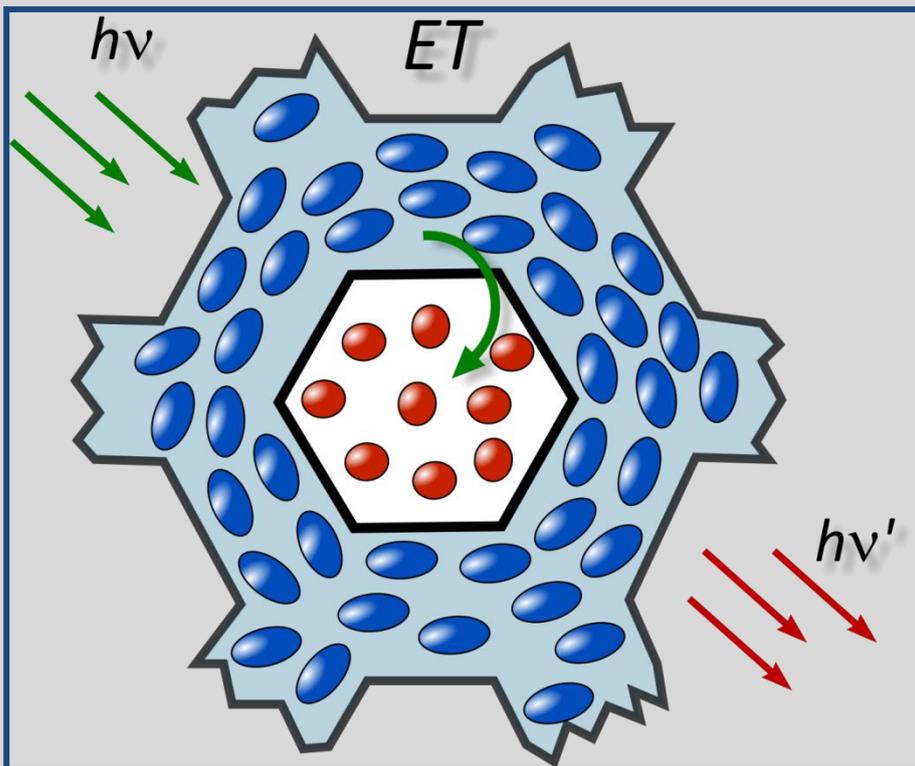


# Periodisch mesoporöse Organosilicas mit Förster-Resonanzenergietransfer- Eigenschaften



Dissertation zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von Dipl.-Chem. Lyubov Grösch

aus Holoskiv (Goloskowo)

Hamburg, 2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2008 und September 2013 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Fröba angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Fröba

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck

Tag der Disputation: 29.11.2013

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit in der Zeit von Oktober 2008 bis Oktober 2013 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg selbständig und ohne fremde Hilfe unter Verwendung der ausschließlich angegebenen Quellen und Hilfsmittel durchgeführt wurde. Die Arbeit wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Hamburg, den 12. Oktober 2013

Lyubov Grösch



|   |            |
|---|------------|
| <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>  | <b>I</b>   |
| <b>Vorwort .....</b>  | <b>III</b> |
| <b>1 Einleitung .....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1 Anregungsenergietransfer in verschiedenen Chromophor-Systemen.....                          | 1          |
| 1.1.1 Grundlegendes zu Fluoreszenz.....   | 1          |
| 1.1.2 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) .....  | 7          |
| 1.1.3 Fluorophore für Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)-Messungen .....                    | 19         |
| 1.1.4 Molekulares Excitonen-Modell und Energietransfer in molekularen Aggregaten.....           | 20         |
| 1.2 Mesoporöse Silicamaterialien .....  | 30         |
| 1.3 Mesoporöse Organosilicas .....  | 34         |
| 1.3.1 Darstellung Organosilicas durch Pflropfung.....   | 34         |
| 1.3.2 Darstellung Organosilicas durch Cokondensation.....                                       | 35         |
| 1.3.3 Darstellung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs) .....                             | 36         |
| 1.3.3.1 Darstellung von PMOs mit ionischen Tensiden.....  | 37         |
| 1.3.3.2 Darstellung von PMOs mit nichtionischen Tensiden.....                                   | 39         |
| 1.3.3.3 Darstellung von PMOs aus Allylorganosilan-Präcursoren .....                             | 41         |
| 1.4 PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden .....  | 43         |
| 1.5 Fluoreszente mesostrukturierte Organosilica-Materialien .....                               | 47         |
| 1.5.1 Fluorophor-beladene reine Silica-Materialien .....  | 48         |
| 1.5.2 Durch Cokondensation dargestellte Organosilica-Materialien mit Fluorophor im Gerüst ..... | 49         |
| 1.5.3 Fluorophor-verbrückte PMO-Materialien .....   | 50         |
| 1.6 Mesoporöse Organosilica-Materialien mit FRET-Eigenschaften.....                             | 56         |
| 1.7 FRET in den Micellen der Tenside .....  | 64         |
| 1.8 Vorteile von mesoporösen Organosilica-Materialien mit Fluorophoren.....                     | 65         |
| <b>2 Motivation und Aufgabenstellung .....</b>  | <b>67</b>  |
| <b>3 Methoden zur Charakterisierung .....</b>   | <b>71</b>  |
| 3.1 Fluoreszenz-Spektroskopie.....  | 71         |
| 3.2 UV/Vis-Spektroskopie.....   | 74         |
| 3.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....                                      | 75         |
| 3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD).....   | 81         |
| 3.5 Stickstoff-Physisorption.....   | 82         |
| 3.6 Thermische Analyse.....   | 86         |
| <b>4 Resultate und Diskussion .....</b>   | <b>89</b>  |
| 4.1 Wirkstoff: Biphenyl-verbrücktes PMO .....   | 89         |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.1.1   | Röntgenpulverdiffraktometrie .....  | 89  |
| 4.1.2   | Stickstoff-Physisorption.....   | 90  |
| 4.1.3   | Thermoanalyse .....   | 91  |
| 4.1.4   | Festkörper-NMR-Spektroskopie.....   | 92  |
| 4.1.5   | Fluoreszenzeigenschaften .....  | 94  |
| 4.2     | Farbstoffe .....  | 95  |
| 4.2.1   | Aminoacridon (1).....   | 95  |
| 4.2.2   | Diethylaminocumarin (2).....  | 97  |
| 4.2.3   | Dibenzothiacarbocyanin (3) .....  | 98  |
| 4.2.4   | Indodicarbocyanin (4).....  | 100 |
| 4.2.5   | Sulforhodamin G (5) .....   | 101 |
| 4.3     | Mesoporöse Hybridmaterialien mit Donator in den Porenwänden und Akzeptoren in den Poren .....   | 103 |
| 4.3.1   | Zwei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Aminoacridon (1) als Akzeptor .....   | 105 |
| 4.3.2   | Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Aminoacridon (1) und Dibenzothiacarbocyanin (3) als Akzeptoren.....              | 122 |
| 4.3.2.1 | Aminoacridon (1)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System .....  | 123 |
| 4.3.2.2 | Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System.....   | 125 |
| 4.3.2.3 | Biphenyl-PMO/Aminoacridon (1)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System.....  | 127 |
| 4.3.3   | Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Aminoacridon (1) und Indodicarbocyanin (4) als Akzeptoren.....                   | 143 |
| 4.3.3.1 | Aminoacridon (1)/Indodicarbocyanin (4)-System .....   | 144 |
| 4.3.3.2 | Biphenyl-PMO/Indodicarbocyanin (4)-System.....  | 147 |
| 4.3.3.3 | Biphenyl-PMO/Aminoacridon (1)/Indodicarbocyanin (4)-System .....  | 148 |
| 4.3.4   | Zwei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Diethylaminocumarin als Akzeptor .....  | 161 |
| 4.3.5   | Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Diethylaminocumarin (2) sowie Dibenzothiacarbocyanin (3) als Akzeptoren ..... | 172 |
| 4.3.5.1 | Diethylaminocumarin (2)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System.....  | 173 |
| 4.3.5.2 | Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin (2)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System.....   | 174 |
| 4.3.6   | Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G als Akzeptoren.....                      | 185 |
| 4.3.6.1 | Diethylaminocumarin (2)/Sulforhodamin G (5)-System .....  | 186 |
| 4.3.6.2 | Biphenyl-PMO/Sulforhodamin G (5)-System .....   | 189 |
| 4.3.6.3 | Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin (2)/Sulforhodamin G (5)-System.....  | 190 |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.4      | Charakterisierung der mit Farbstoffen beladenen Biphenyl PMO- und MCM-41-Materialien mit anderen Methoden .....   | 203        |
| 4.4.1    | Thermoanalyse .....   | 203        |
| 4.4.2    | Stickstoff-Physisorption.....   | 206        |
| 4.5      | Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial .....  | 208        |
| 4.5.1    | Synthese des Präkursors (6a $\alpha$ ,6b $\beta$ ,12b $\beta$ ,12c $\alpha$ )-6a,6b,12b,12c-Tetrahydro-2,11-bis(triethoxysilyl)-dibenzo[ <i>b,b'</i> ]cyclobuta[1,4- <i>d</i> ;2,3- <i>d'</i> ]bispyran-6,7-dione ..... | 208        |
| 4.5.2    | Synthese und Charakterisierung des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials .  | 208        |
| 4.5.3    | Fluoreszenz-Eigenschaften der Cumarin-Dimer-verbrückten Materialien .....   | 212        |
| 4.6      | Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterialien .....  | 213        |
| 4.6.1    | Synthese und Charakterisierung der Hybridmaterialien.....   | 213        |
| 4.6.2    | Fluoreszenz-Eigenschaften der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Materialien .....   | 220        |
| 4.7      | PMO-Materialien mit Donator und Akzeptor in den Porenwänden .....   | 221        |
| 4.7.1    | Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial als Zwei-Chromophor-System ....   | 222        |
| 4.7.1.1  | Synthese und Charakterisierung von Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.....  | 222        |
| 4.7.1.2  | Fluoreszenz- und Energietransfereigenschaften der dargestellten Biphenyl/Cumarin-Dimer- verbrückten Hybridmaterialien .....   | 232        |
| 4.7.2    | Spaltung des Vierringes der Cumarin-Dimer-Brücken .....   | 236        |
| 4.7.2.1  | Spaltung des Vierringes im Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial ...   | 236        |
| 4.7.2.2  | Spaltung des Vierringes in Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien. ....   | 242        |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>   | <b>246</b> |
| 5.1      | Methoden und Geräte.....  | 246        |
| 5.1.1    | Fluoreszenz-Spektroskopie.....  | 246        |
| 5.1.2    | UV/Vis-Spektroskopie.....   | 246        |
| 5.1.3    | NMR-Spektroskopie.....  | 246        |
| 5.1.4    | Röntgenpulverdiffraktometrie .....  | 247        |
| 5.1.5    | Stickstoff-Physisorption.....   | 247        |
| 5.1.6    | Thermische Analyse.....   | 247        |
| 5.1.7    | Infrarot-(IR)-Schwingungsspektroskopie.....   | 248        |
| 5.1.8    | Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....   | 248        |
| 5.1.9    | Einkristallröntgenstrukturanalyse .....   | 248        |
| 5.1.10   | Elementanalyse .....  | 248        |
| 5.1.11   | MS-Analyse.....   | 248        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.2      | Darstellung der Präkursoren .....  | 249        |
| 5.2.1    | Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl .....  | 249        |
| 5.2.2    | Synthese des Cumarin-Dimer-verbrückten Präkursors .....  | 252        |
| 5.2.2.1  | Synthese von 6-Brom-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-on .....  | 252        |
| 5.2.2.2  | Synthese von (6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ )-2,11-Dibromo-6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ -<br>tetrahydrodibenzo[ <i>b,b'</i> ]cyclobuta[1,4- <i>d</i> ;2,3- <i>d'</i> ]bispyran-6,7-dione .....              | 256        |
| 5.2.2.3  | Synthese von (6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ )-6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ -Tetrahydro-<br>2,11-bis(triethoxysilyl)-dibenzo[ <i>b,b'</i> ]cyclobuta[1,4- <i>d</i> ;2,3- <i>d'</i> ]bispyran-6,7-dione ..... | 262        |
| 5.3      | Darstellung der Organosilica-Hybridmaterialien.....  | 266        |
| 5.3.1    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Biphenyl-verbrückten PMOs .....  | 266        |
| 5.3.2    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des MCM-41-Silica-Materials.....   | 267        |
| 5.3.3    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Cumarin-Dimer-verbrückten<br>Hybridmaterials .....   | 267        |
| 5.3.4    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ethan- und Ethan/Cumarin-Dimer-<br>verbrückten Hybridmaterialien .....   | 267        |
| 5.3.5    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten<br>Hybridmaterials .....  | 268        |
| 5.4      | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung des Biphenyl-verbrückten PMOs mit Farbstoffen<br>.....   | 268        |
| 5.5      | Bestrahlungen der Cumarin-Dimer-haltigen Hybridmaterialien mit UV-Licht.....   | 270        |
| 5.5.1    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestrahlung der Hybridmaterialien als Feststoff....   | 270        |
| 5.5.2    | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestrahlung in Suspension .....   | 270        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>   | <b>271</b> |
| <b>7</b> | <b>Summary .....</b>   | <b>279</b> |
| <b>8</b> | <b>Ausblick.....</b>   | <b>287</b> |
| <b>9</b> | <b>Anhang.....</b>   | <b>291</b> |
|          | Verzeichnis der eingesetzten Farbstoffe.....   | 291        |
|          | Verzeichnis der dargestellten Moleküle.....  | 292        |
|          | Chemikalienverzeichnis .....   | 292        |

**Abkürzungsverzeichnis**

|            |   |
|------------|---|
| BET        | Brunauer-Emmett-Teller-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche       |
| BJH        | Barett-Joyner-Halenda-Methode zur Porengrößen-Bestimmung                        |
| BODIPY     | <b>Borondipyrromethen</b>   |
| CMC        | Kritische Micellenkonzentration   |
| CP         | <i>Cross Polarisation</i> -Technik im Festkörper-NMR                            |
| CPC        | Hexadecylpyridiniumchlorid  |
| CTAB       | Hexadecyltrimethylammoniumbromid  |
| CTAC       | Hexadecyltrimethylammoniumchlorid   |
| DEPT-NMR   | <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> -Technik bei NMR     |
| DFT        | Dichte-Funktional-Theorie-Methode zur Bestimmung der Porengröße                 |
| DMF        | Dimethylformamid  |
| DMSO       | Dimethylsulfoxid  |
| DTA        | Differenz-Thermoanalyse   |
| DTG        | Differentielle Thermogravimetrie  |
| EI-MS      | Elektronenstoß-Ionisation-Massenspektrometrie                                   |
| ESI-MS     | Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie                                     |
| FRET       | Förster-Resonanzenergietransfer   |
| FT-IR      | Fourier-Transformation-IR   |
| HMBC       | <i>Heteronuclear-Multiple-Bond-Correlation</i> (Multidimensionale NMR-Spektren) |
| Si-HMBC    | HMBC-Spektrum mit Korrelation Si- und H-Atome                                   |
| HOMO       | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>                                       |
| IC         | <i>Internal Conversion</i>  |
| IR         | Infrarot-Spektroskopie  |
| ISC        | <i>Intersystem Crossing</i>   |
| IUPAC      | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>                        |
| KMR-Stoffe | krebserzeugende, mutagene und reproduktionstoxische Stoffe                      |
| LED        | lichtemittierende Dioden  |
| LUMO       | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>                                      |
| MAS        | <i>Magic Angle Spinning</i> -Technik bei Festkörper-NMR                         |
| MCM        | <i>Mobil Composition of Matter</i>  |

|                   |  |
|-------------------|--|
| MOF               | <i>Metal-Organic Framework</i> (metallorganische Gerüstverbindung)   |
| NMR               | Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )  |
| OTAB              | Octadecyltrimethylammoniumbromid   |
| OTAC              | Octadecyltrimethylammoniumchlorid  |
| P123 <sup>®</sup> | Pluronic 123 <sup>®</sup> Triblockcopolymer-Tensid (EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> mit EO für Ethylenoxid und PO für Propylenoxid) |
| PMO               | periodisch mesoporöse Organosilica   |
| PMT               | <i>Photomultiplier Tube</i> (Sekundärelektronen-Vervielfacher-Röhre)   |
| P-XRD             | <i>Powder X-Ray-Diffractometry</i> (Röntgenpulverdiffraktometrie)  |
| REM               | Rasterelektronenmikroskop  |
| SDA               | <i>Structure Directing Agent</i>   |
| TEOS              | Tetraethylorthosilicat   |
| TG                | Thermogravimetrie  |
| THF               | Tetrahydrofuran  |
| TMS               | Tetramethylsilan   |
| UV/Vis            | <i>Ultraviolet/Visible</i> (Ultraviolett-/sichtbare Strahlung)   |

## Vorwort

Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) in komplexen Anordnungen von Molekülen war in den letzten Jahren Gegenstand mehrerer Studien.<sup>[1,2,3,4,5,6,7]</sup> Eines der wichtigsten Beispiele, bei dem FRET eine Schlüsselrolle spielt, ist das Sammeln von Lichtenergie und der Anregungsenergietransfer in verschiedenen Photosystemen höherer Pflanzen, Algen und zur Photosynthese fähiger Bakterien. Die Lichtenergie kann als eine Alternative zu fossilen Energiequellen genutzt werden, die in den letzten Jahren immer knapper werden.

Die Antennen-Komplexe der Photosysteme dienen dazu, die Effizienz der Lichtabsorption durch Assoziation mehrerer Pigmente, meistens innerhalb eines Proteins, zu erhöhen. Die Pigmente absorbieren dabei in verschiedenen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums und können die Energie, die so gesammelt wird, gemeinsam auf ein Zentrum lenken. Durch Inkorporation einer großen Menge der absorbierenden Pigmente in eine Proteineinheit wird die Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie bei der Photosynthese erheblich erhöht.<sup>[1]</sup> Wie in der Abbildung 1 dargestellt, besitzen die Antennen-Komplexe verschiedener Organismen unterschiedliche Proteinstrukturen und unterschiedliche absorbierende Pigmente, deren Zahl und räumliche Anordnung stark variieren. Die unterschiedliche Anordnung der Bauelemente in den Antennen-Komplexen auf der Nanometerskala verursacht Änderungen im Absorptionsbereich und im Energietransfer.<sup>[1]</sup>

Die meisten kommerziell erhältlichen optoelektronischen Materialien (z. B. lichtemittierende Dioden (LED), Solarzellen und Feldeffekt-Transistoren (FET)) basieren auf anorganischen Halbleiter.<sup>[8]</sup> Biomimetik-Materialien, die die lichtsammelnden Eigenschaften und die Möglichkeit des Energietransfers höherer Pflanzen nachstellen, können in Zukunft Anwendung in der Optoelektronik finden. Erste Ansätze dazu liefern neue fortgeschrittene

---

<sup>1</sup> E. Collini, C. Curutchet, T. Mirkovic, G.D. Scholes, *Electronic Energy Transfer in Photosynthetic Antenna Systems in Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems* Edited by I. Burghardt, V. May, D.A. Micha, E.R. Bittner, Springer, Berlin, **2009**.

<sup>2</sup> G.D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57-58.

<sup>3</sup> Y.-C. Cheng, G.R. Fleming, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 241-262.

<sup>4</sup> I. McConnell, G. Li, G.W. Brudvig, *Chemistry & Biology* **2010**, *17*, 434.

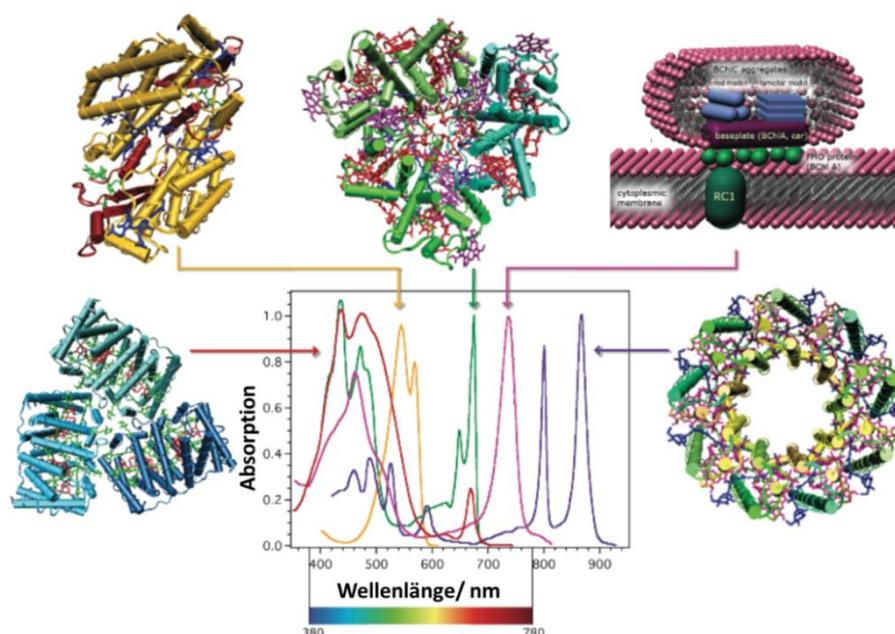
<sup>5</sup> G.R. Fleming, G.S. Schlau-Cohen, K. Amarnath, J. Zaks, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 27.

<sup>6</sup> G.D. Scholes, T. Mirkovic, D.B. Turner, F. Fassioli, A. Buchleitner, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9374-9393.

<sup>7</sup> D.I.G. Bennett, K. Amarnath, G.R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9164-9173.

<sup>8</sup> V.M. Agranovich, Y.N. Gartstein, M. Litinskaya, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5179-5214.

photoaktive Materialien wie organische Polymere,<sup>[9,10]</sup> Dendrimere<sup>[11,12,13]</sup>, Clays<sup>[14,15,16]</sup> und organisch-anorganische nanostrukturierte Halbleiter-Komponenten<sup>[8]</sup>.



**Abbildung 1:** Molekulare Struktur und Absorptionsspektren derlichtsammelnden Systeme höherer Pflanzen, Algen und zur Photosynthese fähigen Bakterien.<sup>[1]</sup>

Das besondere Interesse gilt dabei den porösen Materialien wie z.B. mesoporöse Silicamaterialien,<sup>[17,18]</sup> periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs),<sup>[19,20,21]</sup> metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)<sup>[22,23,24]</sup> und Zeolithen<sup>[25,26,27,28]</sup>.

<sup>9</sup> F.J.M. Hoeben, L.M. Herz, C. Daniel, P. Jonkheijm, A.P.H.J. Schenning, C. Silva, S.C.J. Meskers, D. Beljonne, R.T. Phillips, R.H. Friend, E.W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1976.

<sup>10</sup> F.J.M. Hoeben, P. Jonkheijm, E.W. Meijer, A.P.H.J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.

<sup>11</sup> A.P.H.J. Schenning, E. Peeters, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4489-4495.

<sup>12</sup> F. Köhn, J. Hofkens, U.M. Wiesler, M. Cotlet, M. van der Auweraer, K. Müllen, F.C. De Schryver, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4126-4133.

<sup>13</sup> I. Shiyonovskaya, K. Singer, V. Percec, T.K. Bera, Y. Miura, M. Glodde, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035204/1-035204/7.

<sup>14</sup> K.V. , K.K.R. Datta, M. Eswaramoorthy, S.J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1179-1184.

<sup>15</sup> Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14280-14286.

<sup>16</sup> K.V. Rao, K.K.R. Datta, M. Eswaramoorthy, S.J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2184-2194

<sup>17</sup> P.N. Minoofar, B.S. Dunn, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2656-2665.

<sup>18</sup> N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4798-4801.

<sup>19</sup> H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554-4559.

<sup>20</sup> S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K.-ichi Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 4042-4046.

<sup>21</sup> N. Mizoshita, K. Yamanaka, S. Hiroto, H. Shinokubo, T. Tani, S. Inagaki, *Langmuir* **2012**, *28*, 3987-3994.

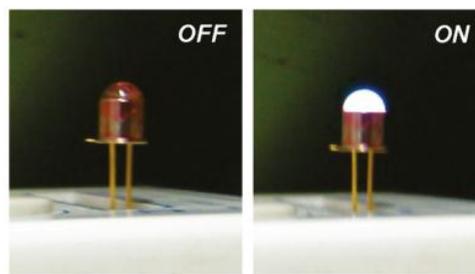
<sup>22</sup> X. Zhang, M.A. Ballem, M. Ahrén, A. Suska, P. Bergman, K. Uvdal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10391-10397.

<sup>23</sup> X. Zhang, M.A. Ballem, Z.-J. Hu, P. Bergman, K. Uvdal, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5847-5851.

<sup>24</sup> C.Y. Lee, O.K. Farha, B.J. Hong, A. a Sarjeant, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15858-15861.

<sup>25</sup> G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3860-3888.

In dieser Arbeit geht es um PMOs mit solchen Eigenschaften. Diese Materialien besitzen mehrere Vorteile, die sie besonders attraktiv für die Anwendung in der Optoelektronik machen. Der Vorteil ist eine hohe mechanische, thermische und Photo-Stabilität, die durch das Silica-Gerüst gewährleistet wird. Bei diesen Materialien wird durch die räumliche Trennung, der als Donatoren dienenden organischen Brücken in der Porenwand und der als Akzeptoren dienenden Fluorophore in den Poren, ein der Natur ähnliches Ergebnis erreicht. Besonders die PMO-Materialien mit kristallähnlicher Anordnung der Porenwände verdienen Aufmerksamkeit, weil aufgrund der sehr dichten Packung der organischen Brücken die Effizienz der Lichtabsorption erhöht wird. Ein mit Rhodamin 6G beladener PMO-Film wurde z. B. zur Darstellung einer weißlichtemittierenden LED eingesetzt (Abbildung 2).<sup>[29]</sup>



**Abbildung 2:** Weißlichtemittierende LED aus einem mit Rhodamin 6G beladenen PMO-Film.<sup>[29]</sup>

---

<sup>26</sup> A. Devaux, G. Calzaferri, *International Journal of Photoenergy* **2009**, 2009, 1-9.

<sup>27</sup> G. Calzaferri, *Top. Catal.* **2010**, 53, 130-140.

<sup>28</sup> S. Ramachandra, Z.D. Popović, K.C. Schuermann, F. Cucinotta, G. Calzaferri, L. De Cola, *Small* **2011**, 7, 1488-1494.

<sup>29</sup> N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2548-2554.

