komplexe zurückzuführen ist und dass im flüssigkristallinen Feststoff die relativ zur amorphen Probe kleineren intermolekularen Abstände ihre Bildung begünstigen. Bei höheren Emissionswellenlängen ($\lambda_{em} = 600$ nm in Abbildung 61 und $\lambda_{em} = 560$ nm in den Abbildungen 60 und 61), also im Bereich wo nur noch die S-2-Emission zu erwarten ist, sind die Zerfallskurven von PEI1 und PEI4 bei einer Anregung bei $\lambda_{ex} = 410$ nm fast identisch.

Die höhere S-2- relativ zu der S-1-Emissionsintensität in der flüssigkristallinen Probe kann aber auch einen anderen Ursprung haben. Durch die Parallelisierung der Polymerketten in der flüssigkristallinen Phase verkleinert sich der mittlere Abstand zwischen den Aromaten im Vergleich zur amorphen Phase, was zur Folge haben kann, dass die Torsions- und Diederwinkel zwischen den Chromophoren innerhalb der Kette kleiner werden. Wie es anhand der HyperChemTM-Berechnungen für NCTD gezeigt wurde (Kap. 5.2.1.1), hat die Konformation einen entscheidenden Einfluss auf das intramolekulare CT-Verhalten. Ein günstiger Winkel in einem Molekül kann die

CT-Emissionsintensität erhöhen. Dem zu Folge können die Konformationsunterschiede zwischen der amorphen und flüssigkristallinen Probe nicht nur eine Zunahme der inter- sondern auch der intramolekularen CT-Wechselwirkungen verursachen.