# 1 Einleitung

## 1.1 Anregungsenergietransfer in verschiedenen Chromophor-Systemen

### 1.1.1 Grundlegendes zu Fluoreszenz

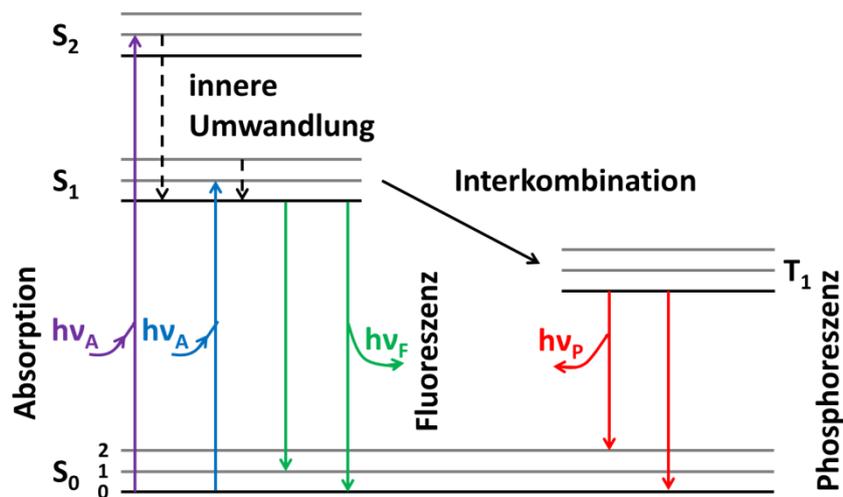
Als Grundchromophor bei den organischen Verbindungen dient ein konjugiertes  $\pi$ -System.<sup>[30]</sup> Der erlaubte und damit der intensivere Elektronenübergang ist der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, wobei durch Verlängerung des  $\pi$ -Systems der Abstand zwischen dem Grund- und angeregten Zustand verringert wird. Die Absorptions- und Emissionsbanden werden dabei zu größeren Wellenlängen verschoben. Beim Einfügen auxochromer Substituenten (Elektronendonatoren: -OR, -NR<sub>2</sub>, -SH) erfolgt ebenfalls die Rotverschiebung der Absorptionsbande (bathochromer Effekt). Dabei wird auch die Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten (hyperchromer Effekt) beobachtet. Beim Einfügen antiauxochromer Substituenten (Elektronenakzeptoren: -NO<sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, -CN) werden die obengenannten Effekte verstärkt. Wenn die Moleküle sehr voluminös sind, kann durch Verdrillung die Konjugation unterbrochen werden, wobei die Verschiebung der Absorptionsbande in den kurzwelligen Bereich erfolgt (hypsochromer Effekt) und die Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten beobachtet wird (hypochromer Effekt).<sup>[30]</sup>

Die Übergänge zwischen elektronischen Grund- und angeregten Zuständen eines Moleküls und die Prozesse, die dabei stattfinden, können anschaulich mit Jablonski-Diagrammen dargestellt werden (Abbildung 3). Jeder elektronische Zustand (Grund- und angeregte Zustände) hat bestimmte Grund- und angeregte Schwingungszustände. Die elektronischen Übergänge erfolgen so schnell (etwa  $10^{-15}$  s), dass laut dem Franck-Condon-Prinzip die Kerne keine Zeit haben, ihre Lage zu verändern, so dass diese Übergänge als vertikal bezeichnet werden. Die elektronischen Übergänge finden meistens vom Schwingungsgrundzustand des entsprechenden elektronischen Zustandes statt. Bei der Anregung eines Moleküls vom elektronischen Grundzustand erfolgt der Übergang meistens in einen angeregten Schwingungszustand eines angeregten elektronischen Zustandes. Danach, innerhalb von etwa  $10^{-12}$  s, geht das Molekül in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes über, wobei die Energiedifferenz durch Abgabe von thermischer Energie ausgeglichen wird (innere Umwandlung). Von diesem Zustand aus erfolgt die

---

<sup>30</sup> D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

Fluoreszenz, wobei die Abgabe der Anregungsenergie durch Emission eines Photons stattfindet und das Molekül in die verschiedenen, meistens angeregte, Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes übergeht (dies ist die Ursache der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums). Die Tatsache, dass die Emission nur vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes stattfindet, hat zur Folge, dass meistens sowohl das Emissionsspektrum als auch die Quantenausbeute unabhängig von der Anregungswellenlänge sind (Kasha-Regel).<sup>[31]</sup>



**Abbildung 3:** Jablonski-Diagramm mit den dargestellten Übergängen zwischen elektronischen Grund- und angeregten Zuständen eines Moleküls und die Prozesse, die dabei stattfinden (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[31]</sup>

Es gibt zwei Ursachen, die das Fluoreszenzspektrum als Spiegelbild des Absorptionsspektrums erscheinen lassen. Das sind, erstens, die gleichen Abstände zwischen den Schwingungszuständen in den elektronischen Grund- und angeregten Zuständen, und, zweitens, die gleiche Wahrscheinlichkeit des Übergangs, z.B. die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes in den ersten angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes bei der Absorption und die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes in den ersten angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes bei der Emission. Dies bezieht sich allerdings nur auf die Übergänge zum ersten angeregten elektronischen Zustand. Nach der Anregung in den zweiten angeregten elektronischen Zustand erfolgt Relaxation des Moleküls in den ersten angeregten elektronischen Zustand, wobei die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen durch

<sup>31</sup> J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 2006.

Abgabe der thermischen Energie ausgeglichen wird. Erst dann erfolgt die Emission. Das Emissionsspektrum kann aber seine Struktur als Spiegelbild des Absorptionsspektrums verlieren, wenn das Molekül bei der Anregung ionisiert wird, was der Fall bei Farbstoffen mit aciden Protonen sein kann, oder wenn das Molekül im angeregten Zustand ein Exciplex („*excited complex*“, Charge-Transfer-Komplex mit einem anderen Molekül) oder Excimer („*excited dimer*“, Dimer des angeregten Moleküls) bilden kann.<sup>[31]</sup>

Der schnelle Übergang zum Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes nach der Absorption, der Übergang zu den angeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes bei der Emission, die Komplexbildungen und mögliche Reaktionen im angeregten Zustand sowie Lösungsmittelleffekte verursachen, dass die Wellenlänge des emittierten Lichtes größer verglichen mit der Absorptionswellenlänge ist (Stokes-Verschiebung).<sup>[31]</sup>

Die Lebenszeit des angeregten Zustandes  $\tau$  ist die mittlere Zeit, die das Molekül im angeregten Zustand vor der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand verbringt.<sup>[31]</sup>

Die mittlere Lebensdauer kann aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten für den Abstrahlungsprozess und die strahlungslosen Löschprozesse bestimmt werden:<sup>[32]</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + L \quad (1)$$

Dabei ist  $L$  die Zahl der Löschprozesse pro Zeiteinheit und  $\tau_s$  die natürliche oder die intrinsische Lebenszeit ohne strahlungslose Übergänge.

Wenn man die intrinsische Lebenszeit folgendermaßen beschreibt:<sup>[31]</sup>

$$\tau_s = \frac{1}{\Gamma} \quad (2)$$

wo  $\Gamma$  die Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Übergangs ist, kann diese in einen Zusammenhang mit der Quantenausbeute gebracht werden.

Die Quantenausbeute ist die Zahl der emittierten Photonen relativ zu der Zahl der absorbierten Photonen. Diese kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:<sup>[31]</sup>

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (3)$$

---

<sup>32</sup> Th. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, *6*, 55-75.

wo  $k_{nr}$  die Geschwindigkeitskonstante des nichtstrahlenden Übergangs in den elektronischen Grundzustand ist.

Die Zeit, in der Absorption erfolgt (in etwa  $10^{-15}$  s), ist viel kürzer als die mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes (beträgt etwa  $10^{-8}$  s). Die Absorptionsspektren liefern deshalb keine Information über die Veränderungen in der Umgebung des Moleküls z.B. bei der Diffusion, sondern nur über die momentane Umgebung. Während seiner relativ langen Lebenszeit im angeregten Zustand hat das Fluorophor dagegen die Möglichkeit zur Wechselwirkung mit anderen Molekülen im Lösungsmittel und „erfährt“ die Veränderungen in der Umgebung. In dieser Zeit kann auch eine Lösungsmittelrelaxation erfolgen, wenn z. B. das Dipolmoment eines Fluorophors im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist (polare Moleküle) und das umgebende Lösungsmittel polar ist. Die Energie des angeregten Zustandes wird dabei abgesenkt, wodurch ein Beitrag zur Stokes-Verschiebung geleistet wird.<sup>[31]</sup>

Bei niedrigen Konzentrationen eines Fluorophors liegt eine lineare Abhängigkeit der Emissionsintensität von seiner Konzentration vor. Wenn die Konzentration einen Wert erreicht, bei dem die Absorbanz (der dekadische Logarithmus des Verhältnisses vom Strahlungsfluss der einfallenden Strahlung zum Strahlungsfluss der transmittierten Strahlung<sup>[30]</sup>) größer als 0.05 ist, geht die Linearität der Abhängigkeit verloren. Die Emissionsintensität liegt dann unterhalb der Werte, die man durch Extrapolation des linearen Plots erhalten würde (Konzentrations-*Quenching*), so dass die Auftragung der Emissionsintensität gegen die Konzentration des Fluorophors ein Maximum aufweisen kann. Die Absorption, bei der die Energie des einfallenden Lichtes aufgenommen wird, wird als primäre bezeichnet. Für den Abfall der Emissionsintensität kann auch die sekundäre Absorption verantwortlich sein, wobei die emittierte Strahlung durch das Fluorophor reabsorbiert wird. Die Reabsorption findet bei der hohen Konzentration des Fluorophors nur dann statt, wenn die Emissions- und Absorptionsbande des Fluorophors überlappen.<sup>[33]</sup>

Zu den weiteren Arten des *Quenchings* gehören das *Quenching* durch Kollisionen und das statische *Quenching*. Das statische *Quenching* tritt auf, wenn das Fluorophor im Grundzustand einen nicht-fluoreszierenden Komplex mit einem *Quencher* (*dark complex*) bildet.<sup>[31]</sup>

---

<sup>33</sup> D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Molecular Luminescence Spectrometry in Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, Belmont, 2007.

Wenn ein Fluorophor-Molekül im angeregten Zustand mit einem anderen Molekül (*Quencher*) in der Lösung zusammenstößt, erfolgt der Übergang in den elektronischen Grundzustand, wobei das Molekül chemisch nicht verändert wird. Die Anregungsenergie wird dabei auf das als *Quencher* fungierende Molekül (z.B. Sauerstoff, schwere Atome wie Jod und Brom, halogenierte Moleküle) übertragen. Die Voraussetzung dafür ist, dass der elektronisch angeregte Zustand des *Quenchers* etwas niedriger als der angeregte Zustand des Fluorophors liegt. Die Intensitätsabnahme bei dem *Quenching* durch Kollision wird durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben:<sup>[31]</sup>

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (4)$$

In der Gleichung sind:

$F_0$  die Emissionsintensität in Abwesenheit eines *Quenchers*;  $F$  die Emissionsintensität bei verschiedenen Konzentrationen eines *Quenchers*;  $K$  die Stern-Volmer-*Quenchingkonstante*;  $k_q$  die wahre *Quenchingskonstante*;  $\tau_0$  die Lebensdauer des angeregten Zustandes in Abwesenheit des *Quenchers*;  $[Q]$  die Konzentration des *Quenchers*. Die Konstante  $k_q$  ist eine bimolekulare Konstante und besitzt die gleiche Einheit wie die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion ( $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

Die Stern-Volmer-Konstante kann kleinere Werte einnehmen, wenn ein Fluorophor z.B. im Inneren eines Makromoleküls eingebaut und unerreichbar für die *Quencher*-Moleküle in der Lösung ist. Für ein Fluorophor in der Lösung oder auf der Oberfläche anderer Moleküle ist die Stern-Volmer-Konstante größer.<sup>[31]</sup> Diese Konstante ist aber nicht nur von der Umgebung sondern auch von der Lebenszeit des angeregten Zustandes in Abwesenheit des *Quenchers* abhängig.

*Quenching* kann durch verschiedene chemische und/oder elektronische Wechselwirkungen verursacht werden. Es gibt vier wichtige Mechanismen für das *Quenching*, wobei dieses oft nicht nur durch einen von diesen Mechanismen auftritt, sondern auch durch zwei oder mehrere. Oft ist der genaue Mechanismus des auftretenden *Quenchings* unklar.<sup>[31]</sup> Zu den *Quenching*-Mechanismen gehören: Interkombination (*Intersystem Crossing*); Elektronenaustausch (Dexter-Wechselwirkung) und photoinduzierter Elektronentransfer.<sup>[31]</sup>

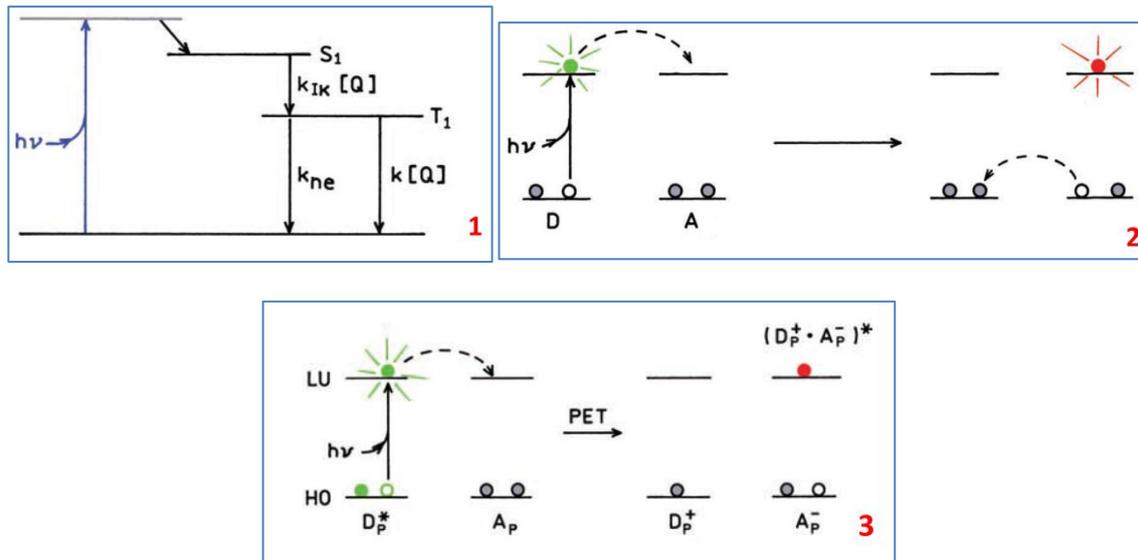
Nach dem ersten Mechanismus (Interkombination, IK) verläuft das *Quenching* z.B. durch schwere Halogen-Atome oder durch Sauerstoff. Da diese Halogen-Atome eine hohe

Ordnungszahl besitzen, begünstigen sie durch starke Spin-Bahn-Kopplung die Interkombination. Der Grundzustand des Sauerstoffs ist Triplett-Zustand (parallele Spins bei den Elektronen in den beiden  $\pi^*$ -Orbitalen), wodurch das Sauerstoff-Molekül einen biradikalischen Charakter besitzt und Interkombination durch Spin-Spin-Kopplung begünstigt. Durch Zusammenstoß mit dem *Quencher* (Q) geht das Fluorophor (F) aus dem angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) in den angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) über. Aus diesem Zustand erfolgt entweder ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand (mit der Geschwindigkeitskonstante des nichtemittierenden Übergangs  $k_{ne}$ ) oder ein weiteres *Quenching* durch dieselben *Quencher* ( $k[Q]$ ) aufgrund der Langlebigkeit des Triplett-Zustandes (Abbildung 4, 1).<sup>[31]</sup>

Bei der Anregung eines Moleküls wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO übertragen. Dieses neu besetzte MO, das vor der Anregung als LUMO fungierte, wird im Folgenden als Ex-LUMO bezeichnet.

Beim *Quenching* durch Elektronenaustausch (Dexter-Wechselwirkung) erfolgt die Übertragung eines Elektrons aus dem Ex-LUMO des Donators (D) im angeregten Zustand in das LUMO des Akzeptors (A) im Grundzustand, wobei der Akzeptor (*Quencher*) in den angeregten Zustand übergeht. Ein Elektron aus dem HOMO des Akzeptors wird dabei in das HOMO des Donators übertragen, wobei der Übergang des Donators in den Grundzustand erfolgt (Abbildung 4, 2).<sup>[31]</sup>

Wenn der Elektronendonator ( $D_p$ ) im angeregten Zustand ist, kann zwischen dem Elektronendonator und dem Elektronenakzeptor ( $A_p$ ) beim photoinduzierten Elektronentransfer ein *Charge-Transfer* Komplex  $[D_p^+ A_p^-]^*$  entstehen. Der Elektronendonator im angeregten Zustand überträgt dabei ein Elektron zum Akzeptor im Grundzustand. Dieser Komplex kann entweder durch Emission oder durch weiteres *Quenching* in den Grundzustand übergehen (Abbildung 4, 3). Auf die gleiche Weise erfolgt ein Elektronentransfer, wenn umgekehrt der Akzeptor im angeregten und der Donator im Grundzustand vorliegt.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der *Quenching*-Mechanismen: (1) Interkombination (IK); (2) Elektronenaustausch (Dexter-Wechselwirkung); (3) photoinduzierter Elektronentransfer (PET). Q = *Quencher*;  $S_1$  = angeregter Singulett-Zustand;  $T_1$  = angeregter Triplett-Zustand; ne = nicht emittierend; D = Donator; A = Akzeptor (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[31]</sup>

Des Weiteren kann die Emissionsintensität eines Fluorophors durch eine Rotation um eine Bindung im Molekül herabgesetzt werden. Die Rotation kann von dem strahlungslosen Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand begleitet werden.<sup>[31]</sup> Dieses Prozess wird als Rotationsrelaxation bezeichnet und wurde in der von Perrin ausgearbeiteten Theorie der Rotationsbewegungen der Fluorophore beschrieben.<sup>[34]</sup>

### 1.1.2 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)

Die Frage über die Existenz des Resonanzenergietransfers wurde schon 1920 gestellt, als die Konzentrationsdepolarisation von Fluorescein und Eosin in zähen Flüssigkeiten entdeckt wurde. Dieses Phänomen konnte nur dadurch erklärt werden, dass das emittierende Molekül anders orientiert ist, als das absorbierende und dass die Energieübertragung nicht durch die Reabsorption der Energie, die das emittierende Molekül freisetzt, erfolgt.<sup>[35]</sup>

In der Folgezeit wurde der FRET effektiv zur Untersuchung einer Vielzahl biologischer Makromoleküle und deren Anordnungen im Bereich 10 - 80 Å verwendet. So ermittelten Wu und Stryer schon 1972 mittels FRET beim Rhodopsin, das an drei unterschiedlichen Stellen mit verschiedenen fluoreszierenden Molekülen markiert war, den Abstand zwischen 11-*cis*-Retinal und den markierten Einheiten.<sup>[36]</sup> FRET ermöglicht auch die Detektion der

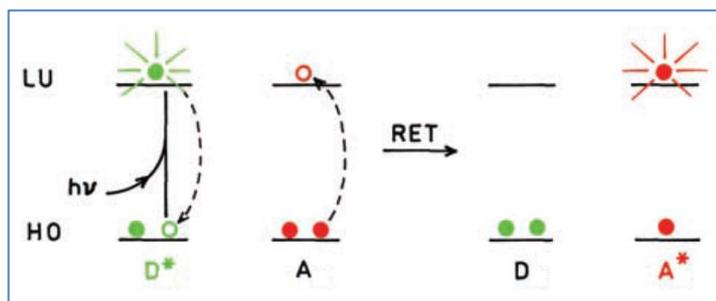
<sup>34</sup> *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations), 2006, 416.*

<sup>35</sup> Th. Förster, *Die Naturwissenschaften* **1946**, 33, 166-175.

<sup>36</sup> L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819-846.

Domänenassoziation der Proteine in den Zellen, wurde verwendet zur Entwicklung einer Reihe von Sensoren (z.B. des intrazellulären Estrogenindikators) und wird intensiv in der DNA-Analyse eingesetzt.<sup>[31]</sup>

FRET ist ein strahlungsloser Energietransfer, das im elektronisch angeregten Zustand stattfindet, wobei die Anregungsenergie von einem Farbstoffmolekül (Donator) auf ein anderes Farbstoffmolekül (Akzeptor) übertragen wird. Durch Energietransfer von dem angeregten Farbstoffmolekül (Donator) einer Sorte auf ein Farbstoffmolekül einer anderen Sorte – im Grundzustand (Akzeptor) – wird der Donator in den Grundzustand und der Akzeptor in den angeregten Zustand überführt. Dabei erfolgt ein gleichzeitiger Übergang eines Elektrons vom Ex-LUMO des angeregten Donators (D) in sein HOMO und eines Elektrons von HOMO des Akzeptors (A) im Grundzustand in sein LUMO (Abbildung 5). Der simultan ablaufende Übergang beim Donator und Akzeptor stellt den Unterschied zum *Quenching* dar, wo die Übergänge nacheinander stattfinden. Falls der Akzeptor selbst ein Fluorophor ist, wird seine Emission ebenfalls im Absorptionsbereich des Donators stattfinden.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung von Förster-Resonanzenergietransfer (RET). D = Donator; A = Akzeptor.<sup>[31]</sup>

Es gibt für derartige Energietransfers drei Mechanismen: Dexter-Mechanismus (Donator und Akzeptor müssen sich „berühren“), ein Mechanismus, bei dem die durch Emission des Donators freigesetzte Energie durch einen Akzeptor reabsorbiert wird (strahlungsgekoppelter Mechanismus), und Förster-Mechanismus (die Energie wird über eine Distanz hinweg über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen übertragen).<sup>[30]</sup>

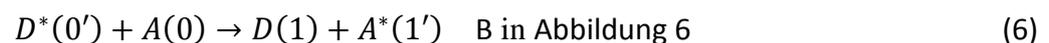
Der Dexter-Mechanismus wurde in Kap. 1.1.1 als ein der Mechanismen des Quenchings beschrieben (S. 11).

Beim strahlungsgekoppelten Mechanismus, der in zwei Schritten erfolgt, sind der emittierende Übergang des Donators und der des Akzeptors unabhängig voneinander, weil

keine direkte Wechselwirkung zwischen dem Donator und Akzeptor erfolgt. Diese Energieübertragung ist langsamer als beim strahlungslosen Mechanismus (Förster-Mechanismus).<sup>[37]</sup>

Thomas Förster beschreibt die Energieübertragung vom Donator auf den Akzeptor beim strahlungslosen Mechanismus als elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der oszillierende elektrische Übergangsdipol des angeregten Moleküls  $D^*$  kann dabei durch Dipol-Dipol-Kopplung einen korrespondierenden oszillierenden elektrischen Übergangsdipol in einem Akzeptor-Molekül  $A$  im Grundzustand induzieren. Auf diese Weise erfolgt durch die zwischen dem induzierten und induzierenden Übergangsdipol entstehende Resonanz ein Energietransfer auf das Akzeptor-Molekül.<sup>[30]</sup>

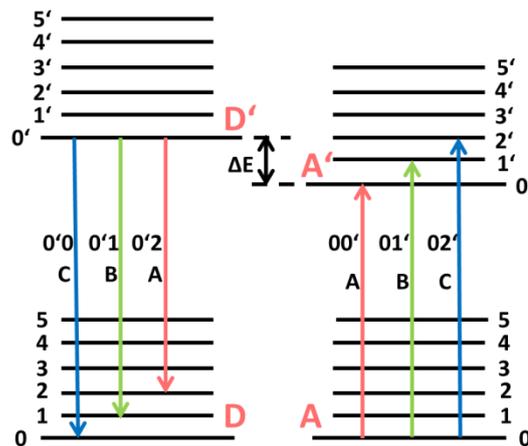
Die Resonanz entsteht nur zwischen Übergängen gleicher Energie: Das bedeutet, dass der Energietransfer von dem Donator auf den Akzeptor nur dann erfolgen kann, wenn die Übergänge des angeregten Donators in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes energetisch den Übergängen des Akzeptors in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes entsprechen. In Abbildung 6 sind die Energieabstände zwischen den Schwingungszuständen des Donators und des Akzeptors, die den gleichen Betrag aufweisen, anschaulich dargestellt. Dabei können folgende FRET-Prozesse stattfinden:<sup>[38]</sup>



wobei  $D^*$  und  $A^*$  entsprechend der Donator und der Akzeptor im angeregten Zustand sind.

<sup>37</sup> L.-I. Liu, N.N. Barashkov, C.P. Palsule, S. Gangopadhyay, W.L. Borst, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 4860-4869.

<sup>38</sup> G. Calzaferri, *Nuovo Cimento* **2009**, *123*, 1337-1367.



**Abbildung 6:** Jablonski-Diagramm mit den gekoppelten Übergängen zwischen dem Donator und dem Akzeptor, die beim FRET beteiligt sind. Die Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand sind 0, 1, 2, usw. und diese im elektronisch angeregten Zustand sind 0', 1', 2', usw. Durch die verschiedenen Pfeile sind die elektronischen Übergänge der Paare (0'2; 00'), (0'1; 01'), (0'0; 02'), die in Resonanz sind, dargestellt (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[38]</sup>

Nach Förster steigt während des Resonanzenergie transfers von einem Molekül D zu einem Molekül A die Anregungswahrscheinlichkeit  $\varrho_A$  des zweiten Moleküls proportional mit der Abnahme der Anregungswahrscheinlichkeit  $\varrho_D$  des ersten Moleküls.<sup>[39]</sup>

Das bedeutet, dass im Gegensatz zu der Energieübertragung durch die Reabsorption der emittierten Strahlung die Anregung der Akzeptormoleküle mit Abklingen der Anregung der Donatormoleküle parallel und deshalb schneller erfolgt.<sup>[39]</sup>

Die Energieübertragung erfolgt in der Zeit, in welcher der angeregte Zustand des Donators noch existiert (innerhalb der Lebenszeit des angeregten Zustandes). Diese Übertragung ist dann effizient, wenn der Abstand zwischen dem Donatormolekül und dem Akzeptormolekül kleiner als ein bestimmter kritischer Molekülabstand ist.<sup>[39]</sup>

Dieser kritische Abstand und die Effizienz des Energietransfers können aus den experimentell ermittelten Absorptions- und Emissionsspektren und der Lebenszeit des angeregten Zustandes der Moleküle berechnet werden.<sup>[39]</sup>

Die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers (*rate of energy transfer*)  $k_T$  beim FRET ist die Summe der  $k_T$  für alle Donator-Akzeptor-Paare und kann wie die Effizienz des Energietransfers  $E$  nur unter folgenden Bedingungen bestimmt werden:

1. dass zwischen den Energiedonatoren kein Energietransfer erfolgt;

<sup>39</sup> Th. Förster, *Annalen Der Physik* **1948**, 6, 55-75.

2. dass die Zahl der Akzeptoren im angeregten Zustand kleiner als die im Grundzustand ist;
3. dass sich der Abstand zwischen dem Donator und dem Akzeptor während der Lebenszeit des angeregten Zustandes nicht ändert;
4. dass der Abstand, bei dem die Energietransfereffizienz gleich 50% ist (Försterabstand,  $R_0$ ) der gleiche für alle Donator-Akzeptor-Paare ist.<sup>[40]</sup>

Die Fluoreszenzintensität des Donators  $F(t)$  auf einer unendlichen Fläche in der Zeit  $t$  wird beim FRET gegeben durch:<sup>[40]</sup>

$$F(t) = F(0)e^{-\frac{t}{\tau_0}}e^{-\sigma S(t)} \quad (8)$$

$$S(t) = \int_a^\infty \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\left(\frac{R_0}{r}\right)^6} \right] 2\pi r dr \quad (9)$$

Wobei  $\tau_0$  die Lebenszeit des Donators in Abwesenheit des Akzeptors ist,  $e^{-\sigma S(t)}$  der Energietransferterm,  $F(0)$  die Fluoreszenzintensität am Anfang,  $\sigma$  die Oberflächendichte des Akzeptors,  $a$  der kleinste Abstand zwischen dem Donator und dem Akzeptor und  $2\pi r dr$  proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, einen Akzeptor innerhalb der Distanz  $r$  vom Donator zu finden. Davon ausgehend kann die Effizienz des Energietransfers  $E$  auf folgende Weise dargestellt werden:<sup>[40]</sup>

$$E = 1 - \left(\frac{1}{\tau_0}\right) \int_0^\infty \frac{F(t)}{F(0)} dt \quad (10)$$

Die Gleichungen 8, 9 und 10 demonstrieren, dass die Fluoreszenzkinetik des Donators eine Funktion von  $t/\tau_0$  ist, die Energietransfereffizienz  $E$  auf den zufällig auf einer Fläche verteilten Akzeptoren nur von  $R_0$ ,  $\sigma$  und  $a$  abhängt und von der Oberflächendichte des Donators unabhängig ist.<sup>[40]</sup>

Die Effizienz  $E$  ist von dem Abstand  $r$  zwischen den Zentren des Donators und des Akzeptors und von  $R_0$  (Abstand, bei dem die Energietransfereffizienz gleich 50 % ist) abhängig.<sup>[41]</sup>

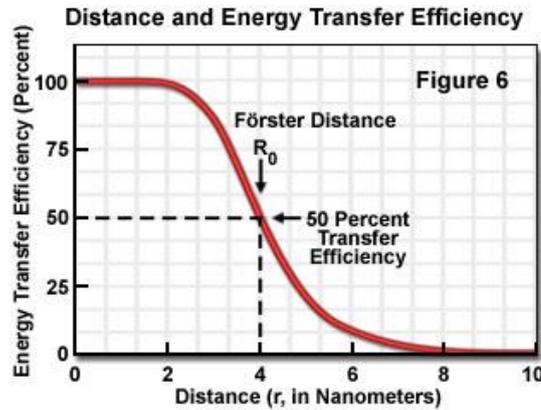
$$E = \frac{r^{-6}}{r^{-6} + R_0^{-6}} \quad (11)$$

Die Abhängigkeit zwischen der Effizienz des Energietransfers und dem Abstand zwischen dem Donator und dem Akzeptor ist exponentiell (Abbildung 7). Bei den Abständen, die viel

<sup>40</sup> B.K. Fung, L. Stryer, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5241-5248.