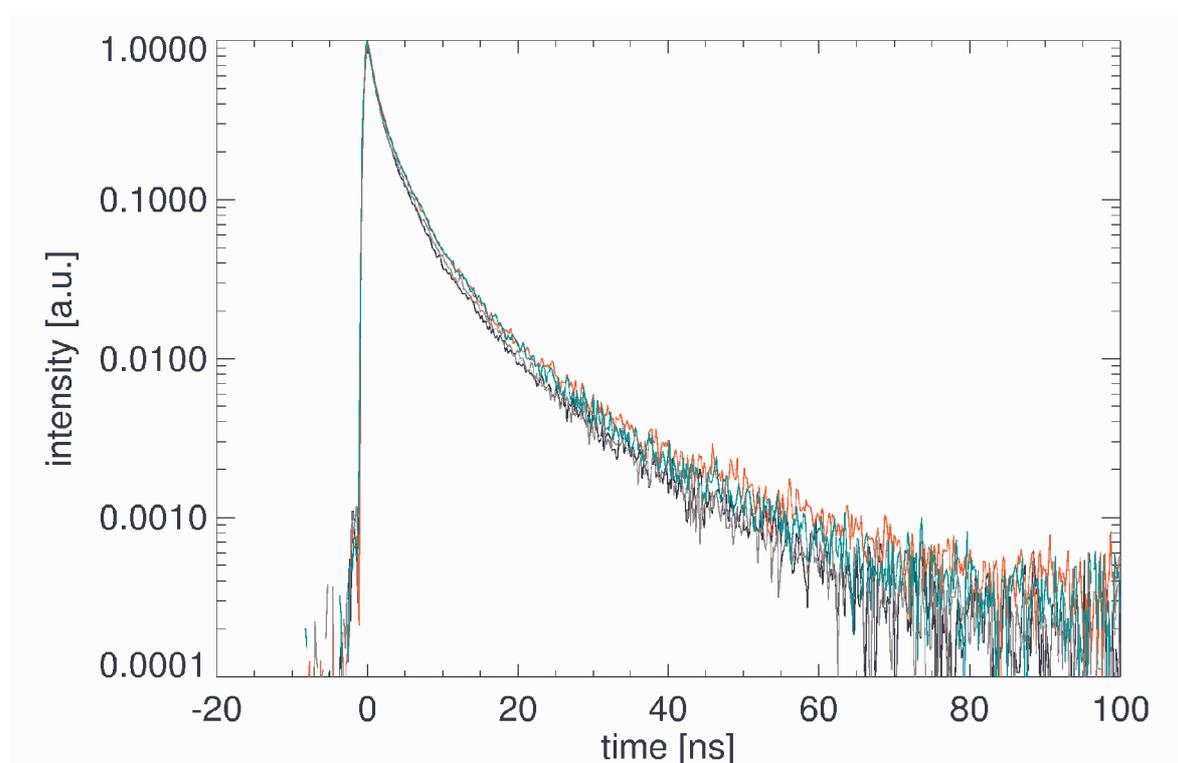


Abbildung 61: Fluoreszenzzerfallskurven einer amorphen (PEI4) und einer flüssigkristallinen (PEI1) Folie bei einer Anregung bei $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm: PEI4, $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm (schwarz); PEI1 $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm (rot); PEI4, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm (grau); PEI1, $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm (grün). Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Mithilfe von Abbildung 62 kann gezeigt werden, dass sich die in den Copoly(ester-imiden) emittierenden Spezies S-1 und S-2 nicht nur im Emissions- sondern auch im Absorptions-Bereich unterscheiden. Da die in Abbildung 62 dargestellten Zerfallskurven (a) und (b) bei $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm keinen Unterschied aufweisen, kann angenommen werden, dass bei $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm nur S-1 angeregt werden kann, da es sonst einen Unterschied in der Verteilung der Zerfallszeiten zwischen der amorphen und der flüssigkristallinen Folie geben würde wie es bei $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm (Kurve c und d) der Fall ist. Da bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm auch die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Kettensegmente absorbieren, kann deren Emission die Zerfallszeitenverteilung bei $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm (Kurve a und b in Abbildung 62) beeinflussen. Dieser Effekt kann aber als gering eingeschätzt werden. In den zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchungen der Substanzgemische wurde nämlich ein sehr starkes Quenching der DMN-Emission durch NCTD festgestellt, das auf die Bildung von nicht strahlend zerfallenden Exciplexen zurückgeführt wurde (Kap. 5.3.4). Diese Art des Quenching wurde bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzuntersuchung von PEI6 in HFIP nicht beobachtet (Kap. 5.3.5), da anzunehmen ist, dass das Lösungsmittel HFIP mit seiner im Vergleich zu Chloroform vielfach höheren Viskosität (Tab. 3) einen Zusammenstoß zwischen dem angeregten Donator und dem Akzeptor innerhalb der Lebensdauer des Donators verhindert oder dass die Steifheit der Polymerkette den für die Exciplex-Bildung erforderlichen intermolekularen Abstand nicht zulässt. Da die intermolekularen Abstände im polymeren Feststoff wesentlich kleiner sind als die in Lösung kann ein sehr starkes Quenchen der Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Kettensegmente bei der Untersuchung der Folien erwartet werden. Diese Annahme wird durch den sehr geringen Unterschied in der Zerfallszeitenverteilung zwischen den Fluoreszenzzerfallskurven

(b) und (c) in Abbildung 62 bestätigt. Bei einer deutlichen Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Kettensegmente, die bei 360 nm (Kurve b) nicht jedoch bei 410 nm (Kurve c) absorbieren, würde ein wesentlich größerer Unterschied zwischen den Zerfallskurven zu erwarten sein.

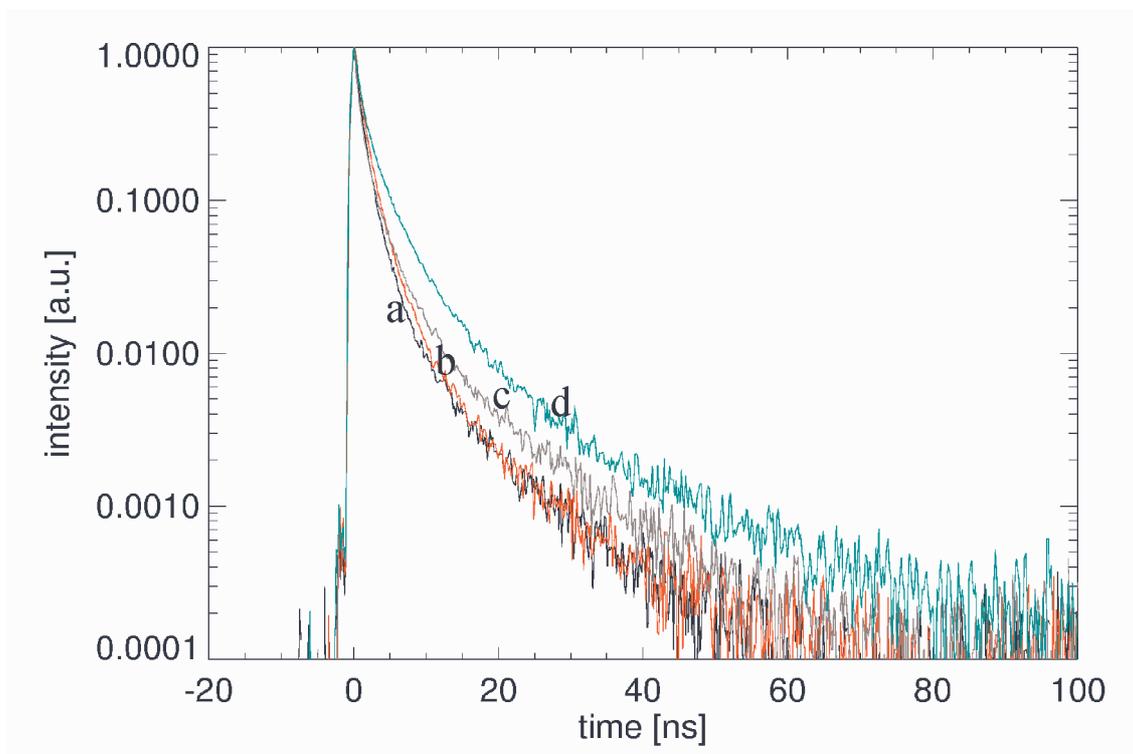


Abbildung 62: Fluoreszenzzerfallskurven einer amorphen (PEI4) und einer flüssigkristallinen (PEI1) Folie: PEI1, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm (a); PEI4, $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm (b); PEI4, $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 460$ nm (c); PEI1, $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 460$ nm (d). Die Kurven sind auf das Maximum der Intensität normiert.