<sup>41</sup> L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819-846.

kleiner als  $R_0$  sind, steigt die Effizienz nur langsam an und bei den Abständen, die viel größer als  $R_0$  sind, sinkt diese ebenfalls nur langsam. Wenn der Wert des Abstandes  $r$  im ähnlichen Bereich mit  $R_0$  liegt, erfolgt entweder eine schnelle Zunahme der Effizienz bei der Abnahme des Donator/Akzeptor-Abstandes oder eine schnelle Abnahme der Effizienz bei der Zunahme des Abstandes.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 7:** Die Abhängigkeit der Effizienz des Energietransfers  $E$  von dem Abstand  $r$  zwischen dem Donator und dem Akzeptor, wobei  $R_0$  der Försterabstand ist.<sup>[42]</sup>

Der Förster-Abstand  $R_0$ , der als der Abstand definiert werden kann, bei dem durch Energietransfer eine Hälfte der Donatormoleküle und durch strahlende oder andere nicht strahlende Prozesse die andere Hälfte in den Grundzustand übergeht, kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:<sup>[31]</sup>

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)K^2Q_0}{128\pi^5N_A n^4} \int_0^\infty F(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (12)$$

wobei  $N_A$  die Avogadrozahl,  $Q_0$  die Quantenausbeute der Emission des Donators in der Abwesenheit des Akzeptors,  $F(\lambda)$  die flächennormierte Emission des Donators bei der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\varepsilon(\lambda)$  der Extinktionskoeffizient des Akzeptors ist.

Wenn die Wellenlänge in cm, das Überlappungsintegral  $J$  in  $M^{-1}cm^3$  angegeben und die konstanten Terme kombiniert werden, kann der Försterabstand vereinfacht in  $\text{\AA}$  ausgedrückt werden:<sup>[41]</sup>

$$R_0 = (JK^2Q_0n^{-4})^{1/6} \times 9.7 \times 10^3 \text{\AA} \quad (13)$$

<sup>42</sup> "Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Microscopy": B. Herman, V. E. Centonze Frohlich, J. R. Lakowicz, T. J. Fellers, M. W. Davidson in *Olympus Microscopy Resource Center*. <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/fluorescence/fret/fretintro.html> (abgerufen am 22. April 2012).

Typische Förster-Abstände für einige Donator-Akzeptor-Paare sind in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1:** Repräsentative Förster-Abstände für einige Donator-Akzeptor-Paare.<sup>[31]</sup>

| Donator                    | Akzeptor                    | $R_0/\text{Å}$ |
|----------------------------|-----------------------------|----------------|
| Naphthalen                 | Dansyl                      | 22             |
| Dansyl                     | Fluoreszein-5-isothiocyanat | 33-41          |
| Pyren                      | Cumarin                     | 39             |
| 5-Iodoacetamidofluoreszein | Tetramethylrhodamin         | 37-50          |
| Europium                   | Allophycocyanin             | 90             |

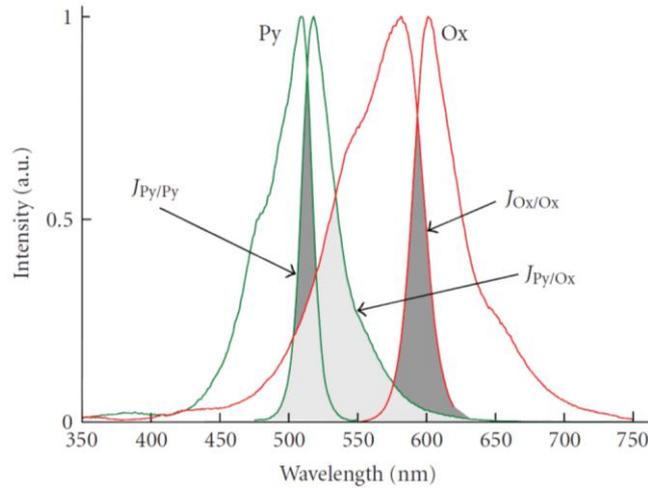
Dansyl = 5-Dimehtylamino-1-naphthalensulfonsäure

Die Resonanz zwischen dem induzierenden Dipol des Donators und dem induzierten Dipol des Akzeptors erfolgt nur unter der Bedingung, dass das Absorptionsspektrum des Akzeptors und das Emissionsspektrum des Donors überlappen, was durch das spektrale Überlappungsintegral  $J$  ausgedrückt wird:<sup>[41]</sup>

$$J = \frac{\int F(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int F(\lambda)d\lambda} \quad (14)$$

Die Bestimmung des Überlappungsintegrals  $J$  zwischen Donator und Akzeptor ist in Abbildung 8 an einem Beispiel zweier in Zeolithen L eingelagerten Farbstoffe (der Donator Pyronin (Py) und der Akzeptor Oxonin (Ox)) als  $J_{Py/Ox}$  dargestellt.<sup>[43]</sup>

<sup>43</sup> A. Devaux, G. Calzaferri, *International Journal of Photoenergy* **2009**, 2009, 1-9.



**Abbildung 8:** Anregungs- und Emissionsspektren des Donators Pyronin (Py) und des Akzeptors Oxonin (Ox) im Zeolith L, skaliert auf die gleiche Höhe des Maximums. Die verschiedenen Überlappungsintegrale sind als graue Schattierung dargestellt.<sup>[43]</sup>

Die Effizienz des Energietransfers  $E$  kann auf vier verschiedenen Wegen bestimmt werden:

1. Die Energietransfereffizienz wird normalerweise aus der relativen Emissionsintensität des Donators berechnet, wobei  $F_D$  die Emissionsintensität des Donators ohne Akzeptor und  $F_{DA}$  die Emissionsintensität des Donators in Anwesenheit des Akzeptors sind.<sup>[31]</sup>

$$E = 1 - \left( \frac{F_{DA}}{F_D} \right) \quad (15)$$

2. Aus der Lebenszeit des angeregten Zustandes des Donators in Abwesenheit ( $\tau_0$ ) und in Anwesenheit des Akzeptors ( $\tau_T$ ):<sup>[41]</sup>

$$E = 1 - \left( \frac{\tau_T}{\tau_0} \right) \quad (16)$$

3. Aus der Quantenausbeute des Donators in Abwesenheit ( $Q_0$ ) und Anwesenheit des Akzeptors ( $Q_T$ ):<sup>[41]</sup>

$$E = 1 - \left( \frac{Q_T}{Q_0} \right) \quad (17)$$

4. Aus dem Anregungsspektrum des Akzeptors, wenn  $G(\lambda)$  der Betrag des korrigierten Anregungsspektrums des Akzeptors für die Wellenlänge  $\lambda$  ist,  $\varepsilon_A(\lambda)$  und  $\varepsilon_D(\lambda)$  entsprechend die Extinktionskoeffizienten des Akzeptors und des Donators bei der bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  sind. Die Wellenlänge  $\lambda_1$  ist dabei diejenige, bei der der Donator nicht absorbiert, und die Wellenlänge  $\lambda_2$  diejenige, bei der der Extinktionkoeffizient des Donators viel größer als der des Akzeptors ist.<sup>[41]</sup>

$$E = \left[ \frac{G(\lambda_2)}{G(\lambda_1)} - \frac{\varepsilon_A(\lambda_2)}{\varepsilon_A(\lambda_1)} \right] \times \left[ \frac{\varepsilon_A(\lambda_1)}{\varepsilon_D(\lambda_2)} \right] \quad (18)$$

Bei der Verwendung der zweiten und der dritten Methoden muss die lokale Umgebung des Donators bei Abwesenheit und Anwesenheit des Akzeptors gleich sein, so dass bei der Zugabe des Akzeptors die Quantenausbeute oder Lebenszeit des Donators durch keine anderen Faktoren als Energietransfer verändert wird. Wenn die lokale Umgebung doch unterschiedlich ist, kann die vierte Methode eingesetzt werden, falls die Absorptionsspektren des Donators und des Akzeptors bekannt sind.<sup>[41]</sup> Bei allen Methoden ist wichtig, dass Donator und Akzeptor durch eine bestimmte Distanz voneinander getrennt werden. Dies ist nicht der Fall bei einem Donator-Akzeptor-Gemisch in Lösung, wenn Donator/Akzeptor-Abstände sich stetig verändern.<sup>[31]</sup>

Der Orientierungsfaktor  $K^2$ , der bei der Berechnung des  $R_0$ -Wertes eine wichtige Rolle spielt, beschreibt die Winkelabhängigkeit des Dipol-Dipol-Energietransfers und wird durch folgende Gleichung definiert:<sup>[41,44]</sup>

$$K^2 = [D \times A - 3(D \times R)(A \times R)]^2 \quad (19)$$

$$K^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (20)$$

$$K^2 = (\sin \theta_D \sin \theta_A \cos \phi - 2 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (21)$$

Hier sind:

$\theta_T$  der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten des Donators und des Akzeptors;

$\theta_D$  der Winkel zwischen dem Dipolmoment des Donators und der Geraden, die die Zentren des Donators und des Akzeptors verbindet;

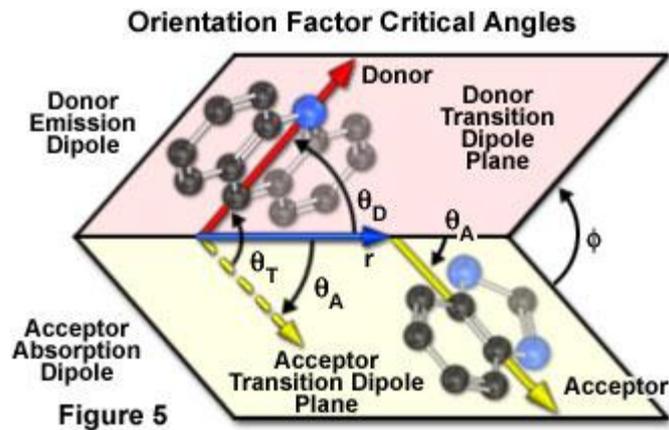
$\theta_A$  der Winkel zwischen dem Dipolmoment des Akzeptors und der verbindenden Geraden;

$\phi$  der Winkel zwischen den Übergangsdipolebenen des Donators und des Akzeptors;

die Vektoren D, A und R sind entsprechend die Einheitsvektoren entlang der Richtung des Übergangsdipols des Donators, des Akzeptors und entlang des Donator-Akzeptor-Abstandsvektors.

In der Abbildung 9 sind die betreffenden Winkel und Vektoren dargestellt.

<sup>44</sup> R.E. Dale, J. Eisinger, *Biopolymers* **1974**, *13*, 1573-1605.



**Abbildung 9:** Die Vektoren der Übergangsdipole des Donators und des Akzeptors, der Donator-Akzeptor-Abstandsvektor, die Winkel zwischen dem Abstandsvektor und den Übergangsdipolvektoren des Donators ( $\theta_D$ ) und des Akzeptors ( $\theta_A$ ), der Winkel zwischen den Übergangsdipolvektoren des Donators und des Akzeptors ( $\theta_T$ ) und der Winkel zwischen den Übergangsdipolebenen des Donators und des Akzeptors ( $\phi$ ).<sup>[42]</sup>

Falls der Emissionsdipol des Donators und der Absorptionsdipol des Akzeptors eine parallele head-to-tail-Anordnung bilden, nimmt  $K^2$  den Wert von 4 an. Im Falle der einfachen parallelen Anordnung ist  $K^2 = 1$ . Bei einer rechtwinkligen Anordnung der Dipole weist der Orientierungsfaktor  $K^2$  den Wert 0 auf. Wenn Donator und Akzeptor statistisch zueinander orientiert sind und die Rotation schneller als Energietransfer ist, wird als Mittelwert des Orientierungsfaktors  $K^2 = 2/3$  angenommen, der üblicherweise bei der Berechnung des Försterabstandes eingesetzt wird. Wenn aber bei der statistischen Orientierung zueinander der Donator und der Akzeptor in einer starren Umgebung vorliegen und die Rotation langsamer als Energietransfer ist, wird als Mittelwert des Orientierungsfaktors  $K^2 = 0.475$  angenommen.<sup>[31,45]</sup>

Die klassischen FRET-Systeme, die aus einem Donator und einem Akzeptor bestehen, wurden zu den Systemen erweitert, die aus drei oder mehr Chromophoren bestehen.<sup>[46,47,48]</sup>

Drei-Chromophor-Systeme können nach der Route des Energietransfers in drei Typen eingeteilt werden (Abbildung 10).<sup>[48]</sup> Beim System des Typs I System wird die Energie zuerst vom Chromophor 1 auf Chromophor 2 transportiert, dann von Chromophor 2 weiter auf Chromophor 3, wohingegen kein direkter Energietransfer von Chromophor 1 auf

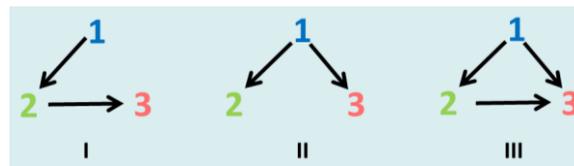
<sup>45</sup> J. Eisinger, B. Feuer, A.A. Lamola, *Biochemistry* **1969**, *8*, 3908-3915.

<sup>46</sup> S. Kawahara, T. Uchimar, S. Murata, *Chem. Commun.* **1999**, 563-564.

<sup>47</sup> X. Song, J. Shi, J. Nolan, B. Swanson, *Anal. Biochem.* **2001**, *291*, 133-141.

<sup>48</sup> H.M. Watrob, C.-P. Pan, M.D. Barkley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7336-7343.

Chromophor 3 stattfindet. Eine derartige Energieübertragung wird sequentieller Zwei-Schritt-Energietransfer genannt.<sup>[46]</sup> Chromophor 2 kann dabei als Vermittler bezeichnet werden.<sup>[47]</sup> Beim System des Typs II handelt es sich um zwei parallele Ein-Schritt-FRETs, wobei die Energie nur direkt von Chromophor 1 auf Chromophore 2 und 3 transportiert wird und kein Energietransfer zwischen Chromophoren 2 und 3 erfolgt. Beim System des Typs III findet parallel ein Zwei-Schritt-FRET von Chromophor 1 über 2 auf 3 und ein direkter Ein-Schritt-Energietransfer von Chromophor 1 auf 3 statt.<sup>[48]</sup> Diese Drei-Chromophor-Systeme haben im Vergleich zu den klassischen FRET-Systemen folgende Besonderheiten: Energieübertragung auf längere Distanzen, höhere Energietransfereffizienz von Chromophor 1 auf 3 beim Einfügen des Vermittlers (Chromophor 2) im Vergleich mit der Energietransfereffizienz von Chromophor 1 auf 3 ohne Chromophor 2 und Detektierbarkeit des Chromophors 3 bei der Anregung im breiteren Wellenlängenbereich.<sup>[46,47,48]</sup>



**Abbildung 10:** Drei-Chromophor-Systeme beim Energietransfer. Als 1, 2 und 3 sind Chromophore 1, 2 und 3; als Pfeile die Richtung der Energieübertragung dargestellt.<sup>[48]</sup>

Bei den in dieser Arbeit bearbeiteten/untersuchten Systemen handelt es sich Drei-Chromophor-Systeme des Typs III. Deshalb wird die Berechnung der Energietransfereffizienz in derartigen Systemen detaillierter erörtert. Zunächst wird die Energietransfereffizienz des Zwei-Schritt-FRETs  $E_{123}$  durch die Multiplikation der Energietransfereffizienz einzelnen Schritte bestimmt (Gleichung 22). Die Energietransfereffizienz im gesamten System wird dann durch Addition der Energietransfereffizienz des Zwei-Schritt-FRETs  $E_{123}$  und der des Ein-Schritt-Energietransfers  $E_{13}$  bestimmt (Gleichung 23).<sup>[48]</sup>

$$E_{123} = E_{12} \times E_{23} \quad (22)$$

$$E_{\text{total}} = E_{12} \times E_{23} + E_{13} \quad (23)$$

$E_{12}$  ist die Energietransfereffizienz von Chromophor 1 auf 2,  $E_{23}$  ist diese von Chromophor 2 auf 3 und  $E_{13}$  von Chromophor 1 auf 3.  $E_{12}$  und  $E_{23}$  werden aus der relativen Emissionsintensität des Donators berechnet (Gleichung 15), wobei im ersten Fall Chromophor 1 und im zweiten Fall Chromophor 2 angeregt werden. Außerdem wird  $E_{12}$  in einem System bestimmt, in dem nur Chromophor 1 und Chromophor 2 zugegen sind.  $E_{\text{total}}$

kann aus der relativen Emissionsintensität des Akzeptors mit und ohne Donator bestimmt werden.<sup>[48]</sup>

$$E_{\text{total}} = [\{\varepsilon_2(\lambda_1^{\text{ex}}) + \varepsilon_3(\lambda_1^{\text{ex}})\}/\varepsilon_1(\lambda_1^{\text{ex}})][(F_{123}/F_{23}) - 1] \quad (24)$$

wobei  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  die Extinktionskoeffizienten der Chromophore 1, 2 und 3 bei der Donator-Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{\text{ex}}$  sind.  $F_{123}$  und  $F_{23}$  sind die Emissionen des Akzeptors (Chromophor 3) in dem System aus Chromophoren 1, 2 und 3 (angeregt bei  $\lambda_1^{\text{ex}}$ ) und in dem System aus Chromophoren 2 und 3 (bei der direkten Anregung der Chromophore 2 und 3).<sup>[48]</sup> Die Energietransfereffizienz des Ein-Schritt-FRETs  $E_{13}$  kann aus Gleichung 23 berechnet werden, nach dem  $E_{\text{total}}$  und  $E_{123}$  wie oben beschrieben bestimmt wurden.<sup>[48]</sup>

Ein Anregungsenergie transfer erfolgt auch in komplexen biologischen Systemen aus mehreren aggregierten Chromophoren, wie z.B. von den Carotenoiden zu Chlorophyll-Molekülen bei den Meereskieselalgen oder von Proteinen, die selbst Lichtenergie absorbieren und zu den gebundenen Chromophoren weiterleiten können.<sup>[49,50]</sup> Bei den jeweils aggregierten Donatoren und Akzeptoren verläuft der Anregungsenergie transfer auch nach dem strahlungslosen Mechanismus, aber etwas anders als es nach der klassischen Förster-Theorie beschrieben wurde. Wenn der Donator, der Akzeptor oder beide aggregiert sind, wirken die Moleküle des Donators bzw. Akzeptors gemeinsam. Die Wirkung ist von der Organisationsweise der einzelnen Moleküle im Aggregat abhängig. Die gemeinsame Wirkung der Moleküle im Aggregat auf andere Moleküle ist anders als bei den Monomeren. Die klassische Förster-Theorie kann dabei zum Beschreiben der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung nicht verwendet werden, weil diese die Wechselwirkung der Donator-Akzeptor-Paare beschreibt, was bei den aggregierten Molekülen nicht der Fall ist.<sup>[2]</sup> Um das deutlicher zu erklären, ist in der Tabelle 2 die Anordnung der Übergangsdipolmomente des einzelnen Donator-Moleküls und verschiedener Aggregate des Akzeptors aufgeführt, wobei diese als Dipole dargestellt werden.<sup>[2]</sup> Die Darstellung zeigt, dass das effektive mittlere Dipolmoment eines Akzeptor-Aggregates, was mit einem Donator-Molekül wechselwirkt, sich von den Dipolmomenten der einzelnen Aggregat-Bausteinen unterscheidet.

<sup>49</sup> H.J. Dutton, W.M. Manning, B.M. Duggar, *J. Phys. Chem.* **1943**, 47, 308-313.

<sup>50</sup> T.T. Bannister, *Arch. Biochem. Biophys.* **1954**, 49, 222-233.

**Tabelle 2:** Schematische Darstellung der Anordnung der Übergangsdipolmomente des einzelnen Donator-Moleküls und verschiedener Akzeptor-Aggregate.<sup>[2]</sup>

| Dipol-Verteilung |          | Dipol-Approximation |          |
|------------------|----------|---------------------|----------|
| Donator          | Akzeptor | Donator             | Akzeptor |
| →                | ← →      | →                   | 0        |
| ↑                | ↑ ↑      | ↑                   | ↑        |
| →                | → → → →  | →                   | →        |
| →                | → → ← ←  | →                   | 0        |

Deshalb wurde die Förster-Theorie ergänzt, um auch Energietransfer in molekularen Aggregaten quantitativ beschreiben zu können.<sup>[51,6]</sup> Die Basis dieses Modells ist die Formulierung des effektiven Donator- und Akzeptor-Zustandes im molekularen Aggregat, wobei wichtig ist, um welche Art der Aggregate es sich handelt und wie sie wechselwirken.<sup>[2]</sup>

Da bei den in der Arbeit dargestellten Proben mit FRET-Eigenschaften auch eine Ausbildung von Aggregaten registriert wurde, wird im Folgenden detaillierter auf die verschiedenen Arten der molekularen Aggregate und das Excitonen-Modell eingegangen (1.1.4).

### 1.1.3 Fluorophore für Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)-Messungen

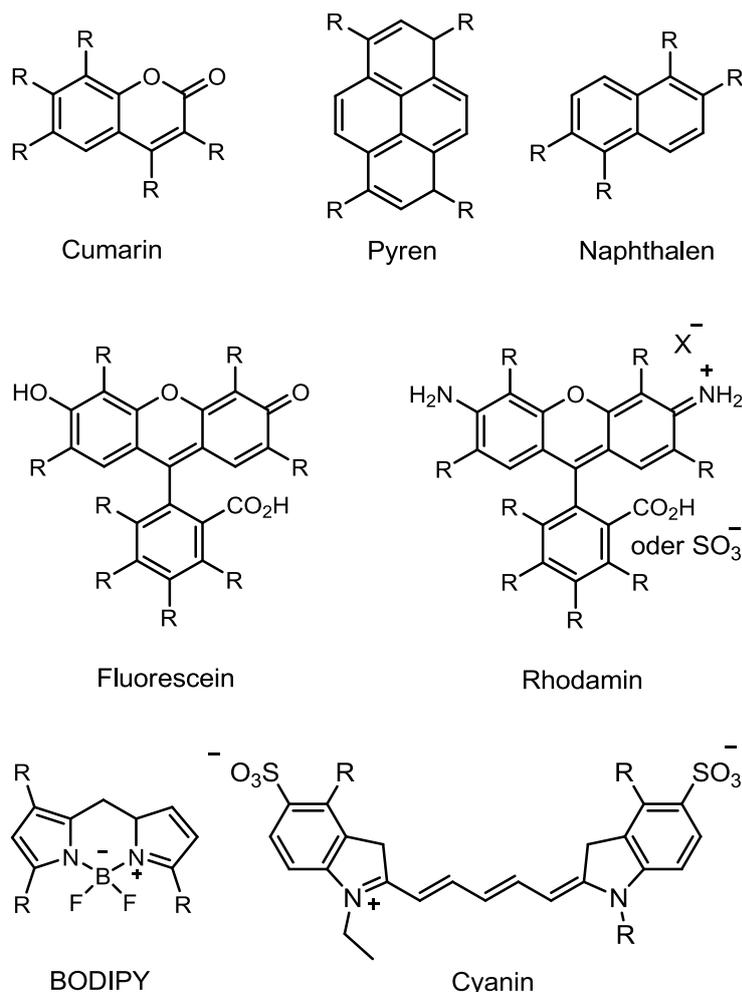
Zu den Materialien, die für FRET-Untersuchungen eingesetzt werden, gehören Verbindungen verschiedenen Klassen:<sup>[52]</sup>

1. Organische Materialien („traditionelle“ Farbstoff-Fluorophore, „Quencher“, Polymere).
2. Anorganische Materialien (Chelatkomplexe, Metall- und Halbleiter-Nanokristalle).
3. Biologische Fluorophore (fluoreszente Proteine und Aminosäure).

Zu den meisteingesetzten organischen Materialien für FRET-Versuche gehören Pyren-, Naphthalen- und Cumarin-Verbindungen (Absorption im UV-Bereich); Fluorescein-, Rhodamin-, BODIPY- (**Bo**ron**dipyr**romethen) und Cyanin-Derivate (Absorption im Vis-/nahen-IR-Bereich) (Abbildung 11).<sup>[52]</sup>

<sup>51</sup> G.D. Scholes, X.J. Jordanides, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1640-1651.

<sup>52</sup> K.E. Sapsford, L. Berti, I.L. Medintz, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 4562.



**Abbildung 11:** Strukturen der meisteingesetzten Fluorophore für FRET-Versuche.<sup>[52]</sup>

#### 1.1.4 Molekulares Excitonen-Modell und Energietransfer in molekularen Aggregaten

Das Excitonen-Modell beschreibt die Resonanz-Wechselwirkung zwischen den angeregten Zuständen in einem Aggregat-System, wo einzelne Moleküle miteinander koppeln. Die Überlappung der Orbitale der einzelnen Moleküle (wie im Bänder-Modell) muss dabei so klein sein, dass die Moleküle ihre eigene Individualität im Aggregat noch beibehalten. Der gemeinsame Anregungszustand des Systems, bestehend aus lokal angeregten Zuständen einzelner Moleküle, wird Frenkel-Exciton genannt. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen in diesem Exciton wird näherungsweise als Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente betrachtet.<sup>[53,54]</sup>

<sup>53</sup> M. Kasha, *Radiation Research* **2012**, 178, AV27–34.

<sup>54</sup> M. Kasha, H.R. Rawls, M.A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371-392.

Die Moleküle in Aggregaten können durch verschiedene Kräfte zusammengehalten werden. Das können van-der-Waals-Kräfte, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, koordinative Bindungen (z.B. mit Metall-Ionen) oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sein.<sup>[55]</sup> In einem bestimmten Farbstoff-/Lösungsmittel-System kann mehr als ein Mechanismus wichtig sein, wobei auch die Dielektrizitätskonstante des Mediums ein Faktor sein kann. Wasser z. B. mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 78.39$  bei 25 °C) schirmt die Coulomb'schen Abstoßungskräfte zwischen geladenen Farbstoff-Molekülen ab, die der Aggregation dieser Moleküle entgegenwirken.<sup>[35]</sup> Generell entstehen die Aggregate der Farbstoffe aufgrund der hydrophoben organischen Reste in Molekülen öfter in Wasser als in organischen Lösungsmitteln,<sup>[55]</sup> damit die Wechselwirkung der hydrophoben Farbstoff-Moleküle mit den hydrophilen Wasser-Molekülen minimiert wird. Laut Sheppard spielen die Wasser-Moleküle eine vermittelnde Rolle bei der Entstehung der Aggregate der Farbstoffe, die positiv geladene Gruppen in Molekülen enthalten (z. B. Cyanin-Farbstoffe mit positiv geladenem N-Atom).<sup>[56]</sup> Eine große Rolle spielen dabei die Eigenschaften der Farbstoffmoleküle, so bilden z. B. nicht-planare Farbstoffmoleküle nicht so viele Aggregate wie planare Moleküle.<sup>[57]</sup> Wichtig für die Aggregat-Bildung ist, ob Moleküle polar oder unpolar sind und wie polar das Lösungsmittel ist, in dem der entsprechend polare oder unpolare Farbstoff gelöst ist.<sup>[57]</sup>

Gemäß des molekularen Excitonen-Modells besteht das Excitonen-Band eines  $N$  Moleküle enthaltenden Aggregates aus  $N$  diskreten Exciton-Zuständen.<sup>[53]</sup> Aber nur ein bzw. nur wenige von  $N$  diskreten Exciton-Zuständen können bei einem bestimmten Aggregat beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand besetzt werden. Die Moleküle im Aggregat sind unterschiedlich angeordnet. Bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen sind die Polarisationsachsen für die Übergänge innerhalb eines Aggregates entsprechend der Anordnung der Moleküle im Aggregat auch unterschiedlich angeordnet (in der Abbildung 12 oben über den Exciton-Zuständen in Kästchen dargestellt). Die durch Wechselwirkung mit diesen Wellen entstehenden Übergangsdipole der einzelnen Moleküle werden unterschiedlich ausgerichtet (in der Abbildung 12 rechts für jedes Energieniveau der drei Exciton-Typen A, B und C dargestellt).<sup>[54]</sup> Wie in der Abbildung 12 dargestellt, können anhand der Ausrichtung der Polarisationsachsen drei verschiedene Typen der Dimere bzw. der „molekularer Polymere“ (Aggregate mehrerer Moleküle) unterschieden werden. Die

<sup>55</sup> O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 171–177.

<sup>56</sup> S.E. Sheppard, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 303–340.

<sup>57</sup> S.E. Sheppard, R. Brigham, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 380–384.

Dimere bzw. Aggregate mit der Ausrichtung der Übergangsdipole zur Linie, die Molekülzentren verbindet, (A, Abbildung 12) in einem Winkel zwischen  $54.7$  und  $90^\circ$  bilden sogenannte H-Aggregate (H steht für hypsochrom), die mit einer Blauverschiebung des Absorptions-Spektrums einhergehen. Die Dimere bzw. Aggregate mit nacheinander entlang einer Linie angeordneten Polarisationsachsen der assoziierten Moleküle (B, Abbildung 12) können als *head-to-tail* Aggregate aufgefasst werden. Charakteristisch für diese Anordnung ist die Rotverschiebung der Absorptions-Bande. Wenn die Polarisationsachsen der Moleküle schräg zueinander ausgerichtet sind, entstehen zueinander geneigte Aggregate mit einer aufgespaltenen Absorption-Bande (C, Abbildung 12).<sup>[54]</sup> Die letzten beiden Aggregat-Typen werden auch J-Aggregate nach „E.E. Jelley“ oder G. Scheibe-Polymere nach Scheibe genannt, die sie 1936 unabhängig voneinander entdeckt haben.<sup>[58,59]</sup>

Im Termschema für die Exciton-Band-Struktur der drei Typen der Excitone (Abbildung 12) ist für jedes Aggregat links die Absorptionsbande des Einzelmoleküls schwarz dargestellt. Rechts sind die möglichen Absorptionsbanden für Dimere bzw. Aggregate mit verschiedener Anordnung der Übergangsdipole der einzelnen Moleküle für angeregte Zustände  $E'$  und  $E''$  abgebildet. Das Übergangsmoment ist durch die Vektorsumme der einzelnen Übergangsdipolmomente der Moleküle im Aggregat gegeben. Um die Auswahlregel für erlaubte Übergänge bei der Lichtabsorption herzuleiten, muss deshalb die Vektorsumme der Übergangsdipole für beide Zustände  $E'$  und  $E''$  bestimmt werden. Erlaubt sind diejenigen Übergänge, bei denen die Anordnung der einzelnen Dipole eine Vektorsumme ungleich Null ergibt (blau dargestellt). Wenn die Summe der Dipolvektoren Null ist, erhält man ein verbotenes Exciton-Level (in der Abbildung 12 rot dargestellt).<sup>[53,54]</sup>

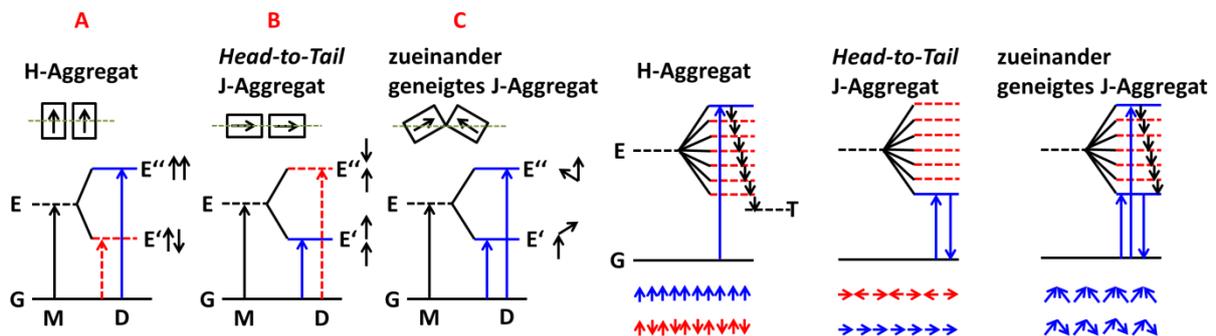
Für H-Aggregate (A, Abbildung 12) ist die Vektorsumme bei gegenphasiger Anordnung der Übergangsdipole ( $E'$ ) gleich Null, also ist der Übergang verboten. Diese Anordnung führt aus elektrostatischen Gründen zur Erniedrigung der Energie im Vergleich zum einzelnen Molekül. Die elektrostatische Abstoßung bei der gleichphasigen Anordnung der Übergangsdipole führt dazu, dass der erlaubte Übergang zum Niveau  $E''$  die höchste Energie besitzt. Die Absorption der H-Aggregate ist deshalb blauverschoben. Das niedrigste verbotene Exciton-Level entspricht einem metastabilen Singulett-Zustand.<sup>[53,54]</sup> Die H-Aggregate sind dementsprechend nicht emissionsfähig.

<sup>58</sup> E.E. Jelley, *Nature* **1936**, 138, 1009–1010.

<sup>59</sup> G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.

Bei den *head-to-tail* J-Aggregaten (B, Abbildung 12) ist die Vektorsumme der entgegengesetzt angeordneten Übergangsdipole (Übergang zum Niveau E'') Null, deshalb ist der Übergang verboten. Da sich gleichnamige Ladungen abstoßen, besitzt der Übergang die größte Energie. Der erlaubte Übergang (E') hat die niedrigste Energie und die Absorption dieser Aggregate ist deshalb rotverschoben.<sup>[53,54]</sup>

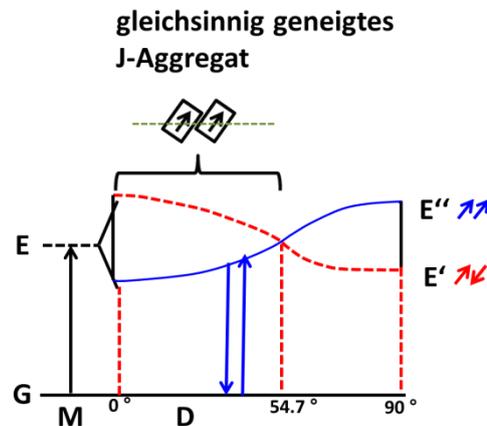
Die zueinander geneigten J-Aggregate (C, Abbildung 12) besitzen zwei erlaubte Übergänge, weil nicht nur bei der Anordnung der Übergangsdipole nacheinander (E'), sondern auch bei der Anordnung gegeneinander (E'') die Vektorsumme nicht gleich Null ist. Im ersten Fall entsteht aus dem gleichen Grund wie bei den nacheinander entlang einer Linie angeordneten Dipolen *head-to-tail* J-Aggregate (B, E') der Exciton-Zustand mit der niedrigsten Energie. Im zweiten Fall analog zu entgegengesetzt angeordneten Übergangsdipolen der *head-to-tail* J-Aggregate wird das Exciton-Level mit der höchsten Energie gebildet. Im Absorptionsspektrum sind dann beide Banden zu sehen, rot- und blauverschoben im Vergleich zum einzelnen Molekül.<sup>[53,54]</sup>



**Abbildung 12:** Energieniveau-Diagramm mit Exciton-Band-Struktur für Dimere (links) und Aggregate (rechts) mit verschiedener geometrischer Anordnung der Übergangsdipole (als kleine Pfeile dargestellt). G = Grundzustand; E = angeregter Zustand (*Excited State*); T = Triplet-Zustand; M = Monomer; D = Dimer; rot dargestellt verbotene Übergänge; blau dargestellt erlaubte Übergänge; oliv gestrichelt dargestellt die Molekülzentren-Verbindungsline (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[53,54]</sup>

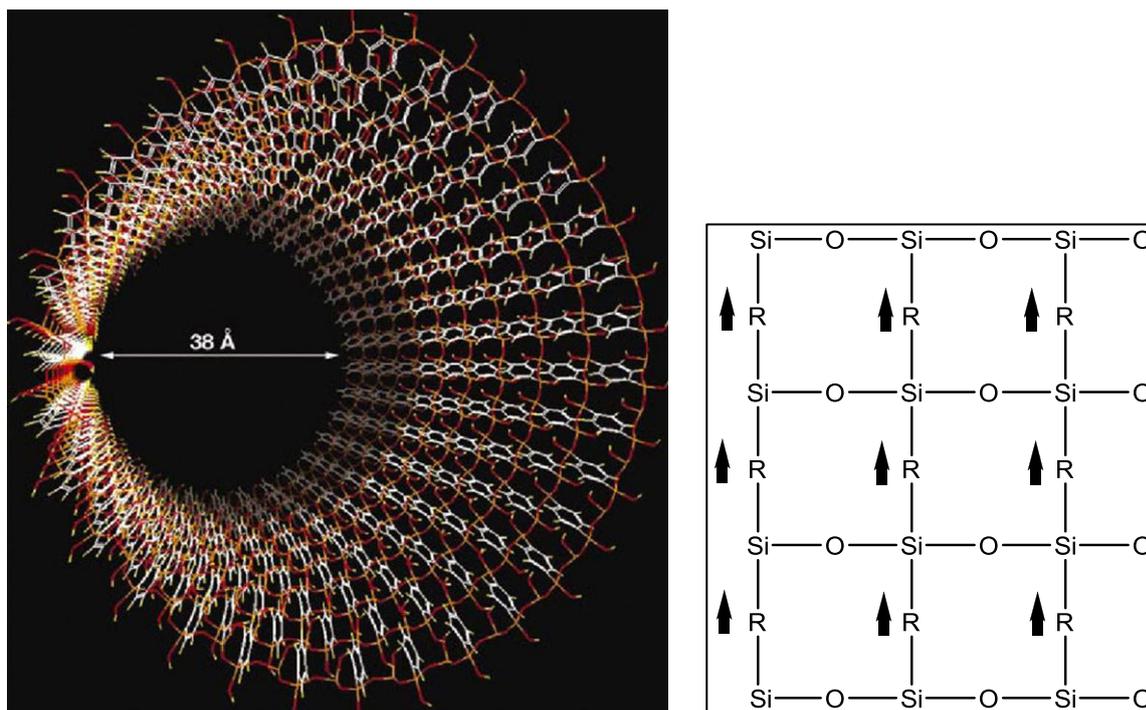
Ein besonderer Fall sind die Aggregate, bei denen die Polarisationsachsen gleichsinnig geneigt angeordnet sind (Abbildung 13). Bei der Variation des Winkels zwischen der Polarisationsachse und der Linie, die die Molekülzentren verbindet, im Bereich zwischen 0° und 90° werden kontinuierlich verschiedene Exciton-Typen erreicht. Beim Winkel von 0° wird ein *head-to-tail* J-Aggregat gebildet. Beim Winkel zwischen 54.7° und 90° entsteht ein H-Aggregat. Wenn Winkel zwischen der Polarisationsachse und der Linie der Molekülzentren mehr als 0 und weniger als 54.7° beträgt, werden gleichsinnig geneigte J-Aggregate gebildet.

In der Abbildung 13 ist das Exciton-Band-Energieschema für diese Aggregate dargestellt, wobei der erlaubte und der verbotene Exciton-Zustand von dem Winkel zwischen der Polarisationsachse und der Linie der Molekülzentren abhängig ist.<sup>[53,54]</sup>



**Abbildung 13:** Energieniveau-Diagramm mit Exciton-Band-Struktur für Dimere mit verschiedener geometrischer Anordnung der Übergangsdipole. G = Grundzustand; E = angeregter Zustand (*Excited State*); M = Monomer; D = Dimer; rot dargestellt verbotene Übergänge; blau dargestellt erlaubte Übergänge; oliv gestrichelt dargestellt die Molekülzentren-Verbindungsline (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[54]</sup>

Exciton-Zustände werden auch in Komposit-Systemen mit kovalent gebundenen molekularen Einheiten beobachtet. Jede der molekularen Einheiten muss dabei ein individuelles ungesättigtes Elektronensystem enthalten. Die Einheiten müssen durch Einfach-Bindungen voneinander auf solche Weise getrennt werden, dass keine starke elektronische Überlappung der ungesättigten Systeme entsteht.<sup>[54]</sup> Das beschriebene Komposit-System ist ähnlich dem PMO-System mit ungesättigten organischen Brücken, die kristallähnliche Anordnung der Porenwände aufweisen (Abbildung 14, links).



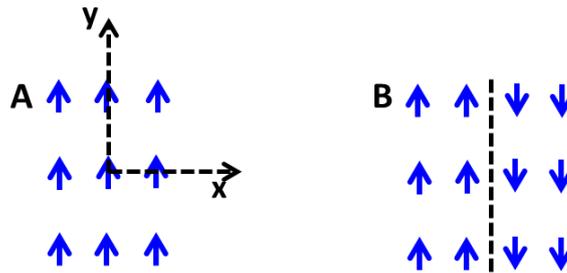
**Abbildung 14:** Modell der Porenfläche des Benzen-verbrückten PMOs mit einer kristallähnlichen Anordnung von organischen Resten (links).<sup>[60]</sup> Schema einer lamellaren Anordnung der organischen Reste in der Porenverlaufsrichtung des PMOs mit einer möglichen Anordnung der Übergangsdipole, die als Pfeile dargestellt sind (rechts).

Da in dieser Arbeit Biphenyl-verbrücktes PMO mit lamellarer Anordnung der Biphenyl-Einheiten in der Porenwand eine Schlüsselrolle in der Lichtabsorption und beim Anregungsenergie-Transfer in den dargestellten Chromophor-Systemen spielt, wird hier auch über durch Kasha beschriebenen lamellaren Excitonen diskutiert.<sup>[61]</sup> Dieses Excitonen-Modell kann (näherungsweise) die Absorptions- und Emissionseigenschaften des PMOs beschreiben.

In der Abbildung 15-A ist eine kristallähnliche Anordnung der Übergangsdipole in der Ebene in einem planaren lamellaren System dargestellt. Die Vektorsumme der auf diese Weise ausgerichteten Übergangsdipole ist nicht Null, weshalb für diese Anordnung der Übergangsdipole ein erlaubtes Exciton-Niveau gebildet wird. Bei der in der Abbildung 15-B dargestellten Anordnung der Übergangsdipole entsteht eine Knotenebene (schwarz gestrichelt dargestellt), wobei die Vektorsumme der Übergangsdipole gleich Null ist. Deshalb entspricht diese Anordnung der Übergangsdipole einem der verbotenen Exciton-Niveaus.<sup>[61]</sup>

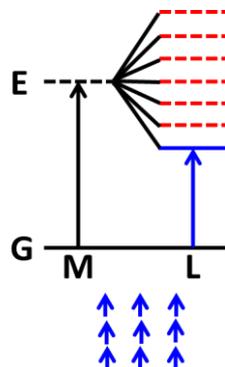
<sup>60</sup> S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, 416, 304–307.

<sup>61</sup> R.M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.* **1964**, 3, 317–331.



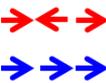
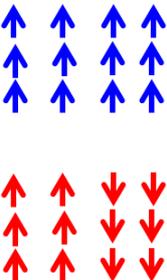
**Abbildung 15:** Schematische Darstellung einer kristallähnlichen Anordnung der Übergangsdipole in der Ebene in einem planaren lamellaren System mit gleicher (A) und entgegengesetzter (B) Ausrichtung (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[61]</sup>

In der Abbildung 16 ist ein Exciton-Band-Energie-Niveau-Diagramm des lamellaren Excitons für die beschriebene Anordnung der Übergangsdipole in der Ebene dargestellt. Das erlaubte Exciton-Niveau mit der Ausrichtung der Übergangsdipole, wie in der Abbildung 15, A dargestellt, ist das einzige erlaubte Niveau und besitzt die niedrigste Energie. Der Grund dafür liegt in der Natur der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Wenn die Übergangsdipole paarweise betrachtet werden, sind alle Wechselwirkungen entlang der x-Achse abstoßend und entlang der y-Achse anziehend. Da die Wechselwirkung der Dipole in einer Linie doppelt so stark ist wie die nebeneinander liegender Dipole, überwiegt die Wechselwirkung entlang der y-Achse und das Nettoergebnis der Wechselwirkung aller Übergangsdipole in diesem System resultiert in einer Anziehung. Die anziehende Wechselwirkung entspricht dem Zustand mit niedriger Energie.<sup>[61]</sup> Deshalb ist die Absorptionsbande des lamellaren Excitons mit dieser Anordnung der Übergangsdipole rotverschoben. Diese Anordnung der Übergangsdipole ist vergleichbar mit der lamellaren Anordnung der organischen Brücken in einem PMO mit kristallähnlichen Porenwänden (Abbildung 14).



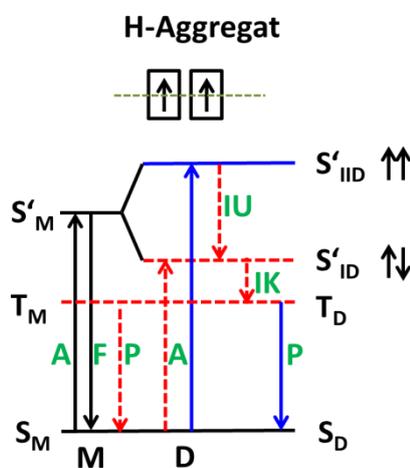
**Abbildung 16:** Schematische Darstellung eines Exciton-Band-Energie-Diagramms für ein planares lamellares System mit der kristallähnlichen Anordnung der Übergangsdipole in der Ebene. G = Grundzustand, E = elektronisch angeregter Zustand, M = Monomer, L = Lamelle (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[61]</sup>

**Tabelle 3:** Zusammenfassung der Geometrie der Übergangsdipolmomente in verschiedenen Aggregat-Typen und dessen spektralen Eigenschaften laut Exciton-Theorie. Bei den Übergangsdipolanordnungen für jedes Aggregat sind zuerst hochenergetische und dann niedrigerenergetische Kombinationen aufgeführt (wie in den Abbildungen in Blau für erlaubte, in Rot für verbotene Übergänge).

| Bezeichnung des Aggregats                                | Übergangsdipol-Anordnung  | Emission verglichen mit Monomer | Absorptionsbande relativ zu Monomer  |
|--|---|---------------------------------|--------------------------------------|
| H-Aggregat   |    | keine Fluoreszenz               | blauverschoben                       |
| <i>head-to-tail</i> J-Aggregat                           |    | rotverschoben                   | rotverschoben                        |
| zueinander geneigtes J-Aggregat                          |   | rotverschoben                   | zwei Banden: blau- und rotverschoben |
| gleichsinnig geneigtes J-Aggregat                        |  | rotverschoben                   | rotverschoben                        |
| monomolekulare Lamelle mit Übergangsdipolen in der Ebene |  | rotverschoben                   | rotverschoben                        |

Alle Prozesse, die nach der Lichtabsorption in einem Monomer und in einem H-Aggregat stattfinden können, sind in Abbildung 17 zusammenfassend dargestellt. Ein Monomer nach der Anregung durch Lichtabsorption und dem Übergang in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes kann durch Fluoreszenz seine restliche Anregungsenergie freigeben. Der Übergang in den Triplett-Zustand  $T_M$  und die Phosphoreszenz findet beim Monomer nur im geringen Ausmaß statt. Der Triplett-Zustand

des Monomers  $T_M$  und der Aggregate  $T_D$  mit verschiedener Anordnung der Polarisationsachsen besitzen die gleiche Energie, weil die Exciton-Energieniveau-Aufspaltung nur Singulett-Zustände betrifft. Ein H-Aggregat, wie oben diskutiert, kann nach der Lichtabsorption nur in den angeregten Singulett-Zustand mit der höchsten Energie  $S'_{ID}$  übergehen. Nach der Anregung erfolgt eine schnelle innere Umwandlung (IU), wobei das Aggregat in den verbotenen angeregten Exciton-Singulett-Zustand mit der niedrigsten Energie  $S'_{ID}$  übergeht. Deshalb findet keine Fluoreszenz statt, weil es den Übergang von  $S'_{ID}$  in den Grundzustand  $S_D$  erfordern würde. Der strahlende Übergang von  $S'_{ID}$  in den Grundzustand  $S_D$  ist jedoch formal verboten, weil, wie oben diskutiert, das Übergangsdipolmoment für diesen Übergang Null beträgt. Deshalb findet nach dem Übergang in den Singulett-Zustand  $S'_{ID}$  ein Interkombination-Übergang (IK) statt, wobei eine effiziente Anregung des Triplett-Zustandes  $T_D$  im Aggregat erfolgt. Als Folge wird beim Übergang in den Grundzustand  $S_D$  eine Verstärkung des Phosphoreszenz-Vermögens eines Farbstoffes beobachtet, die durch Aggregation der Farbstoff-Moleküle verursacht wird. Dieses Phänomen wird auch bei den geneigten und gleichsinnig geneigten J-Aggregaten beobachtet.<sup>[54,62]</sup>



**Abbildung 17:** Energieniveau-Diagramm mit Exciton-Banden-Struktur für H-Aggregat. M = Monomer; D = Dimer;  $S_M$  = Grundzustand des Monomers;  $S_D$  = Grundzustand des Dimers;  $S'_M$  = angeregter Singulett-Zustand des Monomers;  $S'_{ID}$  und  $S'_{ID}$  = angeregte Singulett-Zustände des Dimers;  $T_M$  = Triplett-Zustand des Monomers;  $T_D$  = Triplett-Zustand des Dimers; A = Absorption; F = Fluoreszenz; P = Phosphoreszenz; IU = innere Umwandlung; IK = Interkombination (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[54]</sup>

<sup>62</sup> E.G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721-722.

Die Entstehung der H- und verschiedener J-Aggregate wurde bei einer Reihe verschiedener Farbstoffe wie Phthalocyanin,<sup>[63]</sup> drei verschiedenen Thiocarbocyanin- und zwei Thiadicarbocyanin-Farbstoffen<sup>[64]</sup> beobachtet und mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Die J-Aggregate der Cyanine wurden auch durch Injektion von kolloidalem CdTe zur Farbstoff-Lösung dargestellt.<sup>[65]</sup> In Zeolithen wurde die Entstehung Anthracen-Dimeren beobachtet.<sup>[66]</sup> Die Entstehung verschiedener, vom Lösungsmittel abhängiger Aggregate wurde auch bei Xanthen-Farbstoffen wie Rhodamin B und Rhodamin 6G beobachtet.<sup>[55]</sup> Ebenfalls wurden J-Aggregate und H-Aggregate von verschiedenen Rhodaminen in Silica-Materialien mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[67,68,69,70,71,72]</sup> Optische Eigenschaften von J-Aggregaten von verschiedenen Farbstoffen wie Cyanine, Porphyrine, Phthalocyanine, und Perylenbisimide sowie ihre potentielle Anwendungsmöglichkeiten sind in einer Übersicht von Würthner *at al.* zusammengefasst.<sup>[73]</sup>

Bei der Wechselwirkung der Moleküle von Rhodamin 110 mit der Oberfläche der Silica-Materialien mit verschiedenem Gehalt an Silanol-Gruppen und verschiedenem Kondensationsgrad entstehen abhängig von der Hydrophobizität der Oberfläche entweder zueinander geneigte oder gleichsinnig geneigte J-Aggregate.<sup>[68]</sup> Wenn die Oberfläche weniger Silanol-Gruppen enthält, also hydrophober ist, ordnen sich die Farbstoff-Moleküle parallel zu der Oberfläche. Dabei entstehen *head-to-tail* J-Aggregate (extrem gleichsinnig geneigt) (1, Abbildung 18). Bei hydrophilerem Charakter der Porenoberfläche (mehr Silanol-Gruppen) ordnen sich die Rhodamin-Moleküle unter einem Winkel zu der Oberfläche, um den Kontakt der hydrophilen Silanol-Gruppen mit den hydrophoben Farbstoff-Molekülen zu verringern (2), wobei zueinander geneigte J-Aggregate entstehen. Da der Farbstoff im ersten Fall während des Sol-Gel-Prozesses zu dem Material mit vielen -OCH<sub>3</sub>-Gruppen zugegeben

<sup>63</sup> X.-F. Zhang, Q. Xi, J. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6726–6733.

<sup>64</sup> B.I. Shapiro, L. V. Chirkova, a. I. Tolmachev, Y.L. Slominskii, V. a. Kuzmin, *High Energy Chemistry* **2010**, *44*, 418–422.

<sup>65</sup> D. Savateeva, D. Melnikau, V. Lesnyak, N. Gaponik, Y.P. Rakovich, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10816–10820.

<sup>66</sup> O.-H. Kwon, H. Yu, D.-J. Jang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3970–3974.

<sup>67</sup> K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem. B* **1986**, *90*, 5094-5101.

<sup>68</sup> F. Monte, D. Levy, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8080-8086.

<sup>69</sup> F. Monte, J.D. Mackenzie, D. Levy, *Langmuir* **2000**, *16*, 7377-7382.

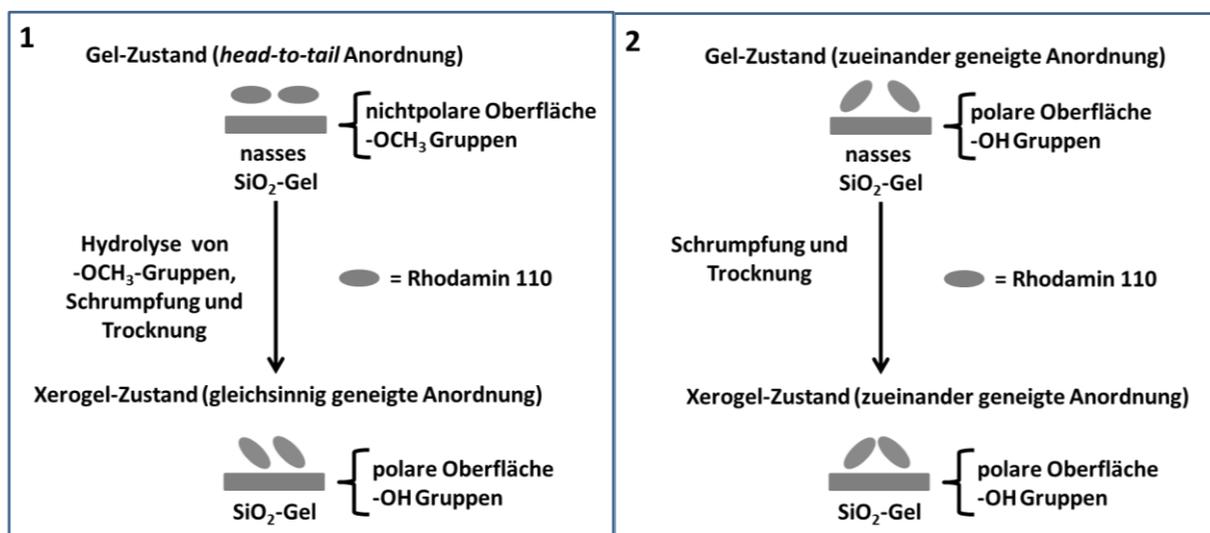
<sup>70</sup> F. Monte, M.L. Ferrer, D. Levy, *Langmuir* **2001**, *17*, 4812-4817.

<sup>71</sup> M.L. Ferrer, F. Monte, D. Levy, *Langmuir* **2003**, *19*, 2782-2786.

<sup>72</sup> C.M. Carbonaro, P.C. Ricci, S. Grandi, M. Marceddu, R. Corpino, M. Salis, A. Anedda, *RSC Advances* **2012**, *2*, 1905–1912.

<sup>73</sup> F. Würthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Möllner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.

wird, erfolgt während der weiteren Hydrolyse und Kondensation des Materials die Hydrolyse von  $-OCH_3$ -Gruppen, wobei die Oberfläche polarer wird. Dies führt zu einem Übergang der *head-to-tail* J-Aggregate zu gleichsinnig geneigten J-Aggregaten (1).<sup>[68]</sup> Im zweiten Fall wird der Farbstoff zum Material mit den vielen OH-Gruppen zugegeben, wobei sich die Polarität der Oberfläche während der Kondensation nicht mehr stark verändert. In diesem Fall kommen die Moleküle der zueinander geneigten J-Aggregate nach der vollständigen Kondensation und Schrumpfung näher zueinander (2), wobei keine Umwandlung der Anordnung stattfindet.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Formation der J-Aggregate mit der gleichsinnig geneigten (1) und der zueinander geneigten (2) Anordnung der Polarisationsachsen der Moleküle in einem Silica-Material (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[68]</sup>

## 1.2 Mesoporöse Silicamaterialien

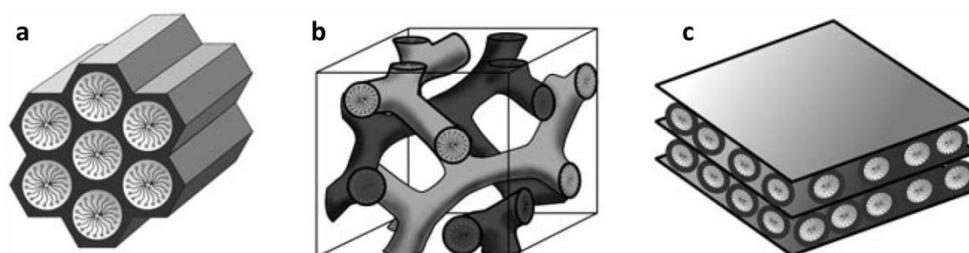
Poröse Materialien werden nach ihrer Porengröße in mikro-, meso- und makroporöse Materialien eingeteilt:<sup>[74]</sup>

- Materialien mit einem Porendurchmesser unter 2 nm sind mikroporös
- zwischen 2 und 50 nm mesoporös
- über 50 nm makroporös.

<sup>74</sup> K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.

Da Mesoporen einen Größenbereich aufweisen, der optimal für FRET ist (1-8 nm), wurde in der Arbeit mit mesoporösen Organosilicamaterialien gearbeitet, um auf dieser Grundlage Materialien mit guten FRET-Eigenschaften darzustellen.