Bei einer Fluoreszenzuntersuchung von Polyimiden bestehend aus Biphenyl-3,3',4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid und *p*-Phenylendiamin wurden in Analogie zu den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren zwei unterschiedliche intermolekulare CT-Spezies festgestellt [2]. Es wurde nach dem Tempern, das eine Erhöhung der lokalen Dichte und eine Parallelisierung der Aromaten in den benachbarten Polymerketten des Polyimides zur Folge hatte, das Auftreten einer Emission einer zweiten intermolekularen CT-Spezies beobachtet, die wie die S-2-Spezies relativ zur ersten emittierenden CT-Spezies, die sowohl vor als auch nach dem Tempern in den Fluoreszenzspektren zu erkennen war, bathochrom verschoben absorbiert und emittiert [2]. Es kann daraus gefolgert werden, dass sowohl in den Polyimiden [3] als auch in den Copoly(ester-imiden) die intermolekularen CT-Übergänge sehr empfindlich gegenüber der lokalen molekularen Ordnung sind, die mit der Anordnung der Ketten in polymeren Feststoffen zusammenhängt. Daher kann eine Fluoreszenzuntersuchung Einblicke in die Polymormorphologie geben und eine Hilfestellung bei der Einschätzung des Grades der Parallelisierung der Polymerketten sein.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Fluoreszenzverhalten von Copoly(ester-imiden) miteinander verglichen, die ähnliche chromophore Gruppen enthalten, sich aber bezüglich der intermolekularen Abstände zwischen den Chromophoren unterscheiden, da sie zum einen in einer flüssigkristallinen (LC) und zum anderen in amorpher Phase vorliegen. Die untersuchten amorphen Copoly(ester-imide) enthalten *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid, Bisphenol-A und unterschiedliche molare Anteile von 2,6-Naphthalindicarboxylat (5%, 10% und 20%). Die LC-Phase entsteht durch den Austausch von Bisphenol-A gegen *tert*-Butylhydrochinon. Aufgrund der Vielzahl der monomeren Einheiten, aus denen die Copoly(ester-imide) bestehen und die jede für sich eine chromophore Gruppe darstellt, wurden zunächst Modellsubstanzen hergestellt, die die unterschiedlichen chromophoren Systeme repräsentierten.

Durch spektroskopische Untersuchungen und theoretische Berechnungen konnten die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen und Charge-Transfer-Übergänge (CT) in Copoly(ester-imiden) und ihren Modellsubstanzen charakterisiert werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Trimellit-Einheit der Moleküle sowohl bei den inter- als auch bei den intramolekularen CT-Komplexen durch ihre, relativ zu allen anderen Strukturelementen des Moleküls, energetisch am tiefsten liegenden LUMO-Orbitale stets als Akzeptor fungiert.

Um das Fluoreszenzverhalten der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe zu charakterisieren, wurden die Modellsubstanzen 2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester (DMN) und 2,6-Naphthalindicarbonsäure-bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenylester] (NBPPP) untersucht. In NBPPP wurde ein strahlungslos zerfallender intramolekularer CT-Zustand (ICT) festgestellt. Die Bildung des ICT-Zustandes findet konkurrierend zur Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit statt. Im ICT-Zustand fungieren die Bisphenol-A-Gruppen als Donator und die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit als Akzeptor. Die Bildung des ICT-Zustandes in NBPPP verursacht verglichen mit DMN eine erhebliche Verkürzung der Lebensdauer des emittierenden Zustandes.

Der niedrigste angeregte Zustand des *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimidbutylesters (NCTD), einer weiteren Modellsubstanz, zeigt ebenfalls einen sehr ausgeprägten ICT-Charakter. Der ICT-Zustand kann im langwelligen Absorptionsbereich direkt angeregt werden oder durch Anregung eines der Molekülsegmente mit anschließender intramolekularer Exciplexbildung entstehen. Der ICT-Zustand zerfällt strahlend und seine Emission erscheint in den Fluoreszenzspektren bei einer indirekten Anregung neben der Emission der lokal angeregten (LE) Trimellitimid-Einheit bathochrom verschoben. Berechnungen nach der ZINDO/S- und der AM1-Methode zeigen, dass die intramolekulare Exciplexbildung durch Veränderung der Molekülkonformation während einer Schwingung begünstigt wird. Die Schwingung bewirkt eine Annäherung der Energien des LE- und des ICT-Zustandes, was ihre Wechselwirkung begünstigt und dadurch eine Elektronenübertragung vom angeregten Donator (4-Carboxyanilin) auf den Akzeptor (Trimellit) oder vom Donator auf den angeregten Akzeptor ermöglicht. Der Prozess der Elektronenübertragung ist innerhalb von Pikosekunden abgeschlossen. Das NCTD-Molekül befindet sich im angeregten Zustand bei kleinen Torsions- und großen Diederwinkeln in seinem energetischen Minimum und weist bei großen Torsions- und kleinen Diederwinkeln kleinere Dipolmomente auf. Damit wird eine Abweichung von der energetisch günstigsten Konformation mit kleiner werdender Polarität des Lösungsmittels wahrscheinlicher, was sich im kleiner werdenden LE/ICT-Intensitätsverhältnis in den Fluoreszenzemissionsspektren widerspiegelt.