Mesoporöse Silicamaterialien mit einheitlichem Porendurchmesser wurden zuerst 1990 durch Yanagisawa *et al.* dargestellt.<sup>[75]</sup> Dabei wurde das Schichtsilicat Kanemit als Edukt verwendet und in Anwesenheit von verschiedenen Alkyltrimethylammonium-Tensiden fand eine Kondensation der einzelnen Schichten statt. So konnte ein dreidimensionales SiO<sub>2</sub> Netzwerk erhalten werden. Charakteristisch für dieses Material sind hohe spezifische Oberflächen von ca. 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> und enge Porengrößenverteilungen mit Poren zwischen 2 und 4 nm, abhängig von der Länge der Alkylkette des Tensides. Zwei Jahre später (1992) berichtete die Mobil Oil Company über die Entwicklung von M41S-Materialien, einer neuen Klasse periodisch mesoporöser Silicamaterialien mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu 1400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> und Poren im Größenbereich zwischen 2 und 10 nm.<sup>[76,77]</sup> Typische Vertreter dieser Klasse von Materialien weisen unterschiedliche Symmetrien auf, so ist MCM-41 hexagonal (Ebenengruppe *p6mm*), MCM-48 kubisch (Ebenengruppe *la3d*) und MCM-50 lamellar (Ebenengruppe *p2*). Nach dem Entfernen des Tensids wurden in den zwei ersten Fällen Materialien mit der entsprechenden Anordnung der Mesoporen erhalten (Abbildung 19). Nach dem Entfernen des Tensids im Material mit der lamellaren Symmetrie fällt die Struktur zusammen.



**Abbildung 19:** Strukturen mesoporöser M41S-Materialien: (a) MCM-41 (2D-hexagonal, Ebenengruppe *p6mm*), (b) MCM-48 (kubisch, Ebenengruppe *la3d*), (c) MCM-50 (lamellar, Ebenengruppe *p2*).<sup>[78]</sup>

<sup>75</sup> T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.

<sup>76</sup> C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.

<sup>77</sup> J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.

<sup>78</sup> F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.

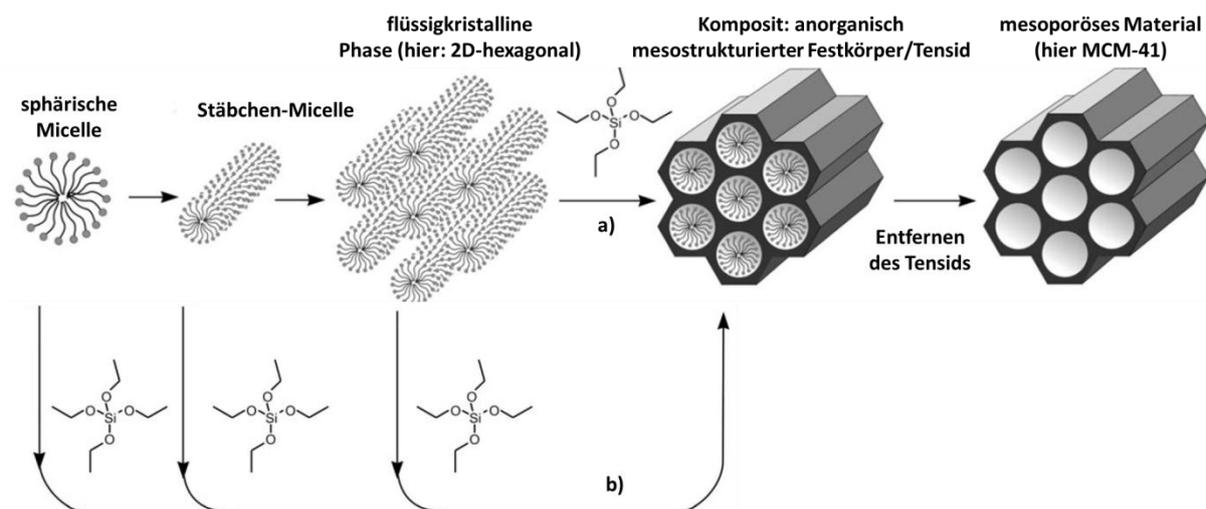
Als Reaktionsmechanismus für die Synthese derartigen Zweiphasen-Systemen wurde ein echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (*true liquid crystal templating*) vorgeschlagen. Die lyotrope flüssigkristalline Phase wird laut dem Mechanismus ohne einen Präcursor bei hoher Konzentration eines Tensids gebildet. Die Wände der porösen Materialien werden dabei durch Silicate gebildet, die sich zwischen den geordneten Tensid-Micellen organisieren und kondensieren (Abbildung 20a).<sup>[79,76]</sup> Auch ein kooperativer flüssigkristalliner Templat-Mechanismus wurde vorgeschlagen, der die existierende experimentelle Daten besser erklären konnte (Abbildung 20b).<sup>[80,81]</sup> Der Mechanismus erklärt z.B., warum die mesostrukturierte Materialien unter Bedingungen dargestellt werden können, unter denen die Silicate alleine nicht ausreichend kondensieren (pH von 12 bis 14) und die Tenside alleine keine flüssigkristalline Phase bilden (niedrige Tensid-Konzentrationen). Dieser Mechanismus beruht auf der kooperativen Bildung anorganisch-organischer Phasengrenzflächen. Dabei entsteht eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen den mehrzähligen oligomeren Silica-Polyanionen und den geladenen Kopfgruppen der Tenside. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und der Silica-Phase und die van-der-Waals-Wechselwirkungen, fördern die Entstehung der flüssigkristallinen Phase und die anschließende Kondensation der Silicate, wobei ein Komposit-Material entsteht (Abbildung 20b).

---

<sup>79</sup> G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366-368.

<sup>80</sup> A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.

<sup>81</sup> Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.



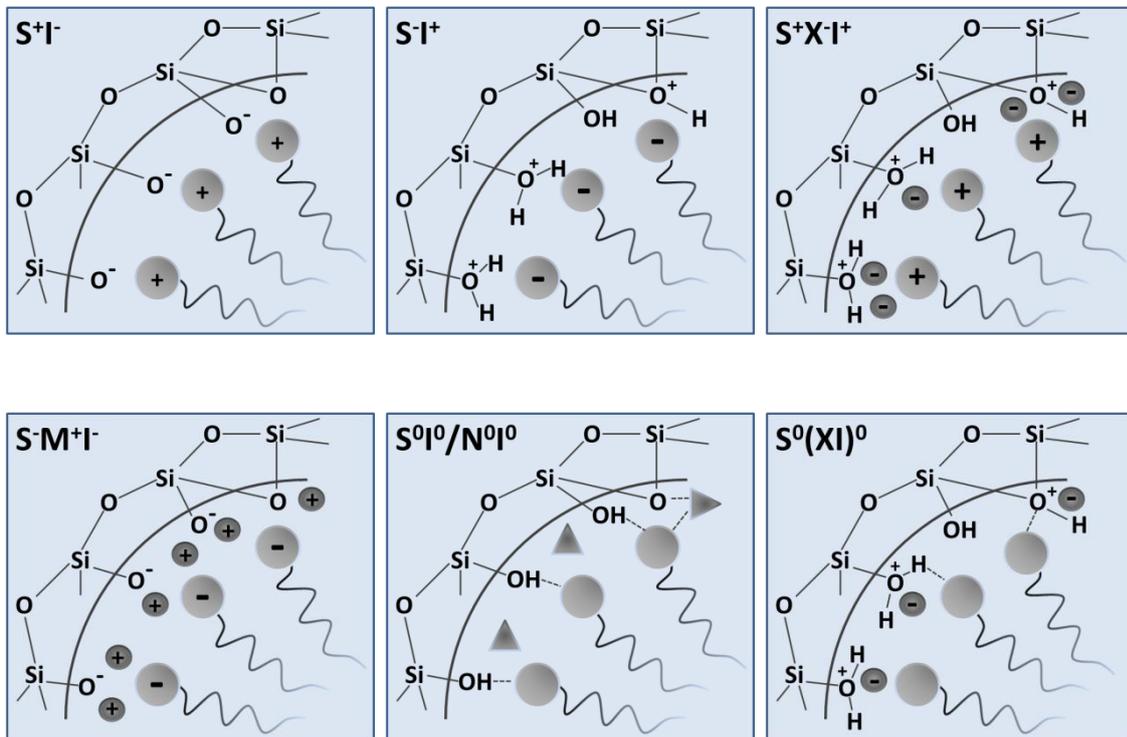
**Abbildung 20:** Bildung mesoporöser Materialien durch echter (a) und kooperativer (b) Flüssigkristall-Template-Mechanismus.<sup>[78]</sup>

Es gibt sechs mögliche Syntheserouten zur Darstellung von Komposit-Materialien (Abbildung 21).<sup>[78,81,82,83]</sup> In der Arbeit wurden die Organosilica-Materialien unter basischen Bedingungen dargestellt, wobei Silica-Spezies in anionischer Form ( $I^-$  ( $I=$ inorganic species)) vorliegen. Die Synthese erfolgte mit Hilfe der kationischen Tensiden  $S^+$  ( $S=$ surfactant). Dieses Pfad wird als  $S^+I^-$  bezeichnet. Als Tenside werden dabei z.B. langkettige Alkyltrimethylammonium- und Alkylpyridiniumverbindungen eingesetzt. Beim Anwenden von anionischen Tensiden ( $S^-$ ) wie z.B. langkettigen Alkylphosphaten und -sulfonaten, wird in dem pH-Bereich gearbeitet, wo die anorganische Komponente in kationischer Form vorliegt ( $I^+$ , Pfad  $S^-I^+$ ). Die Silicaspezies werden z.B. bei  $pH \approx 2$  positiv geladen. Mesostrukturierte Silicamaterialien können auch bei sauren Bedingungen ( $I^+$ ) durch Einsatz der kationischer Tenside ( $S^+$ ) dargestellt werden, wobei ein Halogen-Anion ( $X^-$ ) als Vermittler-Ion dient (Pfad  $S^+X^-I^+$ ). Analog dienen Vermittler-Kationen ( $M^+$ , z.B.  $Na^+$ ,  $K^+$ ) zwischen den anionischen Tensiden und negativ geladenen anorganischen Spezies (Pfad  $S^-M^+I^-$ ). Die Wechselwirkung zwischen den anorganischen und organischen Molekülen bei der Darstellung dieser Materialien kann auch durch Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen erfolgen. Dies ist der sogenannte neutrale Pfad mit ungeladenen Silicaspezies ( $I^0$ ), wobei dieses als  $S^0I^0$  beim Einsatz der Polyethylenoxide und  $N^0I^0$  für Anwendung der langkettigen Amine als

<sup>82</sup> Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.

<sup>83</sup> G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093–4138.

nichtionischen Tenside bezeichnet wird. Falls geladene Silicaspezies Paare mit entgegengesetzt geladenen Ionen bilden, wird der Pfad  $S^0(XI)^0$  genannt.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung möglicher Synthesewege mesostrukturierter Silicamaterialien bei dem Einsatz der Silicaspezies bei basischen ( $I^-$ ), sauren ( $I^+$ ) oder neutralen ( $I^0$ ) Bedingungen und der kationischen ( $S^+$ ), anionischen ( $S^-$ ) oder nichtionischen ( $S^0$ ) Tensiden (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[83]</sup>

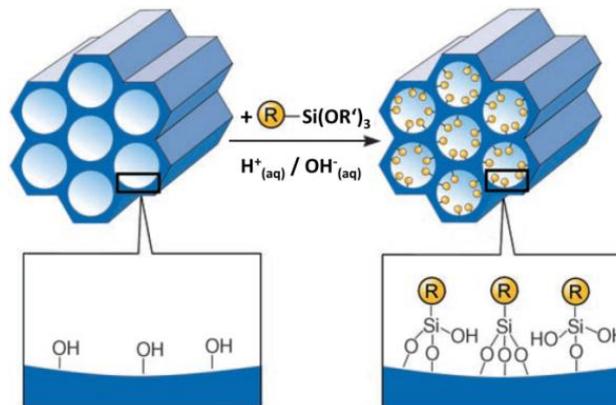
### 1.3 Mesoporöse Organosilicas

Die mesoporösen Organosilica-Materialien enthalten neben den anorganischen auch organische Einheiten. Diese Hybridmaterialien können auf drei unterschiedlichen Wegen dargestellt werden.<sup>[78]</sup>

#### 1.3.1 Darstellung Organosilicas durch Pfropfung

Die erste Möglichkeit der Darstellung der Organosilicas ist die nachträgliche Einbringung der organischen Gruppen in rein anorganisch mesostrukturierten Silicamaterialien (Pfropfung), wobei die freien Silanol-Gruppen des Materials durch Reaktion mit Organosilanen ( $(R'O)_3SiR$ ), Chlorsilanen ( $ClSiR_3$ ) oder Silazanen  $NH(SiR_3)_2$  modifiziert werden (Abbildung 22). Die Mesostruktur des Ausgangsmaterials bleibt dabei erhalten. Allerdings wird bei diesem Verfahren die Porosität durch die organischen Moleküle an den Wänden der Poren

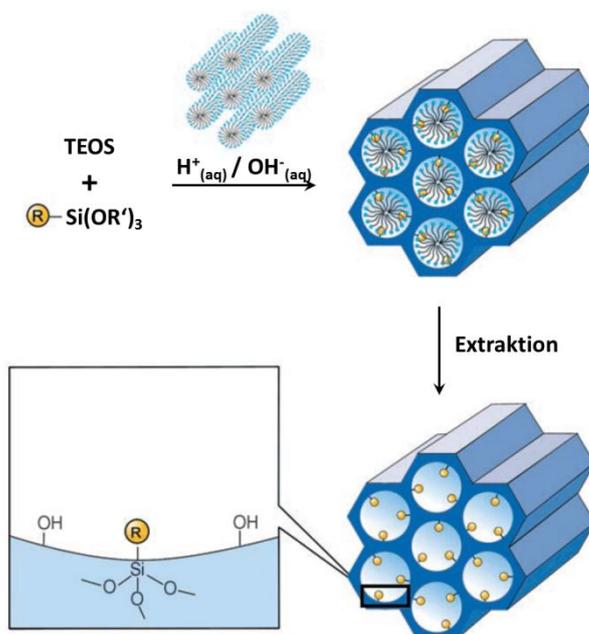
herabgesetzt und manchmal führt diese Methode zum Verschluss der Poreneingänge. Ein weiterer Nachteil ist, dass die organischen Reste durch Pfropfung ggf. nicht homogen verteilt sind.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 22:** Postpräparative Funktionalisierung reiner mesostrukturierter Silicamaterialien (Pfropfung); R = organischer Rest.<sup>[78]</sup>

### 1.3.2 Darstellung Organosilicas durch Cokondensation

Der zweite Weg, die organisch-anorganischen mesostrukturierten Silicahybridmaterialien zu erhalten, ist die Cokondensation von Tetraalkoxysilanen  $((RO)_4Si$  mit Trialkoxyorganosilanen  $((R'O)_3SiR)$  (Abbildung 23). Bei dieser Methode ist die Verteilung der organischen Reste homogener und ein Porenverschluss tritt nicht auf. Ab einem bestimmten Gehalt an Organosilanen nimmt aber die mesoskopische Ordnung der auf diese Weise dargestellten Hybridmaterialien ab. Außerdem können die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der organischen und anorganischen Vorstufe dazu führen, dass mit steigendem Trialkoxyorganosilan-Gehalt im Reaktionsgemisch die Homokondensation begünstigt wird. Dies verursacht eine nicht homogene Verteilung der organischen Reste, schließlich auch die mögliche Entstehung eines Zweiphasensystems.



**Abbildung 23:** Cokondensation von Tetraalkoxysilanen (hier: TEOS) mit Trialkoxyorganosilanen ((R'O)<sub>3</sub>SiR) in Gegenwart von Tensiden; R = organischer Rest.<sup>[78]</sup>

### 1.3.3 Darstellung periodisch mesoporöser Organosilicas (PMOs)

Durch Anwenden des Konzeptes der Darstellung von Xero- oder Aerogelen mittels des Sol-Gel-Prozesses aus bis- und mehrfach-silylierten Organosilica-Vorstufen<sup>[84,85,86]</sup> wurde der dritte Weg der Erzeugung von mesoporösen Organosilica-Materialien entwickelt (Abbildung 24). Durch Kondensation derartiger bis-silylierter Organosilica-Vorstufen ((RO)<sub>3</sub>Si-R'-Si(OR)<sub>3</sub>) in Gegenwart strukturdirigierender Tenside wurden 1999 zum ersten Mal periodisch mesoporöse Organosilicas (PMOs) dargestellt.<sup>[87,88,89]</sup> Diese Materialien enthalten wie auch die Aero- und Xerogele mit verbrückten Polysilsesquioxane organische Reste, die durch zwei kovalente Bindungen in dem Gerüst eingebaut sind. Im Gegensatz zu diesen sind die Poren der PMOs aber periodisch angeordnet und weisen eine enge Porengrößenverteilung auf.<sup>[78,90]</sup>

<sup>84</sup> K.J. Shea, D.A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700–6710.

<sup>85</sup> D.A. Loyt, K.J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431–1442.

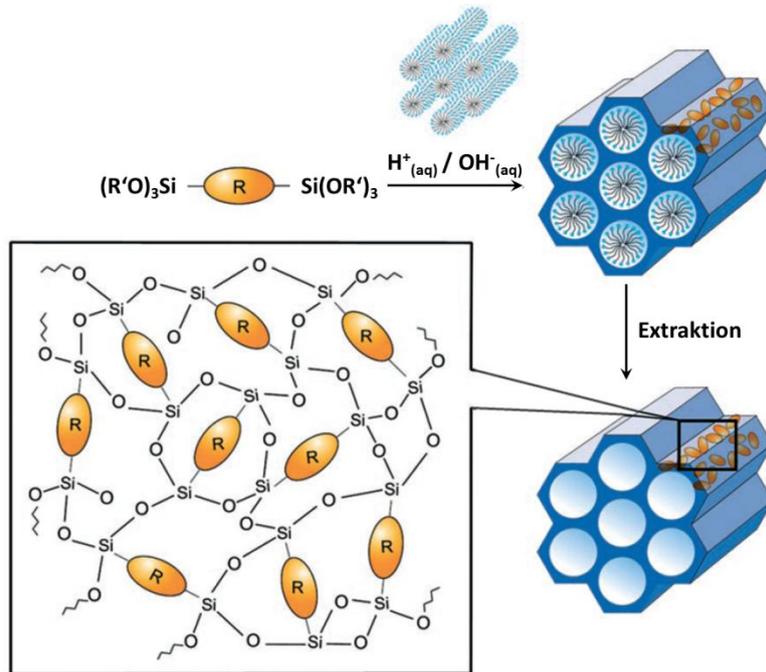
<sup>86</sup> K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306–3319.

<sup>87</sup> S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.

<sup>88</sup> B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308.

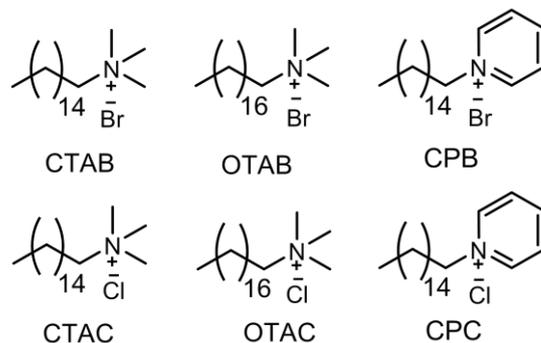
<sup>89</sup> T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.

<sup>90</sup> F. Hoffmann, M. Fröba, *Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials in The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials* Edited by K. Rurack, R. Martínez-Máñez, Wiley, New Jersey, **2010**.



**Abbildung 24:** Darstellung von PMOs aus bis-silylierten Organosilica-Vorstufen  $((RO)_3Si-R'-Si(OR)_3)$  und strukturdirigierenden Tensiden; R = organischer Rest.<sup>[78]</sup>

### 1.3.3.1 Darstellung von PMOs mit ionischen Tensiden



**Abbildung 25:** Häufig für die PMO-Synthesen eingesetzte ionische Tenside.

Bei den PMO-Synthesen werden meistens Bromid- und Chlorid-Salze langkettiger Alkyltrimethylammoniumverbindungen wie Hexadecyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid (CTAB oder CTAC), Octadecyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid (OTAB oder OTAC) als ionische Tenside eingesetzt.<sup>[78]</sup> Analog werden auch Bromid- und Chlorid-Salze der Alkylpyridiniumverbindungen (CPB und CPC) verwendet (Abbildung 25).

Bei der Anwendung der Tenside dieser Klasse in den ersten Arbeiten wurden PMOs mit nicht aromatischen organischen Brücken wie z.B. Ethan (**1**, Abbildung 26) und Ethen (**2**) erhalten.<sup>[87,88,89,91]</sup>

Mit ionischen Tensiden wurden auch verschiedene PMO-Materialien mit aromatischen organischen Brücken dargestellt. Mit Hexadecylpyridiniumchlorid (CPC) als SDA wurden mesostrukturierte Materialien mit organischen Brücken wie z.B. Benzen (**3**, Abbildung 26),<sup>[92]</sup> Toluol (**4**), *p*-Xylen (**5**) und *p*-Dimethoxybenzen (**6**) dargestellt.<sup>[93]</sup> Mit OTAC wurde ein Benzen-verbrücktes PMO<sup>[94]</sup> sowie ein Naphthalen-verbrücktes (**7**) PMO dargestellt.<sup>[95]</sup> 2,6-Bis(triethoxysilyl)anthracen (**8**) wurde mit Tensid 1,12-Bis(octadecyldimethyl-ammonium)dodecandibromid zu einem PMO-Material umgesetzt.<sup>[96]</sup>

PMO-Materialien mit organischen aromatischen Brücken mit Heteroatom wurden mit ionischen Tensiden aus einem 9(10*H*)-Acridon-verbrückten (**9**, Abbildung 26)<sup>[97]</sup> und einem Thiophen-verbrückten Präcursor erhalten (**10**)<sup>[92]</sup>.

---

<sup>91</sup> T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 139-144.

<sup>92</sup> C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539–2540.

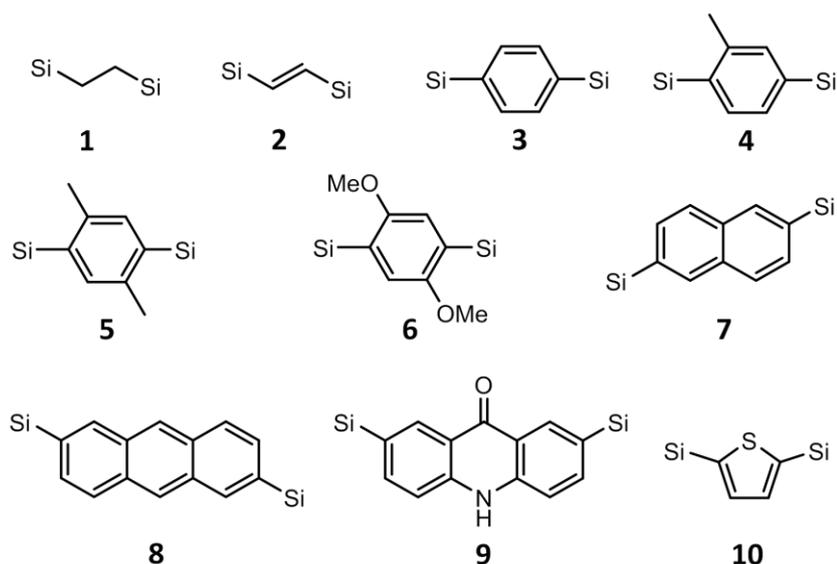
<sup>93</sup> G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202–3206.

<sup>94</sup> M.P. Kapoor, M. Yanagi, Y. Kasama, T. Yokoyama, S. Inagaki, T. Shimada, H. Nanbu, L.R. Juneja, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3305–3311.

<sup>95</sup> Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495–4498.

<sup>96</sup> Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 535–540.

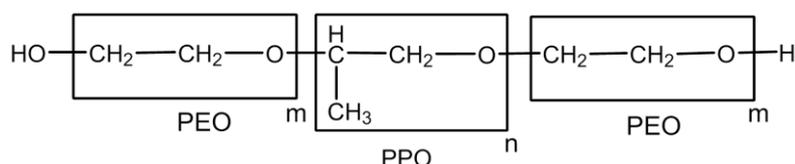
<sup>97</sup> H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2009**, 6032–6034.



**Abbildung 26:** Die mit ionischen Tensiden zu PMOs umgesetzten bis-silylierten Organosilica-Vorstufen. Die endständigen  $\text{Si} = \text{Si}(\text{OR})_3$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

### 1.3.3.2 Darstellung von PMOs mit nichtionischen Tensiden

Als nichtionische strukturdirigierenden Agentien (SDA) werden bei den PMO-Synthesen Triblockcopolymerer PEO-PPO-PEO (PEO = Polyoxyethylen, PPO = Polyoxypropylen) wie P123<sup>®</sup> ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), F127<sup>®</sup> ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) und B50-6600 ( $\text{EO}_{39}\text{BO}_{47}\text{EO}_{39}$ , BO = Butylenoxid) eingesetzt (Abbildung 27)<sup>[90]</sup>, um größere Poren zu erhalten.



**Abbildung 27:** Allgemeine Struktur der Triblockcopolymerer.<sup>[90]</sup>

Mit Tensiden dieser Klasse wurden Ethan-<sup>[98,99,100,101,102,103,104]</sup> Ethen- und Benzen-verbrückte PMOs<sup>[105,106,107]</sup>, ein hochgeordnetes Thiophen-verbrücktes PMO<sup>[108]</sup>, ein chirales Norbornan-

<sup>98</sup> O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032–2033.

<sup>99</sup> M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, E.M. Wong, J.-S. Lin, B.P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411–4412.

<sup>100</sup> W. Guo, J.-Y. Park, M.-O. Oh, H.-W. Jeong, W. Cho, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2295–2298.

<sup>101</sup> X.Y. Bao, X.S. Zhao, X. Li, P.A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4684–4689.

<sup>102</sup> X.Y. Bao, X.S. Zhao, S.Z. Qiao, S.K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16441–16450.

<sup>103</sup> W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Commun.* **2003**, 2692–2693.

<sup>104</sup> J.R. Matos, M. Kruk, L.P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G.A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1903–1905.

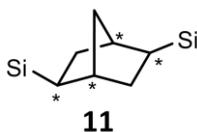
<sup>105</sup> Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410–2411.

<sup>106</sup> W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756–1762.

<sup>107</sup> M. Mandal, A.S. Manchanda, J. Zhuang, M. Kruk, *Langmuir* **2012**, *28*, 8737–8745.

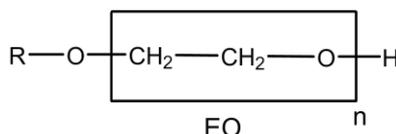
<sup>108</sup> J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 804–808.

(**11**, Abbildung 28)<sup>[109]</sup> und ein Acridon-verbrücktes (**9**, Abbildung 26)<sup>[110]</sup> PMO-Material erhalten.



**Abbildung 28:** Norbornan-verbrückter Precursor. Die endständigen Si = Si(OR)<sub>3</sub> mit R = CH<sub>3</sub>.

Unter sauren Bedingungen können PMOs auch mit nichtionischen Polyoxyethylenalkylether als SDA dargestellt werden. Zu den oft eingesetzten Tensiden dieser Klasse, die außer hydrophilen Poly(ethylenoxid)-Kette (EO) eine lange hydrophobe Alkylkette enthalten (Abbildung 29), gehören Polyoxyethylen-(10)-hexadecylether (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(EO)<sub>10</sub>OH; Brij 56) und Polyoxyethylen-(10)-stearylether (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>(EO)<sub>10</sub>OH; Brij 76).



**Abbildung 29:** Allgemeine Struktur der Polyoxyethylenalkylether. R = Alkylkette.

Mit diesen Brij-Tensiden wurden Ethan-verbrückte PMOs,<sup>[111,112,113,114]</sup> PMOs mit Methylene- (**12**, Abbildung 30), Ethen- und Benzen-Brücken<sup>[106,111,115]</sup>, PMOs, die 4-Phenylether- (**13**) und 4-Phenylsulfid-Brücken<sup>[116]</sup> (**14**) enthalten, dargestellt. Mit diesen Tensiden gelang auch die Synthese von PMOs mit Phenylene-Brücken, die verschiedenen Methylene-Gruppen enthalten (**15**, **16**)<sup>[117]</sup>, eines chiralen PMOs aus dem chiralen Monomer 1,4-Bis(triethoxysilyl)-2-(1-methoxyethyl)benzen (**17**) mit einem Enantiomerenüberschuss von 88 % ee<sup>[118]</sup> und eines PMO-Materials durch Kondensation des Triflat-Salzes von Bis(triethoxysilyl)mesitylacridin

<sup>109</sup> T.Y. Zhuang, J.Y. Shi, B.C. Ma, W. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6026–6029.