Das NCTD-Molekül kann in Lösung Grundzustandsdimere bilden, die verglichen mit den Monomeren durch längere Zerfallszeiten gekennzeichnet sind. Es wird angenommen, dass die in

den Dimeren wechselwirkenden Moleküle antiparallel zueinander angeordnet sind und eine Verteilung ihrer Abstände vorliegt, worauf die Verteilung der beobachteten Zerfallszeiten hindeutet.

In der untersuchten Modellsubstanz *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid-(4-*tert*-butylphenyl)-diester (NCTB) befinden sich zwei chromophore Gruppen mehr als in NCTD. Dadurch können sich in NCTB neben der ICT-Spezies, die der des NCTD-Moleküls analog ist, zwei weitere ICT-Zustände bilden, die beide strahlend zerfallen und in denen die Trimellit-Gruppe ebenfalls als Akzeptor fungiert. Die eine Spezies kann nur direkt angeregt werden und absorbiert und emittiert gegenüber der NCTD-ICT-Spezies hypsochrom verschoben. Sie entsteht durch eine Elektronenübertragung von der *tert*-Butylphenyl-Gruppe, die der Trimellit-Einheit direkt benachbart ist, auf den Akzeptor. Die andere Spezies kann wahrscheinlich nur indirekt angeregt werden und emittiert im gleichen Spektralbereich wie die NCTD-ICT-Spezies. Ihre Emissionsintensität relativ zu der der NCTD-ICT-Spezies steigt mit kleiner werdender Lösungsmittelpolarität. Die der 4-Carboxyanilin direkt benachbarte *tert*-Butylphenyl-Gruppe fungiert in diesem Zustand als Donator. In ihrem Bildungsmechanismus wird, ähnlich wie bei der NCTD-ICT-Spezies, eine Konformationsänderung als Voraussetzung angenommen. Die Tendenz zur Bildung von Grundzustandsdimeren ist bei NCTB noch ausgeprägter als bei NCTD. Die Emission der NCTB-Dimere zeichnet sich, ähnlich wie im Fall der NCTD-Dimere, verglichen mit den Monomeren durch längere Zerfallszeiten und eine breite Zerfallszeitenverteilung aus.

Bei den Untersuchungen der Substanzgemische aus DMN und NCTD wurde eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen festgestellt. Das angeregte DMN-Molekül kann einen nicht strahlend zerfallenden Exciplex mit dem NCTD-Molekül im Grundzustand bilden, was zu einer erheblichen Verkürzung seiner Lebensdauer führt. Bei ausreichend hohen Konzentrationen bilden sich Grundzustandskomplexe aus DMN und NCTD, die strahlend zerfallen. Aufgrund der Verkürzung der Lebensdauer der DMN-Excimere im Substanzgemisch mit NCTD wird ein Quenching ihrer Emission durch NCTD-Moleküle im Grundzustand angenommen.

Die Untersuchungen der verdünnten Lösungen der Copoly(ester-imide) zeigen die Emission einer durch Direktanregung entstandenen CT-Spezies. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um ICT-Komplexe zwischen einer Trimellit- (Akzeptor) und einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- (Donator) Einheit handelt. Die Bildung der ICT-Komplexe wird durch die relative energetische Lage der beteiligten Orbitale der Donator- und Akzeptor-Subsysteme ermöglicht. Das Fluoreszenzverhalten der Copoly(ester-imide) im Feststoff weist wesentliche Unterschiede zu dem in verdünnter Lösung auf. Die Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheiten ist aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen mit Trimellitimid-Kettensegmenten nicht mehr zu erkennen, da die gebildeten Exciplexe nicht strahlend zerfallen. Darüber hinaus konnte die Emission zweier neuer CT-Spezies festgestellt werden, deren Emissionsintensitätsverhältnis sich in den amorphen und den LC-Proben unterscheidet. Es wurde angenommen, dass mindestens eine dieser Spezies auf intermolekulare CT-Komplexe zurückgeführt werden kann.

7 Summary

In this work the fluorescence behaviour of copoly(ester-imides) containing similar chromophoric groups is investigated. These polymers show different intermolecular distances between their chromophors because they exist either in a liquid crystalline (LC) or in an amorphous phase. The investigated amorphous copoly(ester-imides) contain *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide, bisphenol A and different molar amounts of 2,6-naphthalenedicarboxylate (5%, 10% and 20%). The LC-phase is formed by replacement of bisphenol A with *tert*-butylhydroquinone. Due to the multitude of chromophoric groups in the copoly(ester-imides), model substances representing the different chromophoric systems have been synthesised.

The inter- and intramolecular interactions and charge-transfer transitions (CT) in copoly(ester-imides) and their model substances were characterised by spectroscopic investigations and theoretical calculations. It could be shown, that the trimellit unit of the molecules always acts as an acceptor in the inter- as well as in the intramolecular CT complexes due to its LUMO, which lies energetically lowest relative to the orbitals of all other structure units of the molecule.

The model substances dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate (DMN) and bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenyl]-naphthalenedicarboxylate (NBPPP) were investigated in order to characterise the fluorescence behaviour of the 2,6-naphthalenedicarboxylate group. There is an intramolecular CT state (ICT) detectable in the NBPPP molecule which decays radiationless. The formation of the ICT state competes with the emission of the 2,6-naphthalenedicarboxylate unit. In this state the bisphenol A units act as donators and the 2,6-naphthalenedicarboxylate unit as acceptor. The formation of the ICT state in NBPPP causes a considerable shortening of the lifetime of the emitting state relative to the one of DMN.

The lowest excited state of *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide dibutyl ester (NCTD), another model substance, shows a very distinctive ICT character as well. The ICT state can be excited directly at long wavelengths region of absorption or it can be formed by excitation of one of the molecule units followed by intramolecular exciplex formation. The ICT state decays luminous and in the fluorescence spectra its emission appears in the case of indirect excitation shifted bathochromic to the emission of the locally excited (LE) trimellitimide unit. Calculations with the ZINDO/S and the AM1 method show, that the formation of intramolecular exciplexes will be favoured by change of molecule conformation during a molecular vibration. The molecular vibration adjusts the energies of the LE and the ICT state. This will favour the interaction of these states and therefore enable an electron transfer from the excited donator (4-carboxyanilin) to the acceptor (trimellit) or from the donator to the excited acceptor. The electron transfer process is completed within picoseconds. The NCTD molecule in its excited state is in its minimum of potential energy at small torsion and large dihedral angles and shows a smaller dipole moment at large torsion and small dihedral angles. As a result, the deviation of the conformation with minimal potential energy is more probable as the polarity of the solvent decreases, which can be seen in the LE/ICT ratio of intensity in the fluorescence emission spectra.

The NCTD molecule can form ground state stable dimers in solution, which show longer decay times compared to those of the monomer. It was assumed, that the interacting molecules in the dimers have an antiparallel arrangement and that there is a distribution of their distances, which is apparent in the distribution of the observed decay times.

The investigated model substance *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide bis(4-*tert*-butylphenyl) ester (NCTB) contains two chromophoric groups more than NCTD. Therefore, NCTB forms two

more ICT species in addition to the ICT species analogous to the one in NCTD. One ICT species can be excited only directly and it absorbs and emits hypsochromic relative to the NCTD-ICT species. It is formed by electron transfer from the *tert*-butylphenyl group directly neighbored to the trimellit unit of the acceptor. The other ICT species can only be excited indirectly and it emits in a similar spectroscopic region like the NCTD-ICT species. Its emission intensity related to the one of the NCTD-ICT species grows with decreasing solvent polarity. The *tert*-butylphenyl group directly neighbored to 4-carboxyanilin acts as the donator in this ICT species. It is assumed, that in the formation mechanism of this ICT species a change of molecule conformation like in the NCTD-ICT species is required. The tendency to form ground state stable dimers is more intense in NCTB than in NCTD. The emission of the ground state stable dimers of NCTB, like those of the NCTD dimers, shows longer decay times than the monomer, which are widely distributed.

A strong interaction was detected between DMN and NCTD molecules by investigations of mixtures of these substances. The excited DMN molecule can form an exciplex decaying radiationless with an NCTD molecule in its ground state, which results in a considerable reduction of its lifetime. Ground state stable dimers of NCTD and DMN can be formed at sufficient high concentrations and they decay luminous. Quenching of the DMN excimer emission by NCTD molecules in their ground state was assumed due to the reduction of their lifetime observed in a mixture of NCTD and DMN.

The investigations of diluted solutions of copoly(ester-imides) show the emission of a CT species which can be excited directly. It was assumed, that this species is an ICT complex between a trimellit (acceptor) and 2,6-naphthalenedicarboxylate (donator) polymer unit. ICT complexes can be formed due to the relative energetic position of the involved orbitals of the interacting subsystems. The fluorescence behaviour of the copoly(ester-imides) in the solid state differs from the one in diluted solution. In the solid state the emission of the 2,6-naphthalenedicarboxylate group can not be observed due to strong intermolecular interactions with the trimellitamide chain segment and the formed exciplex decays radiationless. In addition, emission of two further CT species with different emission intensity ratios in the amorphous and LC samples could be detected. It was assumed, that at least one of these CT species can be assigned to intermolecular CT complexes.

8 Gefahrstoffanhang

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Cyclohexan Uvasol	F	11	9-16-33
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F ⁺	12-19	9-16-29-33
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	T	20/21-36	45-53
1,4-Dioxan	F;Xn	11-19-36/37-40	16-36/37
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol Uvasol	C	34-37	26-36/37/39-45
Petrolether 60 / 70	F;Xn	11	9-16-29-33
Pyridin	F;Xn	11-20/21/22	26-28.1
Toluol	F;Xn	11-20	16-25-29-33
Trifluoressigsäure	C	20-35	9-26-27-28.1-45
4-Aminobenzoessäure	-	-	22
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A)	Xi	36/37/38-43	24-26-37
1-Butanol	Xn	10-20	16
<i>tert</i> -Butylhydrochinon	Xn	22	-
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Xi	36/37/38	26
Essigsäureanhydrid	C	10-34	26-45
Magnesiumoxid	-	-	22
2,6-Naphthalindicarbonsäure	Xi	36/37/38	26-36
Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester	-	36/37/38	26-36
4-(2-Phenyl-2-propyl)-phenol	-	36/37/38	26-36
Polyethylen-2,6-naphthalat	-	36	26-36
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure, Konz.	C	35	26-30-45
Thionylchlorid	C	14-34-37	26-45
Trimellitsäureanhydrid	Xn	36/37/38-42	22-28.1