<sup>110</sup> Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4399–4403.

<sup>111</sup> M.C. Burleigh, S. Jayasundera, C.W. Thomas, M.S. Spector, M.A. Markowitz, B.P. Gaber, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 728–733.

<sup>112</sup> M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, S. Jayasundera, M.S. Spector, C.W. Thomas, B.P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12628–12634.

<sup>113</sup> S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.* **2002**, 2118–2119.

<sup>114</sup> A. Sayari, Y. Yang, *Chem. Commun.* **2002**, 2582–2583.

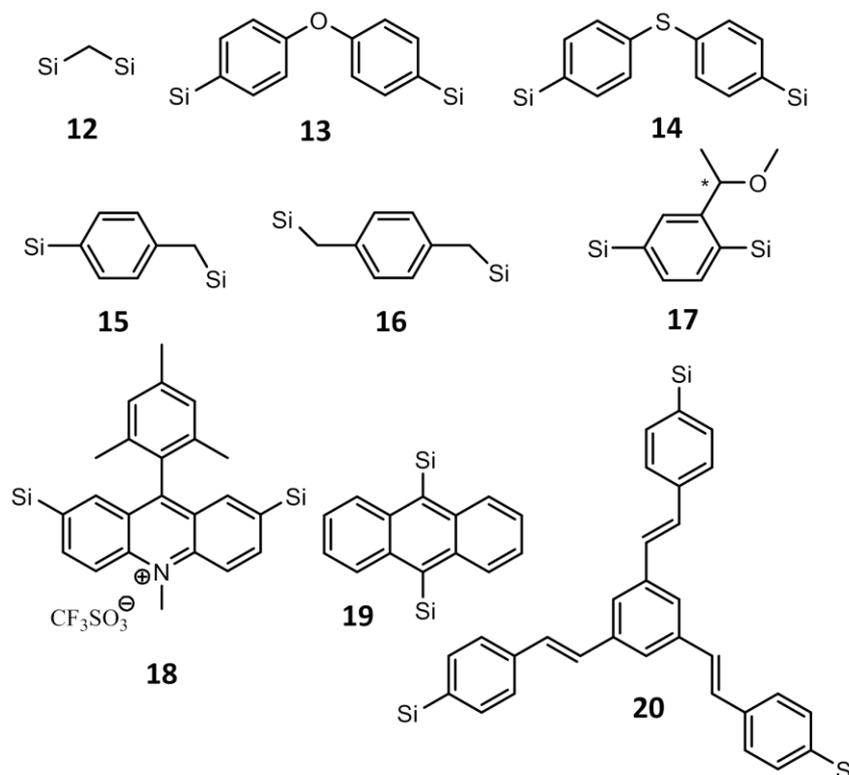
<sup>115</sup> W. Wang, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4886–4889.

<sup>116</sup> W.J. Hunks, G.A. Ozin, *Chem. Commun.* **2004**, 2426–2427.

<sup>117</sup> W.J. Hunks, G.A. Ozin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5456–5470.

<sup>118</sup> J. Morell, S. Chatterjee, P.J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5935–5940.

(18)<sup>[119]</sup>. Mit Brij-Tensiden wurden auch PMO-Filme aus dem 9,10-Anthracen-verbrückten Präcursor (19)<sup>[95]</sup> und aus einem dreiarmigen dreifach silylierten Phenylvinyl-Monomer erhalten (20).<sup>[120]</sup>



**Abbildung 30:** Die mit nichtionischen Tensiden zu PMOs umgesetzten bis-silylierten Organosilica-Vorstufen. Die endständigen Si = Si(OR)<sub>3</sub> mit R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

### 1.3.3.3 Darstellung von PMOs aus Allylorganosilan-Präcursoren

Ein alternativer Syntheseweg für PMOs wurde durch die Hydrolyse und Kondensation Allylorganosilan-Präcursoren entwickelt (Abbildung 31).<sup>[121,122]</sup> Während der Hydrolyse werden die Allyl-Gruppen der Diallylethoxysilyl- und Triallylsilyl-verbrückten Präcursoren durch OH-Gruppen ersetzt. Die Kondensation dieser Vorläuferverbindungen in Gegenwart der Tenside liefert wie bei den anderen Synthesewegen mesostrukturierte Organosilica-Materialien.

Die alternativen Organosilan-Vorläufer-Verbindungen mit Allyl-Gruppen erlauben die Darstellung der PMO-Präcursoren mit einer großen organischen Brücke, weil die Reinigung

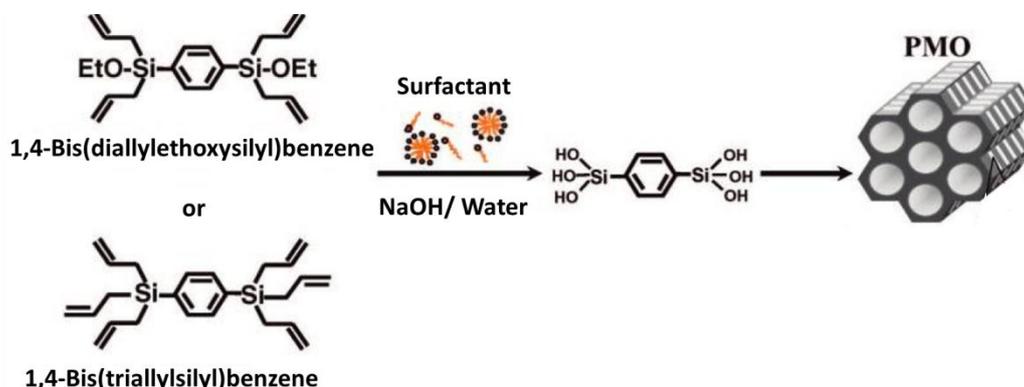
<sup>119</sup> N. Mizoshita, K.-I. Yamanaka, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9235–9237.

<sup>120</sup> N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14225–14227.

<sup>121</sup> M.P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8174–8178.

<sup>122</sup> S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 891–908.

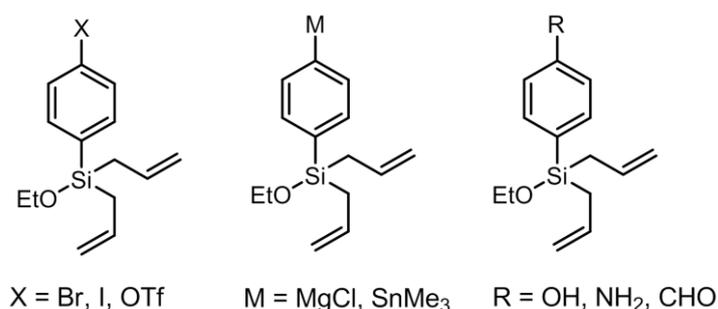
dieser mittels gewöhnlicher Silicagel-Chromatographie durch Abwesenheit der Ethoxy-Gruppen erleichtert wird.



**Abbildung 31:** Darstellung von PMOs durch einen alternativen Syntheseweg aus Allylorganosilan-Präkursoren.<sup>[122]</sup>

Zur Darstellung dieser Allylorganosilan-Präkursoren wurden in der letzten Zeit eine Reihe von molekularen Allylsilan-Baublöcken entwickelt, die MBAS genannt werden (MBAS = *molecular building blocks for allylsilane sol-gel Präkursors*) (Abbildung 32).<sup>[123,124]</sup>

Aus diesen Baublöcken können Präkursoren mit großen organischen Resten durch verschiedene Kopplungs-Reaktionen dargestellt werden, wobei die Kopplung an der Stelle mit X-, M- oder R-Substituenten stattfindet.

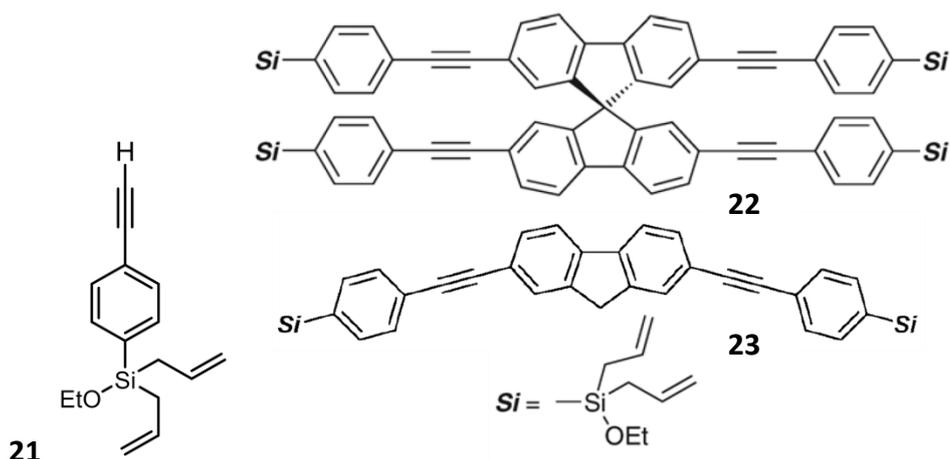


**Abbildung 32:** Beispiele von *molecular building blocks for allylsilane sol-gel Präkursors* (MBAS).<sup>[124]</sup>

Mit einem neu entwickelten Ethinyl-MBAS (**21**, Abbildung 33) ist es gelungen, durch Sonogashira-Kopplung einen Spirobifluoren- (**22**) und einen Fluoren-verbrücktes Allylsilan-Präcursor (**23**) darzustellen und daraus unter sauren Bedingungen mit Brij 76 als Tensid PMOs als Filme zu erhalten.<sup>[124]</sup>

<sup>123</sup> Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, T. Shimada, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11467-11474.

<sup>124</sup> N. Tanaka, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, Y.R. Jorapur, T. Shimada, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5025-5027.

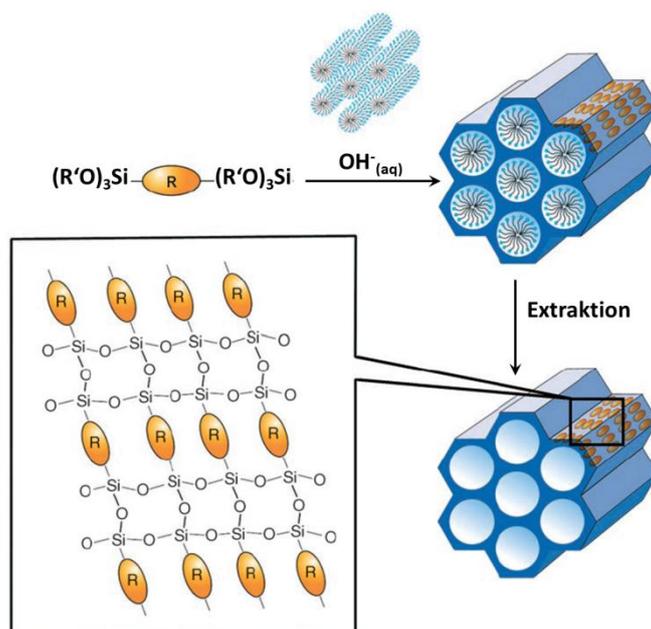


**Abbildung 33:** Ethynyl-MBAS (**21**); Spirobifluorene- (**22**) und Fluorene-verbrückte (**23**) Allylsilan-Präkursoren mit Phenylethynyl-Einheiten, die zur Darstellung von PMOs mit Brij-Tensiden eingesetzt wurden.<sup>[124]</sup>

#### 1.4 PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden

In dieser Arbeit werden PMO-Materialien mit lichtsammelnden und Fluoreszenzeigenschaften, die überwiegend kristallähnliche Porenwände besitzen, behandelt. Deshalb wird auf diese Materialien und auf die Parameter, die für Fluoreszenz- und FRET-Eigenschaften wichtig sind (Porendurchmesser im Bereich von FRET, Organisationsgrad der organischen Brücken und die Rotations-Eigenschaften dieser in der Porenwand), ausführlicher eingegangen.

Die Synthese derartigen Materialien erfolgt unter basischen Bedingungen, weil die Entstehung der kristallähnlichen Anordnung der organischen Reste in der Porenwand (Periodizität auf molekularer Skala) unter diesen Bedingungen begünstigt wird. Eine schematische Darstellung eines PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden ist in Abbildung 34 dargestellt.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 34:** Darstellung von PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden.<sup>[78]</sup>

Mit der Synthese des Benzen-verbrückten (**24**, Tabelle 4) PMOs unter basischen Bedingungen mit OTAC als Tensid wurde zum ersten Mal ein PMO-Material beschrieben, in dem zusätzlich zu der hexagonalen Anordnung der 3,8 nm großen Poren, die hydrophilen Silica-Schichten und die hydrophoben Benzen-Schichten abwechselnd in der Porenwand angeordnet vorlagen.<sup>[60]</sup> Die Molekülschwerpunkte der organischen Brücken bei derartigen Materialien weisen eine periodische Anordnung auf, so dass die Porenwände kristallähnlich aufgebaut sind.<sup>[78]</sup> Die Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms im Weitwinkelbereich ( $2\theta > 10^\circ$ ) des von Inagaki *et al.* synthetisierten Benzen-PMOs entsprechen einer Periodizität von 7,6 Å.<sup>[60]</sup>

Benzen-verbrückte PMO-Materialien mit kristallähnlichen Porenwänden mit verschiedenen Porengrößen von 3,2 bis 3,9 nm wurden abhängig von der Größe der eingesetzten  $C_{14}$ - bis  $C_{18}$ -langen Alkylkette der Alkyltrimethylammonium-Tenside (Abbildung 25), erhalten.<sup>[125]</sup>

Ein PMO mit  $p6mm$  Symmetrie und kristallähnlichen Porenwänden wurde auch aus einem nichtlinearen symmetrischen Präcursor 1,3-Bis(triethoxysilyl)benzen (**25**, Tabelle 4) mit OTAC als Tensid dargestellt.<sup>[126]</sup>

<sup>125</sup> N. Bion, P. Ferreira, A. Valente, I.S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1910–1913.

<sup>126</sup> M.P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1209–1213.

Ein Divinylanilin-verbrücktes PMO (**26**, Tabelle 4) mit kristallähnlichen Porenwänden und Porengröße von 2.8 nm wurde unter basischen Bedingungen mit OTAC dargestellt.<sup>[127]</sup>

Periodizität auf molekularer Skala mit Abstand von 11.9 Å wurde bei einem PMO mit organischer Brücke aus einem aromatischen Ring mit zwei Vinyl-Gruppen (**27**, Tabelle 4) gezeigt. Dieses zweidimensional-hexagonal angeordnete Material, das aus 1,4-Bis((*E*)-2-(triethoxysilyl)vinyl)benzen unter basischen Bedingungen mit OTAC als SDA dargestellt wurde, weist Poren mit Durchmesser von 3.1 nm auf.<sup>[128]</sup> Ebenfalls Vinylbenzen-verbrücktes PMO mit der gleichen Periodizität der organischen Brücken in der Porenwand mit dem Porendurchmesser von 2.6 nm wurde unter basischen Bedingungen mit OTAC als SDA dargestellt.<sup>[129]</sup>

Ein Biphenyl-verbrücktes (**28**, Tabelle 4) PMO mit Periodizität der organischen Brücken in der Porenwand von 11.6 Å wurde erfolgreich aus 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl ebenfalls unter basischen Bedingungen mit OTAC als SDA erhalten. Der Porendurchmesser des zweidimensional-hexagonal angeordneten Materials war 3.5 nm und die Oberfläche  $869 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[130]</sup>

Auch durch Kondensation des 2,6-Naphthylen-verbrückten Organosilan-Präcursors (**29**, Tabelle 4) unter basischen Bedingungen in Gegenwart von OTAC wurde ein PMO-Material mit einer Periodizität wie auf Meso- so auch auf Molekular-Skala erhalten. Die spezifische Oberfläche des Materials betrug  $807 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und der Porendurchmesser war 3.7 nm.<sup>[131]</sup>

Durch den Syntheseweg aus Allylorganosilanen wurden aus 1,4-Bis(diallylethoxysilyl)benzen (**30**, Tabelle 4) und 1,4-Bis(triallylsilyl)benzen (**31**, Tabelle 4) auch Biphenyl-verbrücktes PMO mit kristallähnlichen Porenwänden unter basischen Bedingungen mit OTAC als SDA dargestellt (Abbildung 31). Das Röntgenpulverdiffraktogramm des mesoporösen Silicahybridmaterials aus 1,4-Bis(diallylethoxysilyl)benzen zeigte im Weitwinkelbereich ( $2\theta > 10^\circ$ ) drei Reflexe, die der Periodizität von 7.6 Å in der Porenwand (wie bei dem aus 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzen dargestellten PMO) entsprechen.<sup>[121,122]</sup>

<sup>127</sup> M. Beretta, J. Morell, P. Sozzani, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2495-2497.

<sup>128</sup> A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12194–12195.

<sup>129</sup> M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6674–6678.

<sup>130</sup> M.P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15176–15177.

<sup>131</sup> N. Mizoshita, Y. Goto, M.P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 219–226.

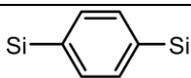
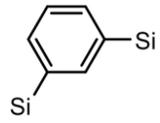
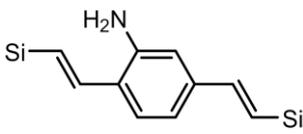
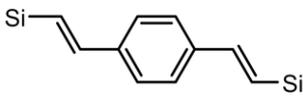
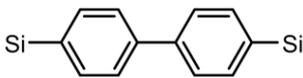
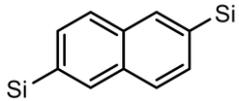
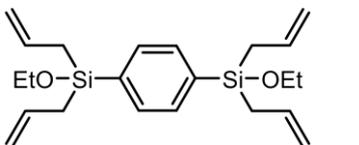
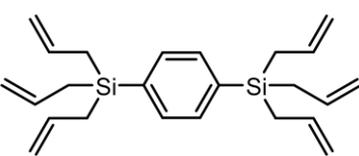
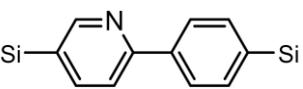
Die Reflexe des aus 1,4-Bis(triallylsilyl)benzen dargestellten Materials waren in diesem Winkelbereich nicht so scharf wie diese bei dem PMO aus 1,4-Bis(diallylethoxysilyl)benzen, was auf niedrigere Kristallinität der Porenwände hinweist.<sup>[121,122]</sup>

Ein PMO-Material mit kristallähnlichen Porenwänden wurde durch Kondensation des 2-Phenylpyridin-verbrückten (**32**, Tabelle 4) Präcursors erhalten, wobei der Porendurchmesser 3.7 nm und die Periodizität auf molekularer Skala 11.7 Å betrug.<sup>[132]</sup>

---

<sup>132</sup> M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 11667-11671.

**Tabelle 4:** Periodizität in der Porenwand und die Präkursoren, aus welchen die PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden dargestellt wurden.

| Präkursoren mit endständigen<br>Si = Si(OEt) <sub>3</sub>                           | Nummer    | Periodizität in der Porenwand/ Å    |
|---|-----------|-------------------------------------|
|    | <b>24</b> | 7.6 <sup>[60]</sup>                 |
|    | <b>25</b> | 7.6 <sup>[126]</sup>                |
|    | <b>26</b> | 11.8 <sup>[127]</sup>               |
|    | <b>27</b> | 11.9 <sup>[128,129]</sup>           |
|    | <b>28</b> | 11.6 <sup>[130]</sup>               |
|   | <b>29</b> | 9.8 <sup>[131]</sup>                |
|  | <b>30</b> | 7.6 <sup>[121,122]</sup>            |
|  | <b>31</b> | nicht bestimmt <sup>[121,122]</sup> |
|  | <b>32</b> | 11.7 <sup>[132]</sup>               |

### 1.5 Fluoreszente mesostrukturierte Organosilica-Materialien

Mesostrukturierte fluoreszente Organosilica-Materialien können auf folgende Weise erhalten werden: (1) Darstellung eines reinen Silicamaterials und nachträgliches Beladen mit nicht silylierten Fluorophor-Molekülen oder direkte Zugabe der Farbstoffmoleküle während der Synthese ins Reaktionsgemisch, wobei diese dann physikalisch in den Mesoporen mit Tensid eingeschlossen werden; (2) Cokondensation eines silylierten Fluorophores und eines anorganischen oder organischen Silica-Präcursors im großen Überschuss; (3) Kondensation

eines reinen Fluorophor-verbrückten Organosilan-Präcursors.<sup>[133,134]</sup> Diese Synthesewege werden im Folgenden einzeln vorgestellt.

### 1.5.1 Fluorophor-beladene reine Silica-Materialien

Auf dem ersten Syntheseweg wurden z.B. mit Tetraphenylporphyrin beladene MCM-41-Materialien mit verschiedenen Porendurchmessern dargestellt.<sup>[135]</sup> Eine Reihe von Triarylmethyl-Kationen wie z.B. Malachitgrün wurden stufenweise in den Poren von MCM-41 synthetisiert und als Photosensibilisatoren zur Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien eingesetzt.<sup>[136]</sup> Die verwendete Methode wurde zum Beladen von Zeoliten mit Farbstoffen entwickelt und wird als *ship-in-a-bottle-synthesis* bezeichnet.<sup>[137]</sup>

Bei der direkten Zugabe der Farbstoffmoleküle wie z.B. Rhodamin 6G während der Synthese ins Reaktionsgemisch können die Moleküle bis auf 2-3 nm voneinander getrennt vorliegen und bilden keine Aggregate im Gegenteil zu Lösungen, wo diese schon bei den viel niedrigeren Konzentrationen (ab dem mittleren Abstand zwischen Molekülen von 50 nm) durch Zusammenstöße der Moleküle bei der Diffusion Dimere bilden können.<sup>[138,139]</sup> Bei den Synthesen wurden zusätzlich zu TEOS noch Methyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan oder Phenyltriethoxysilan als Copräcursoren eingesetzt, um aufgrund der hydrophoben Wirkung organischer Gruppen den Wasser-Gehalt im beladenen Material zu erniedrigen.<sup>[139]</sup>

Die Fähigkeit von Tensiden, organische Moleküle im Wasser zu lösen, ermöglichte z.B. die Eintopf-Synthese eines Chlorophyll-enthaltenden MCM-41-Materials, bei dem der Fluorophor direkt bei der Synthese des Silica-Materials im CTAC-Wasser-Gemisch gelöst wurde.<sup>[140]</sup>

Um ein fluoreszierendes Silica-Material mit bestimmter Orientierung der Fluorophore in den Poren darzustellen, wurde ein kationisches Tensid mit Anthracen auf einer Seite der Alkyl-Kette und Trimethylammonium-Kopf auf der anderen hergestellt. Die im Inneren der

<sup>133</sup> T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4451–4456.

<sup>134</sup> P.N. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J.I. Zink, A.-C. Franville, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14388–14396.

<sup>135</sup> H.M. Sung-Suh, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10455–10463.

<sup>136</sup> M.L. Cano, A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M.A. Miranda, C. Baerlocher, C. Lengauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11006–11013.

<sup>137</sup> B.D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 875.

<sup>138</sup> I. Sokolov, D.O. Volkov, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4247–4250.

<sup>139</sup> E.-B. Cho, D.O. Volkov, I. Sokolov, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3129–3135.

<sup>140</sup> H.S. Zhou, I. Honma, *Chem. Lett.* **1998**, 973–974.

Micellen entlang der Poren parallel zueinander angeordneten Anthracen-Einheiten überlappten sich. Deshalb lieferte das Komposit-Material im Gegensatz zum kristallinen Anthracen und zum Anthracen-enthaltenden Tensid ein breites Emissionsspektrum ohne einzelne Banden und mit starker Rotverschiebung (Maximum bei 470 nm). Die Überlappung der Anthracen-Einheiten im neuen Komposit-Material wurde verringert und das Emissionsspektrum des Materials ähnelte dem der Monomere beim Zusatz von CTAB zum Anthracen-haltigen Tensid als zweite strukturdirektierende Substanz.<sup>[141]</sup>

### 1.5.2 Durch Cokondensation dargestellte Organosilica-Materialien mit Fluorophor im Gerüst

Es wurde eine Reihe der fluoreszierenden Organosilica-Materialien durch Cokondensation mit TEOS dargestellt. Ein hexasilylierter  $\text{Eu}^{3+}$ -Komplex wurde z. B. durch Cokondensation in das Silica-Gerüst eines mesostrukturierten Films eingebaut, wobei eine für  $\text{Eu}^{3+}$  typische Emission mit Maximum bei 616 nm beobachtet wurde.<sup>[142]</sup>

Fluoreszente Ruthenium- und einige Lanthanoid-Komplexe wurden in das Silica-Gerüst durch Cokondensation von TEOS mit diesen Metall-Komplexen eingebaut. Trialkoxysilyl-Gruppen sind kovalent an die Liganden der für die Synthese eingesetzten Komplexe gebunden.<sup>[134]</sup>

Fluoreszente Organosilica-Materialien wurden aus einem 4,4'-Bipyridinium-verbrückten Präcursor (bei dem an die Stickstoffatome die zu verbrückenden Silylgruppen gehängt waren)<sup>[143]</sup> und aus einem Präcursor, verbrückt mit *N,N'*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-*N,N'*-bis(phenyl)biphenyl-4,4'-diamin,<sup>[144]</sup> dargestellt. Weiterhin wurden 9,10-Diarylanthracen-<sup>[145]</sup> und Azobenzen-enthaltende fluoreszente Organosilica-Materialien dargestellt.<sup>[146]</sup> Bei einem Diiminmethylphenol-enthaltenden fluoreszenten Organosilica-Material konnte die Emissionswellenlänge des Fluorophors durch Addition von Protonen oder Metallionen wie  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  modifiziert werden.<sup>[147]</sup> Organosilica-Materialien wurden aus Oligo(phenylvinyl)-verbrückten Organosilanen mit und ohne verschiedenen lateralen Alkoxy-Substituenten (Hexyloxy- und 2-Ethylhexyloxy-Substituenten) durch Cokondensation

<sup>141</sup> L.-L. Li, H. Sun, Y.-C. Bai, C.-J. Fang, C.-H. Yan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4716–4724.

<sup>142</sup> R. Hernandez, A. Franville, P. Minoofar, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1248–1249.

<sup>143</sup> M. Álvaro, B. Ferrer, V. Fornés, H. García, *Chem. Commun.* **2001**, 2546–2547.

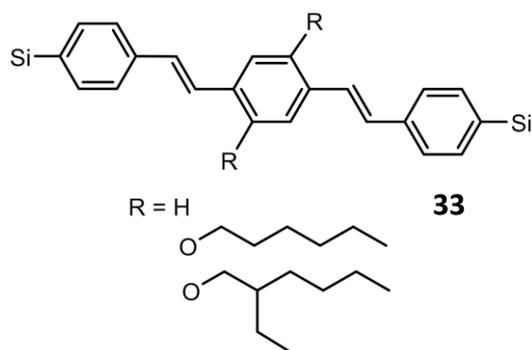
<sup>144</sup> M.A. Wahab, S. Sudhakar, E. Yeo, A. Sellinger, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1855–1861.

<sup>145</sup> M. Alvaro, M. Benitez, J.F. Cabeza, H. Garcia, A. Leyva, *J. Phys. Chem.C* **2007**, *111*, 7532–7538.

<sup>146</sup> E. Besson, A. Mehdi, D.A. Lerner, C. Reye, R.J.P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 803–809.

<sup>147</sup> D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, A. Bhaumik, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5347–5354.

mit TEOS dargestellt (**33**, Abbildung 35). Die Substituenten verhindern die Aggregation der organischen Monomere und damit auch die Rotverschiebung der Emission.<sup>[148]</sup>



**Abbildung 35:** Zu Organosilica-Materialien umgesetzte Oligo(phenylvinyl)-verbrückte Organosilane mit und ohne verschiedenen lateralen Alkoxy-Substituenten. Die endständigen Si = Si(OR)<sub>3</sub> mit R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.<sup>[148]</sup>

Durch Cokondensation des Bis(triethoxysilyl)ethan-Präcursors mit einem 2,2'-Bipyridin-verbrückten Organosilica-Präcursor in Gegenwart von CTAB wurde ein PMO-Material dargestellt, das nachträglich mit drei verschiedenen Lanthanoid-Komplexen durch Bindung mit Stickstoffatomen funktionalisiert wurde. Die auf diese Weise dargestellten drei PMO-Materialien emittierten bei der Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich im nahen Infrarot-Bereich mit Maxima bei 980, 1062 und 1533 nm.<sup>[149]</sup>

### 1.5.3 Fluorophor-verbrückte PMO-Materialien

Zu den PMO-Materialien, die durch Kondensation rein Chromophor-verbrückter Organosilan-Präcursoren dargestellt wurden, gehören z. B. Benzen-, Biphenyl-, Naphthalen- und Anthracen-verbrückte PMOs.