Hinweise auf die besonderen Gefahren (R-Sätze)

R 10	Entzündlich
R 11	Leichtentzündlich
R 12	Hochentzündlich
R 14	Reagiert heftig mit Wasser
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 34	Verursacht Verätzungen
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
R 36	Reizt die Augen
R 37	Reizt die Atmungsorgane
R 38	Reizt die Haut
R 40	Irreversibler Schaden möglich

- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R 20/21 Gesundheitsschädlich bei Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22 Staub nicht einatmen
S 23.2 Dampf nicht einatmen
S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 30 Niemals Wasser hinzugießen
S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
S 53 Exposition vermeiden! Vor Gebrauch besondere Anweisung einholen
S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

9 Literaturverzeichnis

- [1] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, "Polyimides: Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, New York 1996
- [2] M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, R. Yokota, *Eur. Polym. J.* **25**(4) (1989), 349
- [3] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001), 259
- [4] J. P. LaFemina, S. A. Kafafi, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 1455
- [5] C. E. Hoyle, E. T. Anzures, P. Subramanian, R. Nagarajan, D. Creed, *Macromolecules* **25** (1992), 6651
- [6] M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, *Polymer* **32** (1991), 3225
- [7] Y. B. Fainshtein, L. A. Igonin, G. A. Lushcheikin, L. N. Yemel'yanova, *Polym. Sci. USSR* **18** (1976), 661
- [8] J. M. Rodriguez-Parada, V. Percec, *Macromolecules* **19** (1986), 55
- [9] T. L. St. Clair, J. R. Pratt, D. M. Stoakley, H. D. Burks, In: C. Feger, M. M. Khojasteh, J. M. MacGrath, *Polyimides: materials, chemistry, and characterization*. Amsterdam: Elsevier, 1989, p.243
- [10] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B*, **31** (1993), 1617
- [11] A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, K. I. Shevket, *Proc. Div. Polym. Mater. Sci. Engng.* **51** (1984), 62
- [12] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, A. Domschke, V. Linzer, *Macromolecules* **26** (1993), 5161
- [13] H. R. Kricheldorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **254** (1994), 87
- [14] H. R. Kricheldorf, R. Pakull, S. Buchner, *Macromolecules* **21** (1988), 1929
- [15] M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VCH 1995
- [16] W. Liptay, *Z. Naturforschung* **20a** (1965), 1441
- [17] K. A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, W. Kühnle, *Pure & Appl. Chem.* **65** (1993), 1745
- [18] E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **61** (1957), 962
- [19] M. van der Anweraer, Z. R. Grabowski, W. Rettig, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 2083
- [20] T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **27** (1959), 7
- [21] U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zahariasse, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 2013
- [22] Th. Förster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969), 333
- [23] E. Döller, Th. Förster, *Z. für Physikal. Chem.* **34** (1962), 132
- [24] J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, *Prog. Roy. Soc.* **A275** (1963), 575

- [25] T. Matsuoka, K. Kosugi, K. Hino, M. Nishiguchi, K. Ohashi, N. Nishi, H. Sekiya, *J. Phys. Chem.* **102** (1998), 7598
- [26] A. Sarkar, S. Chakravorti, *J. Lumin.* **78** (1998), 205
- [27] N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem.* **91** (1979), 597
- [28] R. S. Mulliken, "Molecular Complexes", John Wiley & Sons, New York, 1969
- [29] W. T. Yip, D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 11539
- [30] A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982), 1885
- [31] M. Gordon, W. R. Ware, „The Exciplex“, Academic Press: New York (1975)
- [32] R. Forster, „Organic Charge-Transfer Complexes“, Academic Press: London, New York (1969)
- [33] J. N. Murrell, „The Theory of Charge-Transfer Spectra“, *Quart. Rev.* **15** (1961), 191
- [34] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 4039
- [35] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **281** (1993), 21
- [36] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **3**(7) (1979), 443
- [37] Y. Wang, K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **77** (12) (1982), 6076
- [38] G. Wermuth, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981), 64
- [39] O. S. Wolfbeis, "Fluorescence Spectroscopy – New Methods and Application", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1993
- [40] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 10809
- [41] Otto S. Wolfbeis, Fluorescence Spectroscopy, New Methods and Application, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1993, 31
- [42] P. Valat, V. Wintgens, J. Kossanyi, L. Biczòk, A. Demeter, T. Bèrces, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 946
- [43] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 3902
- [44] M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 8075
- [45] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design* **4** (1990), 1
- [46] W. H. Press, et. al., "Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press (1986), Chapter 10
- [47] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **53** (1979), 21
- [48] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **42** (1976), 223