Die Unterschiede in der Dynamik des angeregten Zustandes (z.B. die Entstehung der Excimere) spiegeln bei den PMO-Materialien die Unterschiede in der Organisation der Porenwand wider. Bei den Fluoreszenz-Lebenszeit-Messungen des Benzen-PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden wurde die Migration der Excitations-Energie im Gerüst festgestellt. Die Übertragung der Excitations-Energie erfolgt mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nach dem Förster-Mechanismus. Dies wird als statisches Modell bezeichnet. Ein anderes Modell beschreibt, dass ein Exciton-Zustand gebildet wird, der aus angeregten Zuständen mehrerer Moleküle besteht. Dies wird als dynamisches Modell

<sup>148</sup> N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3699–3705.

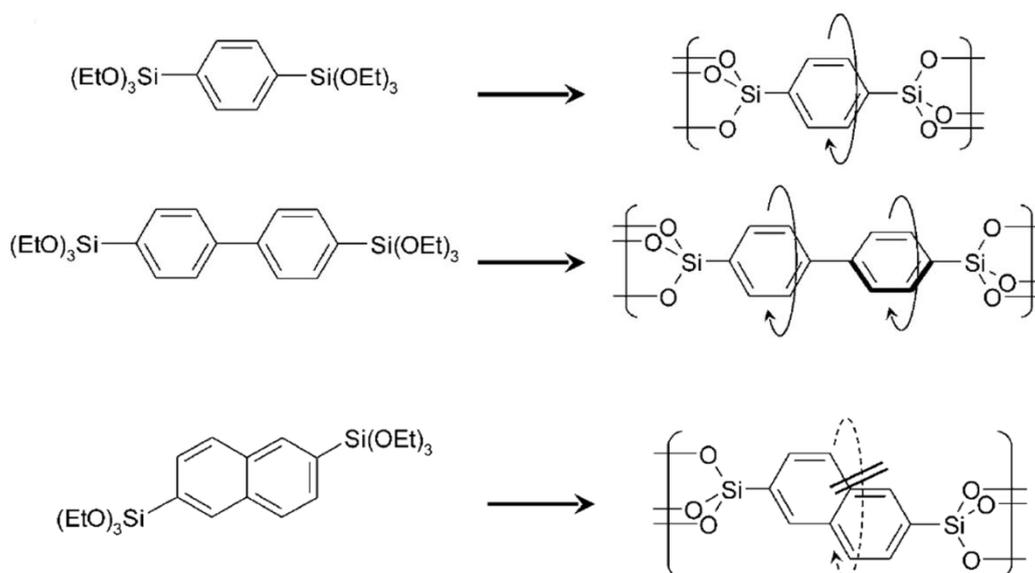
<sup>149</sup> L. Sun, W. Mai, S. Dang, Y. Qiu, W. Deng, L. Shi, W. Yan, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5121-5127.

bezeichnet. Der Exciton-Zustand kann im Gerüst migrieren. Der angeregte Zustand wird also delokalisiert zwischen allen Benzen-Bausteinen des PMOs.<sup>[150]</sup>

Die organischen Brücken in den PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden können um die Si-C-Bindungen rotieren, wenn beide Si-C-Bindungen einer Brücke auf einer Linie liegen (Abbildung 36).<sup>[131]</sup> Mizoshita *et al.* haben festgestellt, dass die Emissionsspektren der PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden stark davon abhängig sind, wie frei die organischen Reste in der Porenwand um die Si-C-Bindung rotieren können. Durch die Rotationen können die organischen Brücken stärker wechselwirken. Die Rotationen führen deshalb dazu, dass im angeregten Zustand aus monomeren organischen Resten leicht Excimere („*excited dimer*“, Dimer des angeregten Moleküls) entstehen und im Emissionsspektrum bei Raumtemperatur nur die Excimer-Emissionsbanden zu beobachten sind. Wenn die beiden Si-C-Bindungen der organischen Brücke nicht auf einer Linie liegen, wird die Rotation der Brücken im Gerüst beschränkt. Dies verhindert die Entstehung der Excimere, wobei Monomer-Emissionsbanden beobachtet werden können.<sup>[131]</sup> So wurde die Emissionsbande der Monomere des Biphenyl-PMOs bei 320 nm nur bei den Messungen bei -196 °C festgestellt, wobei die Intensität der Bande nur schwach war. Durch die beschränkte Rotation der Brücken im Gerüst zeigt Naphthalen-verbrücktes PMO mit kristallähnlichen Porenwänden (Abbildung 36) bei Raumtemperatur die Emission der Monomere mit einem Maximum der Fluoreszenz bei 358 nm.<sup>[131]</sup>

---

<sup>150</sup> T. Okada, K. Yamanaka, Y. Hirose, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7961–7967.

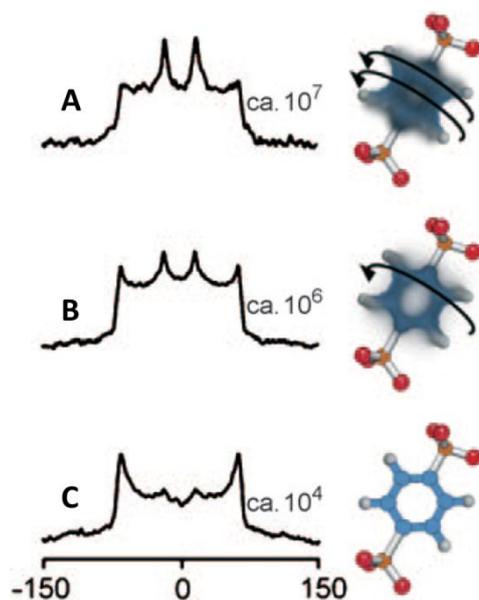


**Abbildung 36:** Schematische Darstellung der Rotationsbewegungen von organischen Brücken im Gerüst von PMO-Materialien.<sup>[131]</sup>

Die 180° Drehung der Biphenyl-Einheiten im Biphenyl-PMO und Benzen-Einheiten im Benzen-PMO wurde mittels Festkörper-NMR untersucht.<sup>[151,152]</sup> An dem deuterierten D<sub>4</sub>-Benzen-PMO wurde diese Bewegung z.B. mittels <sup>2</sup>H Spin-Echo Festkörper-NMR-Spektroskopie gezeigt.<sup>[152]</sup> Bei den Drehungen können die organischen Brücken mit Molekülen wechselwirken, die in den Poren des Materials vorliegen. Abhängig von der Größe und von der Polarität der Gast-Moleküle verändert sich auch die Geschwindigkeit der Bewegung (Abbildung 37).<sup>[152]</sup> Die Geschwindigkeit der 180° Drehung abwechselnd zu beiden Seiten beträgt 10<sup>8</sup> Hz für extrahiertes Material und 10<sup>4</sup> Hz, wenn das Tensid (OTAB) in den Poren ist.<sup>[152]</sup> Das bedeutet, dass die Brücke des extrahierten Materials für die Bewegung zu einer Seite etwa 10 mal mehr Zeit braucht als die Lebenszeit (Nanosekunden-Bereich) der Brücke im angeregten elektronischen Zustand (Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes) ist. Die Emissions- und Energietransfer-Eigenschaften der Brücke werden durch die langsamere Rotation (im Vergleich des freien Moleküls in Lösung zu dem in einen PMO eingebauten bis hin zu einem nicht extrahierten PMO) verbessert, weil die immer langsamere Rotation den Abbau des angeregten Zustandes durch Rotations-Relaxation verringert.

<sup>151</sup> S. Bracco, A. Comotti, P. Valsesia, B.F. Chmelka, P. Sozzani, *Chem. Commun.* **2008**, 4798–4800.

<sup>152</sup> A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Beretta, P. Sozzani, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1804–1808.



**Abbildung 37:**  $^2\text{H}$  Festkörper-NMR-Spektren des deuterierten Benzen-verbrückten PMOs mit verschiedenen Gast-Molekülen in den Poren: (A) schnelle Drehung mit *n*-Eicosan ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ); (B) langsame Drehung mit Tetraethylammoniumchlorid; (C) die langsamste Drehung mit OTAB. Die Geschwindigkeit der Drehung ist bei jedem Spektrum in Hz angegeben.<sup>[152]</sup>

Die Fluoreszenz-Eigenschaften des Biphenyl-PMOs wurden noch detaillierter durch Yamanaka *et al.* untersucht und mit denen des Biphenyl-verbrückten Präcursors und des kristallinen Biphenyls verglichen.<sup>[153]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass nicht nur das Biphenyl-PMO sondern auch der reine unverdünnte Biphenyl-Präcursor zusätzlich zu Monomer-Emissionsbande (Maximum bei 323 nm) eine intensivere breite Excimer-Emissionsbande mit Maximum bei 367 nm aufweist. Diese ist aber, im Vergleich zum Emissionsmaximum des Biphenyl-PMOs, um 13 nm blauverschoben. Der in Cyclohexan verdünnte Biphenyl-Präcursor weist dagegen nur Monomer-Emissionsbanden mit einem Maximum bei 311 und 320 nm auf.<sup>[153]</sup>

Die Fluoreszenz-Eigenschaften des Benzen-verbrückten PMOs mit kristallähnlicher Anordnung der Porenwand und dieses mit amorpher Anordnung der organischen Reste wurden ebenfalls untersucht und verglichen.<sup>[150]</sup> Wie auch bei Biphenyl-PMO mit amorphen Porenwänden, ist die Emissionsbande des Benzen-PMOs ohne kristallähnlicher Anordnung der Porenwände im Vergleich zu dem Benzen-PMO mit dieser zu niedrigeren Energie verschoben. Das deutet auf eine leichtere Entstehung der Excimere bei PMOs ohne kristallähnliche Anordnung der Porenwände hin.<sup>[150]</sup>

<sup>153</sup> K.-I. Yamanaka, T. Okada, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11688–11696.

Chromophor-verbrückte PMO-Materialien wurden durch Goto *et al.* als Filme dargestellt und die optischen Eigenschaften dieser wurden untersucht.<sup>[95]</sup> Die Absorptionsbanden der Filme stimmten mit denen der entsprechenden Präkursoren überein, was auf eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den aromatischen Brücken im Gerüst hindeutet. Da Absorptionsspektren der als Pulver dargestellten PMO-Materialien eine Verschiebung zur größeren Wellenlängen aufweisen, deutet das auf eine höhere Packungsdichte der organischen Brücken hin. Aufgrund der Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden im Vergleich mit diesen der Präkursoren wurde festgestellt, dass im angeregten Zustand zwischen den aromatischen Gruppen in den PMO-Filmen dagegen eine starke Wechselwirkung (Excimer-Bildung) erfolgt.<sup>[95]</sup> Durch einen höheren Kondensationsgrad ist die Wechselwirkung organischer Brücken im angeregten Zustand im pulverförmigen 2,6-Anthracen-verbrückten PMO (**8**, Abbildung 26) stärker und die Rotverschiebung im Emissionsspektrum des Pulvers (Maximum der Emission des Pulvers bei 540 nm, Maximum der Emission des Präcursors bei 417 nm) stärker ausgeprägt als im PMO-Film (Maximum bei 510 nm) im Vergleich mit dem eingesetzten Präcursor.<sup>[96]</sup>

Die Fluoreszenzeigenschaften der beiden zum ersten Mal durch Goto *et al.* als Pulver und als Film dargestellten 2,6-Anthracen-verbrückten PMO-Materialien wurden mit denen des 9,10-Anthracen-verbrückten PMOs (**19**, Abbildung 30), das bis jetzt nur als Film dargestellt werden konnte, verglichen.<sup>[96]</sup> Die Emission des 2,6-Anthracen-verbrückten PMO-Films (Maximum bei 510 nm) ist weniger rotverschoben als diese des 9,10-Anthracen-verbrückten PMO-Films (Maximum bei 540nm). Das ist auf eine erschwerte Rotation des Anthracens bei der 2,6-Substitution zurückzuführen, weil die beiden Si-C-Bindungen nicht in einer Linie liegen (**8**, Abbildung 26). Dadurch ist auch die Quantenausbeute des 2,6-Anthracen-verbrückten PMO-Films höher als die des 9,10-Anthracen-verbrückten PMO-Films.<sup>[96]</sup>

Ein PMO-Film, der aus einem dreiarmligen Phenylvinyl-Präcursor mit drei Triethoxysilyl-Gruppen dargestellt wurde, emittierte ebenfalls rotverschoben im Vergleich mit dem Präcursor mit dem Maximum bei 430 nm, was auf eine Wechselwirkung im angeregten Zustand dicht gepackter organischer Brücken zurückzuführen ist.<sup>[120]</sup> Die Rotverschiebung kann auch dadurch erklärt werden, dass die organische Brücke des Materials aufgrund der Bindung zum Gerüst an drei Stellen nicht rotieren kann.

Ein kürzlich durch Kondensation eines Spirobifluoren-Präcursors dargestellte PMO-Film (**22**, Abbildung 33) wies eine starke Fluoreszenzemission mit Maximum bei 450 nm und eine sehr hohe Quantenausbeute von 59 % bei der Anregung bei 360 nm auf.<sup>[124]</sup> Die Ursache dafür ist die Fixation von Spirobifluoren durch vier Si-C-Bindungen im Gerüst und die dadurch verhinderte Rotation der Brücke.

**Tabelle 5:** Die Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima der beschriebenen fluoreszenten PMO-Materialien.

| organische Brücke des PMOs | Absorption |      | Emission |                 |
|----------------------------|------------|------|----------|-----------------|
|                            | Pulver     | Film | Pulver   | Film            |
| 2,6-Anthracen              | 407        | 393  | 540      | 510             |
| 9,10-Anthracen             | -          | 382  | -        | 540             |
| Phenylvinyl                | -          | 312  | -        | 423             |
| Spirobifluoren             | -          | 360  | -        | 450             |
| Biphenyl                   | 266        | 263  | 380      | 380             |
| Naphthalen                 | 280        | 282  | 358      | 410             |
| Benzen                     | 266        | 270  | 280-300  | nicht angegeben |

Die Vorteile der Darstellung fluoreszenter Organosilica-Materialien durch Cokondensation gegenüber der Darstellung durch Beladen eines reines Silica-Materials mit nicht silylierten Fluorophor-Molekülen liegen zum einen in dem höheren Beladungsgrad mit Fluorophor, der erreicht werden kann, und, zum anderen darin, dass bei diesem Prozess für die Beladung nicht nur Poren, sondern auch die Porenwände zugänglich sind.<sup>[134]</sup> Die Darstellung der fluoreszenten Organosilica-Materialien durch Cokondensation hat aber den Nachteil, dass die Entstehung eines geordneten Materials sehr leicht durch Farbstoff-Moleküle gestört wird.<sup>[134]</sup> Außerdem ist die Menge der organischen Reste durch Verdünnen mit TEOS viel niedriger im Vergleich zu Materialien, die durch Kondensation eines reinen Fluorophor-verbrückten Organosilan-Präcursors dargestellt werden.

Der hohe Organisationsgrad und die lamellare Anordnung der organischen Reste in der Porenwand von PMOs sind von Vorteil für Emissions- und Energietransfer-Eigenschaften des Materials, weil bei den PMO-Materialien mit ungeordneten organischen Resten *Quenching* der Fluoreszenz durch leichtere Entstehung der Excimere auftritt. So wurde das Maximum

der Emission des Naphthalen-verbrückten PMOs, das keine kristallähnlichen Porenwände aufweist, bei 410 nm beobachtet, was der Emission der Excimere entspricht. Das entsprechende PMO mit kristallähnlichen Porenwänden bei Raumtemperatur wies dagegen die Emission der Monomere mit einem Maximum der Fluoreszenz bei 358 nm.<sup>[131]</sup> Weiterhin führt die lamellare Anordnung der organischen Reste in der Porenwand zur Entstehung eines emissionsfähigen lamellaren Excitons. Die schnellen Rotationen der organischen Brücken in den PMOs mit kristallähnlichen Porenwänden können dagegen die Rotationsrelaxation verursachen.

Die PMO-Materialien mit kristallähnlicher Anordnung der Porenwände besitzen eine sehr dichte Packung von organischen Resten und deshalb sind sehr effizient bei Lichtabsorption, was sie besonders interessant für Materialien mit FRET-Eigenschaften macht.

### **1.6 Mesoporöse Organosilica-Materialien mit FRET-Eigenschaften**

Bei Materialien mit FRET-Eigenschaften handelt es sich um Materialien, die einen Donator und einen Akzeptor enthalten. Der Donator absorbiert Lichtenergie in einem Bereich, wo der Akzeptor keine Absorptionsbande besitzt oder nur schwach absorbiert, und leitet diese weiter auf den Akzeptor, der diese Energie aufnimmt und selbst fluoresziert.

*Light-harvesting* (Licht sammeln) ist der erste und sehr effiziente Prozess der Lichtphase der Photosynthese. Die *light-harvesting complexes* (lichtsammelnde Komplexe) absorbieren als Antennen die Energie des einfallenden Lichtes und leiten dies mittels FRET auf einen Akzeptor im Reaktionszentrum weiter.<sup>[154]</sup> Die Effizienz dieses Prozesses erreicht zwischen 100 und 80 % bei den Photosystemen I und II. Eine so hohe Effizienz ist auf ein begünstigendes molekulares Design der Pigment-Protein-Komplexe und auf hohe Pigment-Dichte der lichtsammelnden Komplexe zurückzuführen. Die Schlüsselrolle spielt dabei das Protein, das als „programmierendes Lösungsmittel“ eine große Menge Pigmente unterbringen kann, und dabei für eine Orientierung und Isolation der Pigmente sorgt. Das ermöglicht einen effizienten FRET und führt dazu, dass der Energieverlust durch Konzentrationsquenching verhindert wird.<sup>[154]</sup>

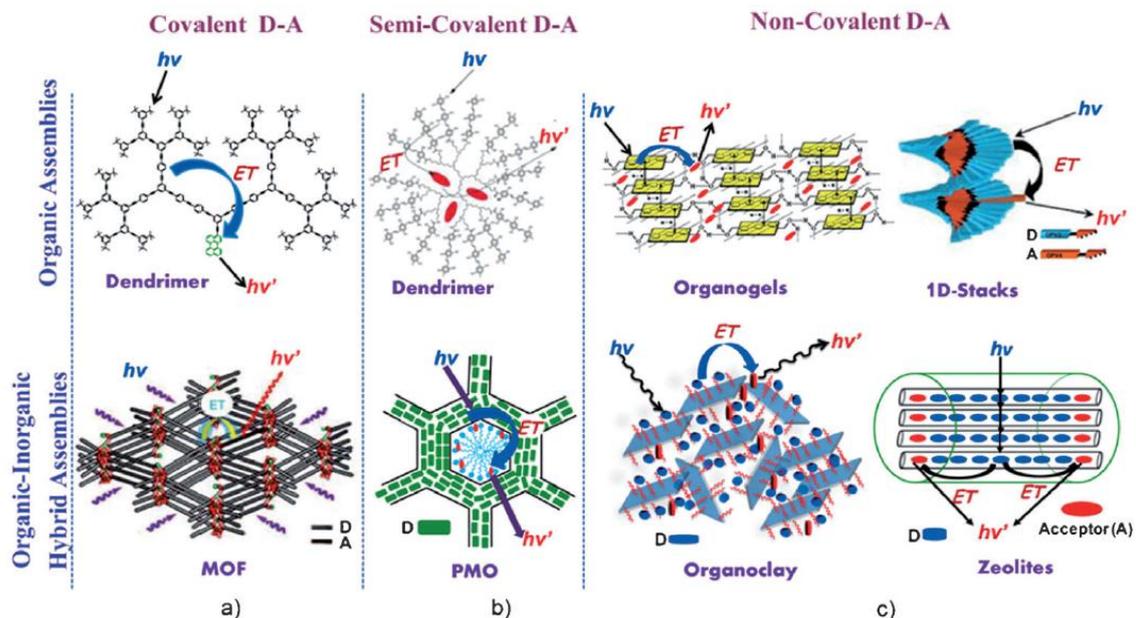
In der letzten Zeit wurde eine große Anzahl von lichtsammelnden Hybridmaterialien mit FRET-Eigenschaften auf der Basis mesoporöser Silicamaterialien, PMOs, MOFs und Zeolithe

---

<sup>154</sup> A.V. Ruban, M.P. Johnson, C.D.P. Duffy, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1643–1650.

konstruiert, die diesen Vorgang bei der Photosynthese imitieren. Derartige Materialien können in drei Typen eingeteilt werden (Abbildung 38):<sup>[16]</sup>

1. Materialien, bei welchen Donator- und Akzeptor-Chromophore kovalent an eine anorganische Matrix geknüpft werden (Abbildung 38a).
2. Materialien mit Donator-Molekülen, die durch eine kovalente Bindung gebunden sind, wobei die Akzeptor-Moleküle nichtkovalent eingefügt werden (Abbildung 38b).
3. Materialien mit den nicht kovalent gebundenen in einer anorganischen Matrix vorliegenden Donator- und Akzeptor-Moleküle (Abbildung 38c).



**Abbildung 38:** Die Konzepte, die bei dem Aufbau der lichtsammelnden Hybride verfolgt werden. Oben sind die organischen Verbindungen und unten die organisch-anorganischen Hybrid-Materialien dargestellt, wobei a) der kovalente, b) der halbkovalente und c) der nichtkovalente Ansatz ist.<sup>[16]</sup>

Es gibt acht verschiedene Möglichkeiten, die Organosilica- bzw. PMO-Materialien mit FRET-Eigenschaften aufzubauen, wobei ein kovalenter und ein halbkovalenter Ansatz verfolgt werden können. Durch den kovalenten Ansatz können solche Materialien durch 1) die Cokondensation von zwei Präkursoren, einen mit der Donator- und einen mit der Akzeptor-Brücke, 2) die Pfropfung des PMOs mit den Donator-Brücken in der Porenwand durch einen Präcursor mit der Akzeptor-Brücke, 3) die Pfropfung des PMOs mit den Akzeptor-Brücken in der Porenwand durch einen Präcursor mit der Donator-Brücke, 4) die Pfropfung eines reinen Silica-Materials mit zwei Präkursoren mit der jeweils Donator- und Akzeptor-Brücke und 5

bzw. 6) die Umwandlung eines Teils der Donator- bzw. Akzeptor-Brücken eines PMOs zu den Akzeptor- bzw. Donator- Brücken durch eine nachträgliche Funktionalisierung (z. B. durch eine Cyclometallierung). Durch den halbkovalenten Ansatz können die PMO-Materialien mit FRET-Eigenschaften durch 1) Einfügen der Akzeptor-Chromophore in die Poren des PMOs mit den Donator-Brücken und 2) Einfügen der Donator-Chromophore in die Poren des PMOs mit den Akzeptor-Brücken.

Die als kovalente Systeme aufgebauten Organosilica- bzw. PMO-Materialien mit FRET-Eigenschaften sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6:** Verfahren zur Aufbau von Organosilica- bzw. PMO-Materialien mit FRET-Eigenschaften, die als kovalentes System aufgebaut sind, mit der spektralen Charakteristika der Materialien.

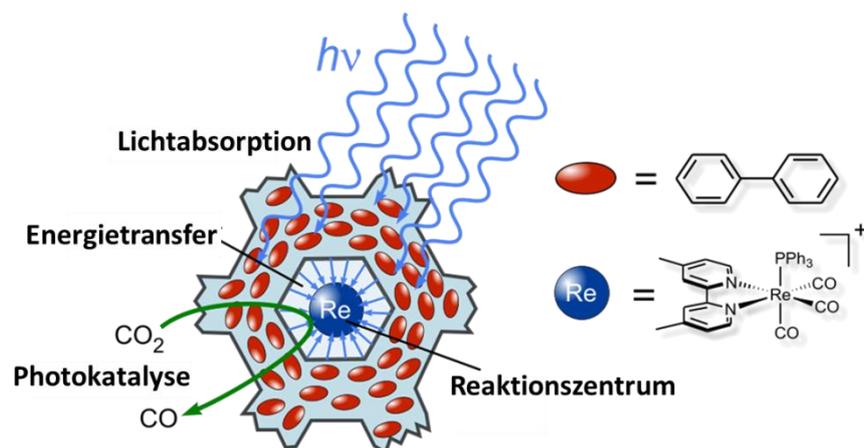
| System       | Verfahren                        | Donator/ <span style="color: green;">Vermittler</span> /<br><span style="color: red;">Akzeptor</span>   | Anregung            |                               |
|--------------|----------------------------------|---|---------------------|-------------------------------|
|              |                                  |   | des Donators/<br>nm | Emission des Akzeptors/<br>nm |
| PMO          | Cokondensation                   | <span style="color: blue;">Biphenyl</span> / <span style="color: red;">Re-Komplex mit 2,2'-Bipyridin</span> <sup>[19]</sup>                                   | 260                 | 550                           |
| PMO          | nachträgliche Funktionalisierung | <span style="color: blue;">2-Phenylpyridin</span> /<br><span style="color: red;">Ir<sup>III</sup>-Komplexe mit 2-Phenylpyridin</span> <sup>[132]</sup>        | 300                 | 550                           |
| PMO          | Pfropfung                        | <span style="color: blue;">Biphenyl</span> / <span style="color: red;">Ethinylbenzen-substituierte 2,2'-Bipyridin-Einheiten (34)</span> <sup>[155]</sup>      | 280                 | 420                           |
| Organosilica | Pfropfung                        | <span style="color: blue;">Perylendiimid</span> /<br><span style="color: red;">Rhodamin B</span> <sup>[156]</sup>   | 488                 | 575                           |
| Organosilica | Pfropfung                        | <span style="color: blue;">Biphenyl</span> / <span style="color: green;">Anthracen</span> /<br><span style="color: red;">Naphthalimid</span> <sup>[157]</sup> | 280<br>(Biphenyl)   | 520<br>(Naphthalimid)         |

<sup>155</sup> M. Waki, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Hasegawa, T. Tani, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1992-1998.

<sup>156</sup> M.S. Kim, J.Y. Chang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8766-8771.

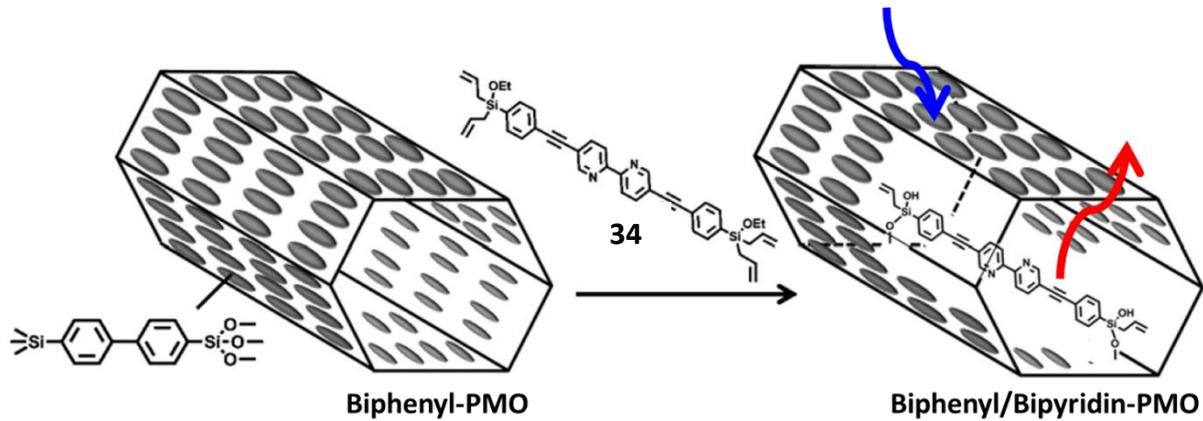
<sup>157</sup> D. Lu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8746-8749.