- [49] B. Tinland, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **11** (1968), 385
- [50] C. Spies, R. Gehrke, *Macromolecules* **30** (1997), 1701
- [51] J. Pospisil, L. Taimr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29** (1964), 381
- [52] B. B. Corson, W. J. Heintzelman, L. H. Schwartzman, H. E. Tiefenthal, R. J. Lokken, J. E. Nickels, G. R. Atwood, F. J. Pavlik, *J. Org. Chem.* **23** (1958), 544
- [53] H. R. Kricheldorf, A. Domschke, G. Schwarz, *Macromolecules* **24** (1991), 1011
- [54] R. Pardey, A. Zhang, P. A. Garbori, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, J. Aducci, J. V. Facinelli, R. W. Lenz, *Macromolecules* **25** (1992), 5060
- [55] H. R. Kricheldorf, C. Bruhn, A. Rusnov, L. Komorova, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993), 279
- [56] M. Hasegawa, Y. Sonobe, Y. Shindo, T. Sugimura, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 10771
- [57] R. S. Diene-Hart, W. W. Wright, *Makromol. Chem.* **143** (1971), 143
- [58] G. Arjavalingham, G. Hougham, J. P. LaFemina, *Polymer* **31** (1990), 840
- [59] E. Wachsaman, C. W. Frank, *Polymer* **29** (1988), 1191
- [60] V. Wintges, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczòk, A. Demeter, T. Bérces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994), 411
- [61] K. L. Mittal, „*Polyimides. Synthesis, Charakterisation and Applications*“, Plenum, New York (1984)
- [62] A. H. Frazer, „*High Temperature Resistant Polymers*“, Interscience, New York (1968)
- [63] J. de Abacho, „Polyimides“ in „*Handbook of Polymer Synthesis*“, Part A, ed. H. R. Kricheldorf, Dekker, New York (1992)
- [64] H. Lumbroso, R. Dabard, *Bull. Soc. chim. France* (1959), 749
- [65] H. H. Perkampus, I. Sandeman, C. J. Timmons, „*UV Atlas organischer Verbindungen*“, Verlag Chemie 1965
- [66] J. D. Coyle, G. L. Newport, A. Harriman, *J. Chem. Soc.*, **PII** (1978), 133
- [67] J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, U. Rychlewska, B. Nordén, A. Holmén, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), 12083
- [68] J. P. LaFemina, G. Arjavalingham, G. Hougham, *J. Chem. Phys.* **90** (1989), 5154
- [69] Y. Tokita, Y. Ino, A. Okamoto, M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, *Kobunshi Ronbunshu (Jpn. J. Polym. Sci. Technol.)* **51** (1994), 245
- [70] C. Shangxian, B. Fenglian, Q. Renyuan, *Sci. Sinica* **25(5)** (1981), 639
- [71] H. B. Klevens, J. R. Platt, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949), 1713

- [72] D. E. Breen, R. A. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968), 1935
- [73] J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, N. S. Hush, H. Oevering, M. Heppner, *Pure & Appl. Chem.* **58** (1986), 1285
- [74] B. Krijen, H. B. Beverloo, J. W. Verhoeven, C. A. Reiss, K. Goubitz, D. Heijdenrijk, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 4433
- [75] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968), 1499
- [76] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971), 1
- [77] M. Goes, X. Y. Lauteslager, J. W. Verhoeven, J. W. Hofstraat, *Eur. J. Org. Chem.* (1998), 2373
- [78] P. Pasma, F. Rob, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982), 5127
- [79] H. Itagaki, K. Horie, I. Mita, M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 3996
- [80] H. Itagaki, K. Horie, I. Mita, *Eur. Polym. J.* **19** (1983), 1201
- [81] T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 237
- [82] M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C* **27** (1989), 263
- [83] H. Hashimoto, M. Hasegawa, K. Horie, T. Yamashita, H. Ushiki, I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B* **31** (1993), 1187
- [84] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **86** (1986), 401
- [85] H. Masuhara, N. Mataga, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981), 312
- [86] C. Spies, R. Gehrke, *Macromolecules* **32** (1999), 8383
- [87] D. Erskine, P. Y. Yu, S. C. Freilich, *J. Polym. Sci., Part C* **26** (1988), 465
- [88] C. Spies, R. Gehrke, *J. Phys. Chem.*, submitted
- [89] C. Spies, R. Gehrke, *J. Lumin.* **82** (1999), 333
- [90] A. S. Jones, T. J. Dickson, B. E. Wilson, *Macromolecules* **32** (1999), 2956
- [91] A. J. Duben, L. Goodman, M. Koyanagi, „Excited States“, ed. E. C. Lim, vol. 1, Academic Press New York (1974), pp. 295-329
- [92] E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 6770
- [93] G. I. Kagan, V. A. Kosobutskii, V. K. Belyakov, O. G. Tarakoanov, *Chem. Heterocycl. Compounds, USSR* **8** (1972), 949
- [94] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Auflage 1994, p.30
- [95] A. Demeter, T. Bèrces, L. Biczòk, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**(18) (1994), 2635

- [96] F. J. Dinan, W. T. Schwartz, R. A. Wolfe, D. S. Hojnicky, T. S. Clair, J. R. Pratt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30** (1992), 111
- [97] P. W. Atkins „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- [98] W. Rettig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **39** (1991), 398
- [99] W. S. Struve, P. M. Rentzepis, J. Jonter, *J. Chem. Phys.* **59** (1973), 5014
- [100] M. Hennecke, J. Fuhrmann, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **5** (1986), 181
- [101] M. Hennecke, A. Kud, K. Kurz, J. Fuhrmann, *Colloid&Polymer Sci.* **265** (1987), 674
- [102] D. J. Hemker, C. W. Frank, J. W. Thomas, *Polymer* **29** (1988), 437
- [103] S. R. Meech, D. V. O'Connor, D. Philips, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2(79)** (1983), 1563
- [104] T. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.* **103** (1983), 46
- [105] R. Schamschule, A. B. J. Parusel, G. Köhler, *Internet J. Chem.* **1** (1998), 5
- [106] W. A. Wassam, J. Lim, E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* **68(2)** (1978), 433
- [107] R. A. Beecroft, R. S. Davison, T. D. Whelan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978), 911
- [108] J. R. Larson, J. W. Petrich, N. C. Yang, *Am. Chem. Soc.* **104** (1982), 5000
- [109] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), 1289

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, N. Probst, H. R. Kricheldorf

Annual Report 1998, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Time-Resolved Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)

H. R. Kricheldorf, A. Lorenc, J. Spickermann, M. Maskos

J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **37** (1999), 3861

Macrocycles 11. Polycondensations of Aliphatic Dicarboxylic Acid Dichlorides with Catechol or Bis-trimethylsilyl Catechol

S. Sasnowski, S. Slomkowski, A. Lorenc, H. R. Kricheldorf

Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem. **140** (1999), 97

Mechanism of dispersion polymerization of L-lactide initiated with 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Annual Report 1999, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Fluorescence Measurements on the Dibutylester of N-(4-carboxyphenyl)-trimellitimide

C. Spies, A. Lorenc, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Annual Report 1999, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Annual Report 2000, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Charge Transfer Behaviour of the Dibutylester of N-(4-carboxyphenyl)-trimellitimide

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Annual Report 2001, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Interchain interactions in copoly(ester-imides)

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Annual Report 2001, Part I, HASYLAB at DESY, Hamburg

Intermolecular charge transfer transitions in 4-*tert*-butylphenyl-diester of N-(4-Carboxyphenyl)-trimellitimide

S. Sosnowski, S. Slomkowski, A. Lorenc, H. R. Kricheldorf

Colloid Polym. Sci. **280** (2002), 107

Mechanism of dispersion polymerization of L-lactide initiated with 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane

Posterpräsentationen

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Users` Meeting am HASYLAB/DESY in Hamburg am 29. Januar 1999

„Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, N. Probst, H. R. Kricheldorf

DPG-Frühjahrstagung

28. Februar – 03. März 1999 in Leipzig

„Fluoreszenzuntersuchungen an Aromatischen Copoly(ester-imiden)“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

9th Intrnational Conference on Unconventional Photoactive Systems UPS'99

31. August – 04. September 1999 in Würzburg

„Fluorescence Measurements on Polymers Containing 2,6-Naphthalenedicarboic Acid“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Users` Meeting am HASYLAB/DESY in Hamburg 28 Januar 2000

„Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Polymerwerkstoffe 2000

24.-27. September 2000 in Halle/Saale

„Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Berliner Polymerentage 2000

08.-11. Oktober 2000 in Berlin

„Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)“

A. Lorenc, C. Spies, R. Gehrke, H. R. Kricheldorf

Users` Meeting am HASYLAB/DESY in Hamburg am 26 Januar 2001

„Fluorescence Measurements on Copoly(ester-imides)“

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Aleksandra Lorenc
Geburtsort: Wrocław (Breslau) / Polen
Geburtsdatum: 13. November 1970
Familienstand: ledig

Schulbildung

1977-1985 Grundsschule in Wałbrzych (Waldenburg) / Polen
1985-1987 Gymnasium in Wałbrzych (Waldenburg) / Polen
1987-1988 Sprachkurs an der Schule Wielandstraße (Realschule) in Hamburg
1988-1992 Gymnasium in Hamburg (Sophie-Barat-Schule)
04. Juni 1992 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Hochschulausbildung

01. Oktober 1992 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
17. Oktober 1994 Diplomvorprüfung
04. Januar 1996 – 30. März 1996 Studienaufenthalt an der University of Newcastle upon Tyne im Rahmen des ERASMUS-Programmes der EU
22. Juli 1998 Mündliche Diplomhauptprüfung
01. Oktober 1997 – 31. Juni 1998 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf
Thema: Neue Erkenntnisse zur makrozyklischen Polymerisation von Lactonen mit 2,2-Di-*n*-butyl-1,3-dioxa-2-stannepan sowie Darstellung und Charakterisierung von zyklischen Oligomeren aus Brenzcatechin und aliphatischen Dicarbonsäuren
22. Juli 1998 Ernennung zur Diplom-Chemikerin
09. November 1998 Beginn der verliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

Berufstätigkeit

01. August 1998 – 31. März 2001 Wissenschaftliche Hilfskraft am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY)

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und dafür nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Des weiteren erkläre ich, dass ich zuvor keine anderen Promotionsversuche unternommen habe.

Aleksandra Lorenc