Zu den Systemen mit kovalent gebundenen Donator und Akzeptor gehört ein durch Cokondensation eines Biphenyl-Präcursors und eines monosilylierten Propylsulfanylbutyl-2,2'-Bipyridin-Präcursors dargestelltes mesoporöses Organosilica-Material (Tabelle 6). Bei diesem Material wurde die Anregungsenergie vom Biphenyl-Molekül auf einen Rhenium-Komplex mit 2,2'-Bipyridin übertragen, an dem eine photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO erfolgte (Abbildung 39).<sup>[19]</sup>



**Abbildung 39:** Ein photokatalytisch aktives PMO-Material mit den kovalent gebundenen Donator (Biphenyl-Einheiten) und Akzeptor (ein Rhenium-Komplex mit 2,2'-Bipyridin) (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[19]</sup>

Die Porenwände eines neuen 2-Phenylpyridin-verbrückten PMOs mit kristallähnlicher Anordnung der organischen Resten in der Porenwand wurden nachträglich durch Cyclometallierung mit Iridium funktionalisiert, wobei entsprechende Ir<sup>III</sup>-Komplexe erhalten wurden (Tabelle 6). Auf diese Weise wurde ein weiteres System mit kovalent gebundenen Donator und Akzeptor dargestellt. Die Lichtenergie, die die nichtfunktionalisierten 2-Phenylpyridin-Einheiten als Donatoren absorbierten, wurde dabei mittels FRET an die als Akzeptoren fungierenden Ir<sup>III</sup>-Komplexe übertragen.<sup>[132]</sup> Durch Pfropfung eines Biphenyl-verbrückten PMOs mit einem neuen Bis(phenylethynyl)-substituierten 2,2'-Bipyridin-verbrückten Präcursor (**34**, Tabelle 6) wurde ein, in der Abbildung 40 dargestelltes, PMO-Material mit lichtsammelnden Eigenschaften erhalten, das ebenfalls Donator und Akzeptor in der Porenwand enthält. Die Energie wird dabei von Biphenyl- auf 2,2'-Bipyridin-Einheiten übertragen.<sup>[155]</sup>



**Abbildung 40:** Mit Bipyridinethynylbenzen-Einheiten funktionalisiertes Bipheryl-PMO mit FRET-Eigenschaften. Abbildung übernommen und adaptiert.<sup>[155]</sup>

Durch Cokondensation von TEOS mit einem als Donator fungierenden bissilylierten Perylendiimid und Pfropfung des erhaltenen Materials mit dem FRET-Akzeptor Rhodamin B wurde ein weiteres System mit kovalent gebundenem Donator und Akzeptor dargestellt<sup>[156]</sup> (Tabelle 6). Organosilica-Nanopartikel mit drei kovalent gebundenen, organischen Brücken aus Biphenyl, Anthracen und Naphthalimid, wurden bei der Cokondensation von TEOS mit den entsprechenden bissilylierten Fluorophoren erhalten (Tabelle 6), wobei ein Resonanzenergietransfer zwischen drei kovalent gebundenen Chromophoren beobachtet werden konnte.<sup>[157]</sup>

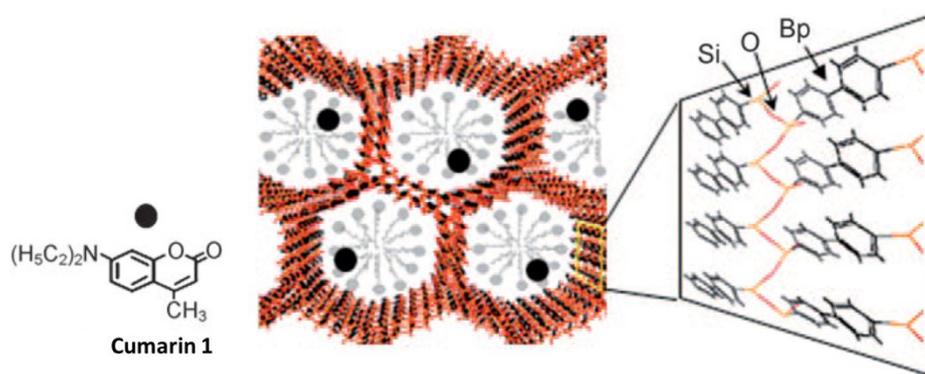
Als halbkovalente Systeme können auch auf der Basis einiger mesoporösen Organosilica-Materialien dargestellte lichtsammelnde Hybridmaterialien fungieren (Tabelle 7). Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Systemen wird hier Akzeptor nicht kovalent gebunden. Die organischen Reste in den Porenwänden der Organosilicas dienen dabei als Donatoren und transportieren die Anregungsenergie durch Resonanztransfer auf die Akzeptor-Moleküle in den Poren.

**Tabelle 7:** Übersicht über Organosilica-Materialien mit FRET-Eigenschaften, die als halbkovalente Systeme aufgebaut wurden.

| System       | Donator/Akzeptor   | Anregung des Donators/ nm | Emission des Akzeptors/ nm |
|--------------|--|---------------------------|----------------------------|
| Organosilica | Lanthanid-Komplexe/Rhodamin 6G <sup>[17]</sup>           | 300                       | 560                        |
| PMO          | Biphenyl/Cumarin 1 <sup>[20]</sup>                       | 270                       | 440-450                    |
| Organosilica | Oligo(phenylenvinylen)/Rubren <sup>[18]</sup>            | 400                       | 560, 600                   |
| PMO          | Tetraphenylpyren/Bodipy oder Rhodamin 6G <sup>[29]</sup> | 400                       | 525 oder 575               |
| PMO          | Acridon/DCM <sup>[97,110]</sup>                          | 380                       | 600-630                    |
| PMO          | Tetraphenylpyren/Perylenbisimid <sup>[21]</sup>          | 400                       | 534                        |

Eine der ersten Arbeiten in diesem Bereich war die Darstellung mesostrukturierter Organosilica-Filme durch Cokondensation von TEOS und durch alkoxysilylierten Pyridin-Liganden chelatisierten Lanthanid-Komplexen, die als Donatoren dienten.<sup>[17]</sup> Rhodamin 6G als Akzeptor, wurde schon bei der Darstellung der Organosilica-Filme zusammen mit Tensid in die Poren eingelagert. Beim Anregen des Terbium-Komplexes in der Porenwand, wurde ein effizienter Energietransfer auf den Akzeptor Rhodamin 6G detektiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Emissionsintensität des Akzeptors in den mesostrukturierten Silica-Materialien um ein Vielfaches höher war – als bei den amorphen Silica-Materialien.

Es wurde eine Reihe von PMO-Materialien mit FRET-Eigenschaften dargestellt, bei denen ein effizienter Energietransfer von den organischen Resten des Gerüsts auf die Akzeptoren in den Poren detektiert wurde. Ein FRET-Effekt wurde z. B. zwischen den als Donator dienenden Biphenyl-Einheiten des Biphenyl-PMOs und den in den Poren eingebrachten Cumarin 1 Akzeptor-Molekülen nachgewiesen, wobei die Energietransfereffizienz annähernd 100 % erreichte (Abbildung 41).<sup>[20]</sup>



**Abbildung 41:** Schematische Darstellung des mit OTAC/Cumarin 1 beladenen Biphenyl-verbrückten PMOs.<sup>[20]</sup>

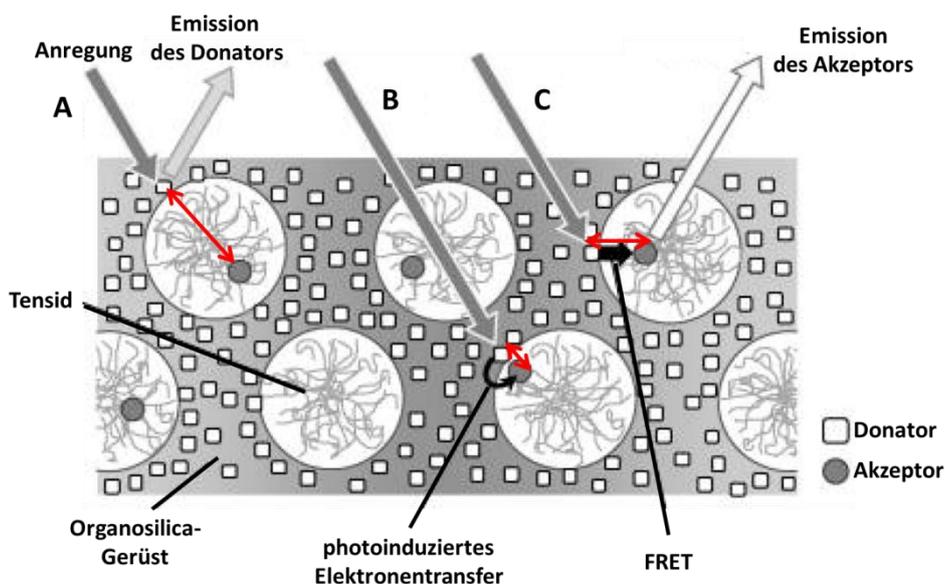
Durch Beladen eines Oligo(phenylenvinyl)-verbrückten mesostrukturierten Organosilica-Films mit verschiedenen Mengen Farbstoffes Rubren, welcher hier als Akzeptor dient, konnten beim Anregen des Donators die Emissionsfarben des Films schrittweise von blau zu gelb eingestellt werden.<sup>[18]</sup> Dabei wurde bei einem bestimmten Verhältnis der beiden Chromophore eine als weiß wahrnehmbare Farbe der Emission (nach der CIE 1931 Normfarbdiagramm) erhalten. Der Oligo(phenylenvinyl)-verbrückte, mesostrukturierte Organosilica-Film konnte nur durch Cokondensation mit TEOS erhalten werden. Durch die Kondensation des reinen Oligo(phenylenvinyl)-verbrückten Präcursors konnte kein Organosilica-Material erhalten werden. Durch Verdünnung mit TEOS wird die Anzahl der lichtabsorbierenden organischen Brücken und folglich die Effizienz der Lichtabsorption vermindert.<sup>[18]</sup>

Die Poren eines mesostrukturierten Tetraphenylpyren-verbrückten Films wurden mit den Farbstoffen Bodipy oder Rhodamin 6G beladen, die als Akzeptoren dienten. Die Synthese dieses Films durch Kondensation eines vierfach silylierten Tetraphenylpyren-Präcursors ist ohne Zusatz von TEOS gelungen. Dabei wurde ein effizienter Energietransfer von Tetraphenylpyren auf Bodipy bzw. auf Rhodamin 6G beobachtet. Die Emissionsfarbe der Materialien konnte von blau bis grün eingestellt werden. Mit einer bestimmten Menge an Rhodamin 6G beladene Filme lieferten sogar weiße Lichtemission. Dieses Material wurde zur Darstellung einer weißlichtemittierenden Diode (LED) eingesetzt.<sup>[29]</sup>

In Acridon-verbrückten mesoporösen Organosilica-Materialien, die als Pulver und als Film dargestellt werden konnten, erfolgte ein Energietransfer auf den als Akzeptor in die Poren eingefügten Farbstoff DCM (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-*p*-dimethylaminostyryl-4*H*-

pyran).<sup>[110,97]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass der Energietransfer nach dem strahlungslosen Mechanismus den Vorteil besitzt, dass die Anregungsenergie auch von den schwachemittierenden Donatoren (den Acridon-Resten) auf die starkemittierenden Akzeptoren (DCM) sehr effizient übertragen werden kann.

Bei den Materialien mit einem kovalent gebundenen Donator und einem nichtkovalent gebundenen Akzeptor, können leicht durch verschiedene Konzentrationen des Akzeptors oder durch verschiedene Substituenten an den Akzeptor-Molekülen die Donator/Akzeptor-Abstände verändert werden. Durch den Abstand kann die Art der photochemischen Prozesse, die ablaufen können, verändert werden. So wurde ein mesostrukturierter Organosilica-Film mit Tetraphenylpyren-Brücken, die als Donatoren dienten, mit verschiedenen Derivaten von Perylenbisimid beladen, die als Akzeptoren fungierten.<sup>[21]</sup> Durch verschiedene Substituenten des Perylenbisimid-Farbstoffes wurden verschiedene Abstände zwischen Donator- und Akzeptor-Molekülen eingestellt (Abbildung 42). Bei dem Abstand, der größer als der Förster-Abstand ist, wurde nur Emission des Donators (Abbildung 42A) beobachtet. Sind die Abstände dagegen kleiner, wurde ein effizienter Resonanzenergietransfer (Abbildung 42C) beobachtet. Das Material mit dem kleinsten Donator/Akzeptor-Abstand, wies einen photoinduzierten Elektronentransfer auf, wobei keine Emission des Akzeptors beobachtet werden konnte (Abbildung 42B).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 42:** Verschiedene photochemische Prozesse in dem Tetraphenylpyren-verbrückten Organosilica-Material beladen mit Akzeptor Perylenbisimid beim Anregen des Donators. (A) Emission des Donators (großer Abstand); (B) photoinduzierter Elektronentransfer (kleiner Abstand); (C) Emission des Akzeptors (mittlerer Abstand). Die Abstände sind als rote Pfeile dargestellt (Abbildung übernommen und adaptiert).<sup>[21]</sup>

### 1.7 FRET in den Micellen der Tenside

Der nichtkovalente Ansatz zur Darstellung von Materialien mit lichtsammelnden und Energietransfer-Eigenschaften wurde bei einer Reihe von hochgeordneten Donator-Akzeptor-Materialien eingesetzt, bei denen die Farbstoffe z.B. in die Kanäle von Zeolith-L-Kristallen eingefügt wurden und FRET zwischen den Farbstoffmolekülen in den Kanälen beobachtet wurde (Abbildung 38c).<sup>[158,159]</sup> Der Energietransfer zwischen zwei Farbstoffmolekülen wurde auch in den Micellen verschiedener Tenside untersucht. Die Micellen haben positive Auswirkung auf die Emissionsintensität der Fluorophore und deren Energietransfereffizienz. Durch Tensid-Moleküle wird die Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser erhöht, da bei der Einlagerung dieser in die Micellen eine Isolierung von Wasser und Lösungsmittelmolekülen erfolgt. Zusätzlich werden auch intramolekulare Rotationen im Farbstoffmolekül erschwert, die zum Verlust der elektronischen Anregungsenergie führen. Dadurch werden in den Micellen eine verstärkte Emission des Fluorophors und auch eine höhere Energietransfereffizienz beobachtet. Ein Energietransfer von bis zu 99 % wurde z.B. zwischen 1,1,2,3,4,5-Hexaphenylsilol (HPS) als Donator und Bis(4-(N-(1-

<sup>158</sup> G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3860-3888.

<sup>159</sup> S. Ramachandra, Z.D. Popović, K.C. Schuermann, F. Cucinotta, G. Calzaferri, L.D. Cola, *Small* **2011**, *7*, 1488-1494.

naphthyl)phenylamino)-phenyl)fumaronitril (NPAFN) als Akzeptor in den Micellen von drei verschiedenen block Copolymeren detektiert, wobei auch eine verstärkte Emissionsintensität des Akzeptors im Vergleich zu der Lösung ohne Tensid beobachtet wurde.<sup>[160]</sup> Kürzlich wurde die Effizienz des FRETs von Biphenyl als Energie-Donator und 2,5-Diphenyloxazol als Akzeptor in Natriumdodecylsulfat-Micellen in Wasser quantitativ analysiert.<sup>[161]</sup> Das Donator-Akzeptor-Paar wurde dabei so gewählt, dass der Förster-Abstand  $R_0$  vergleichbar mit der Größe der Micellen und viel kleiner als der Abstand zwischen dem Donator und Akzeptor in der wässrigen Lösung ohne Micellen war. So konnte ein effektiver Förster-Resonanzenergietransfer nur in Gegenwart der Micellen erfolgen.

### 1.8 Vorteile von mesoporösen Organosilica-Materialien mit Fluorophoren

Mesoporöse Organosilica-Materialien mit Fluorophoren im Gerüst und/oder in den Poren haben potentielle Anwendungsmöglichkeiten als optische<sup>[147,155]</sup> und mechanische<sup>[162]</sup> Sensoren, lichtemittierende Dioden<sup>[29]</sup>, potentielle Materialien für Displays<sup>[18]</sup>, und in der Photokatalyse<sup>[19]</sup> sowie Photovoltaik<sup>[163,120,21]</sup>.

Die Architektur derartigen Materialien liefert eine Reihe von Vorteilen, die diese Materialien besonders attraktiv für obengenannte Anwendungen machen.

Diese Hybridmaterialien haben eine höhere thermische, mechanische und Photostabilität im Vergleich zu rein organischen Materialien. Die Photostabilität der Chromophore wird um ein Vielfaches erhöht, weil optisch aktive Spezies durch das Silica-Gerüst geschützt werden.<sup>[164]</sup> Die Vielfalt der Porenmorphologie ist sehr breit und durch die Fixierung der Farbstoffmoleküle in den Poren in einer bestimmten Orientierung wird die Relaxation durch Rotation vermindert.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, durch das Einbringen verschiedener organischer Brücken die Fluoreszenzeigenschaften des Materials zu variieren. Die optischen Eigenschaften mesostrukturierter Organosilica-Materialien sind dabei durch die Länge eines konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systems der eingebauten organischen Brücken und durch Einbau

<sup>160</sup> W.-C. Wu, C.-Y. Chen, Y. Tian, S.-H. Jang, Y. Hong, Y. Liu, R. Hu, B.Z. Tang, Y.-T. Lee, C.-T. Chen, W.-C. Chen, A.K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1413-1423.

<sup>161</sup> H. Chen, J.E. Kenny, *Analyst* **2012**, *137*, 153-162.

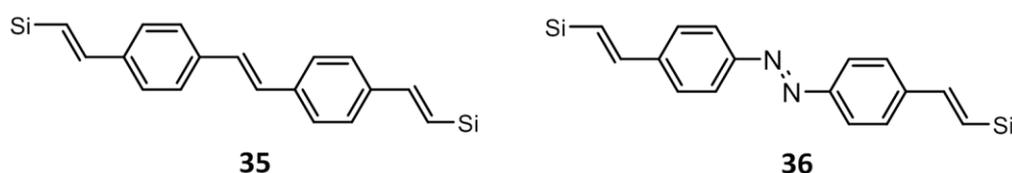
<sup>162</sup> N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3350-3355.

<sup>163</sup> L.-L. Li, H. Sun, C.-J. Fang, Q. Yuan, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4589-4597.

<sup>164</sup> G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91-138.

von Heteroatomen einstellbar. So wurde durch Verlängerung eines 10  $\pi$ -Elektronen-Systems im Divinylbenzen-verbrückten PMO (**27** in Tabelle 4) zu einem 18  $\pi$ -Elektronen-System im Divinylstilben-verbrückten PMO (**35** in Abbildung 43) die Absorption um 72 nm von 340 nm auf 412 nm rotverschoben.<sup>[165]</sup>

Weiterhin wurde durch Ersetzen von zwei C-Atomen im 18  $\pi$ -Elektronen-System des Divinylstilben-PMOs durch zwei N-Atome ein Divinylazobenzen-verbrückter PMO (**36** in Abbildung 43) erhalten. Dieser zeigt aufgrund niedrigeren Anregungsenergie für  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eine Rotverschiebung der Absorption um 118 nm von 412 nm auf 530 nm.<sup>[165]</sup>



**Abbildung 43:** Die zu PMOs umgesetzten bis-silylierten Organosilica-Vorstufen. Die endständigen Si = Si(OR)<sub>3</sub> mit R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.<sup>[165]</sup>

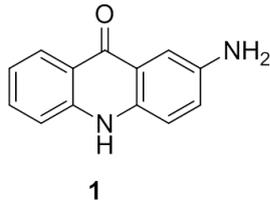
Dank weitreichender Periodizität nicht nur der Poren sondern auch der Abstände der Brücken untereinander, werden derartige räumliche Anordnungen der Farbstoffmoleküle gewährleistet, die die Aggregation dieser Moleküle vermindern. So wird durch das Mesoporensystem mit einer hohen spezifischen Oberfläche eine möglichst homogene Verteilung der Fluorophore in den Organosilica-Materialien bei viel höheren Konzentrationen als in Lösung ermöglicht.<sup>[16]</sup> Die Silica-Wände des Gerüsts spielen auch eine wichtige Rolle in der Trennung der Fluorophor-Moleküle. Auch die Alkyl-Ketten der Tensidmoleküle in den Poren, die als Träger-Moleküle für die Fluorophore dienen, wirken als Dispersionsmittel.<sup>[160]</sup> Daneben erlaubt die reguläre Anordnung der Poren eine schnelle Diffusion der zu detektierenden Spezies. Dies ist bei der Anwendungen als z. B. optischer Sensor von Bedeutung.<sup>[166,138]</sup>

<sup>165</sup> M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587–2592.

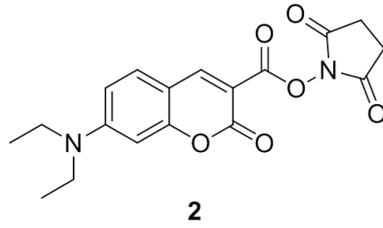
<sup>166</sup> B.J. Scott, G. Wirnsberger, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140–3150.

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

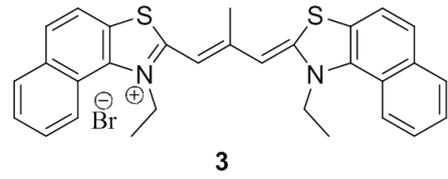
In dieser Arbeit sollten verschiedene Drei-Chromophor-Systeme auf der Basis des Biphenyl-verbückten PMOs mit kristallähnlicher Anordnung der Porenwände dargestellt, charakterisiert und verglichen werden. Dabei sollte ein halbkovalenter Ansatz verfolgt werden, bei welchem der Donator kovalent in der Porenwand (Biphenyl-Einheiten) verankert ist, während der Akzeptor nichtkovalent gebunden in den Poren vorliegt. Zunächst sollten zwei verschiedene Zwei-Chromophor-Systeme auf der Basis dieses PMOs mit den Farbstoffen 2-Amino-9-acridon (Aminoacridon) (**1**, Abbildung 44) bzw. 7-(Diethylamino)cumarin-3-carbonsäure-*N*-succinimidylester (Diethylaminocumarin) (**2**) als Akzeptoren dargestellt werden. Des Weiteren sollte der Einfluss der Unterschiede im Absorptionsbereich und in der Farbstoff-Aggregatbildung in den Poren als Funktion von der Molekülstruktur und -Größe der beiden Akzeptor-Farbstoffe, auf die Energietransfereffizienz in den beiden Systemen untersucht werden, wobei der Förster-Abstand für die beiden Akzeptor/Donator-Paare ähnlich ist. Dabei sollte die optimale Konzentration jedes Akzeptor-Farbstoffes bestimmt werden, bei welcher die Energietransfereffizienz möglichst hoch ist und kein *Quenching* der Emission des Akzeptors auftritt. Diese Konzentration sollte bei der Darstellung der Drei-Chromophor-Systeme durch Einfügen eines zweiten Akzeptor-Farbstoffes in die Poren des PMOs eingesetzt werden. Der erste Farbstoff (Aminoacridon bzw. Diethylaminocumarin) fungiert dabei als Donator-Farbstoff.



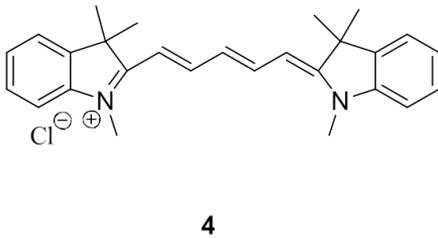
2-Amino-9-acridon



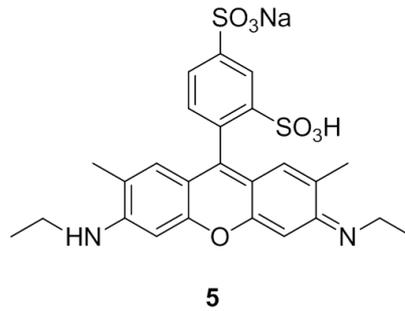
7-(Diethylamino)cumarin-3-carbonsäure-N-succinimidylester



1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-*d*]thiazolin-2-yliden)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2-*d*]thiazoliumbromid



1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-penta-1,3-dienyl]-3*H*-indoliumchlorid



Sulforhodamin G

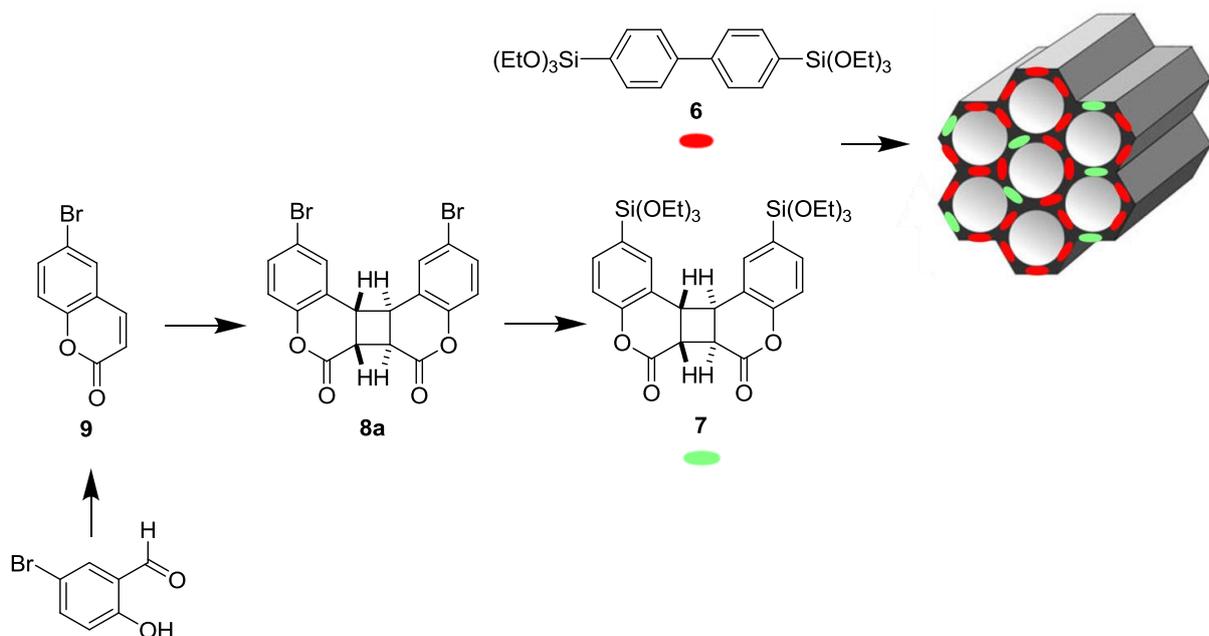
**Abbildung 44:** Die zur Darstellung der Zwei- und Drei-Chromophor-Systeme eingesetzten Farbstoffe.

Zunächst sollte auf der Basis jedes der beiden Zwei-Chromophor-Systeme ein Drei-Chromophor-System mit dem gleichen zweiten Farbstoff (Akzeptor-Farbstoff) 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-*d*]thiazolin-2-yliden)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2-*d*]thiazoliumbromid (Dibenzothiacarbocyanin) (**3**) dargestellt werden, um den Einfluss des Donator-Farbstoffes auf die Energietransfereffizienz im Drei-Chromophor-System zu untersuchen.

Danach sollte auf der Basis jedes der beiden Zwei-Chromophor-Systeme ein Drei-Chromophor-System mit den verschiedenen Akzeptor-Farbstoffen dargestellt werden. Dabei sollte der Einfluss der Unterschiede im Absorptionsbereich, bzgl. der Aggregatbildung in den Poren und in der Molekül-Größe der beiden Akzeptor-Farbstoffe auf Energietransfereffizienz im jeden Paar der Drei-Chromophor-Systeme untersucht werden. Der Donator-Farbstoff sollte in jedem Paar der Drei-Chromophor-Systeme gleich sein. Für das System mit dem Donator-Farbstoff Aminoacridon wurde dabei der Akzeptor-Farbstoff

1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-penta-1,3-dienyl]-3H-indoliumchlorid (Indodicarbocyanin) (**4**) gewählt. Für das System mit dem Donator-Farbstoff Diethylaminocumarin wurde der Akzeptor-Farbstoff Sulforhodamin G (**5**) gewählt. Dabei kann auch der Einfluss des Förster-Abstandes auf Energietransfereffizienz bei dem gleichen Donator/Akzeptor-Abstand (gleiche Konzentration des Akzeptor-Farbstoffes) untersucht werden.

Des Weiteren sollte ein Zwei-Chromophor-System dargestellt werden, bei welchem das Akzeptor-Chromophor wie das Donator-Chromophor in der Porenwand des Organosilica-Hybridmaterials kovalent gebunden in der Porenwand vorliegt (kovalenter Ansatz). Dieses System sollte durch Cokondensation von zwei Präkursoren – des Biphenyl-verbrückten Präcursors (**6**) (die organische Brücke sollte als Donator dienen) und des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors (**7**) (die organische Brücke sollte als Akzeptor dienen) – dargestellt werden (Abbildung 45). Dafür sollte zuerst die Synthese des neuen Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors (**7**) entwickelt werden. Im ersten Schritt sollte ein einfach bromiertes Cumarin-Monomer (**9**) und im zweiten Schritt ein zweifach bromiertes Cumarin-Dimer (**8a**) dargestellt werden. Im Folgenden sollte eine geeignete Reaktion zur Silylierung des zweifach bromierten Cumarin-Dimers ermittelt werden, um schließlich den Cumarin-Dimer-Präcursor (**7**) zu erhalten.



**Abbildung 45:** Der Syntheseweg zur Darstellung des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Organosilica-Hybrid-Materials.

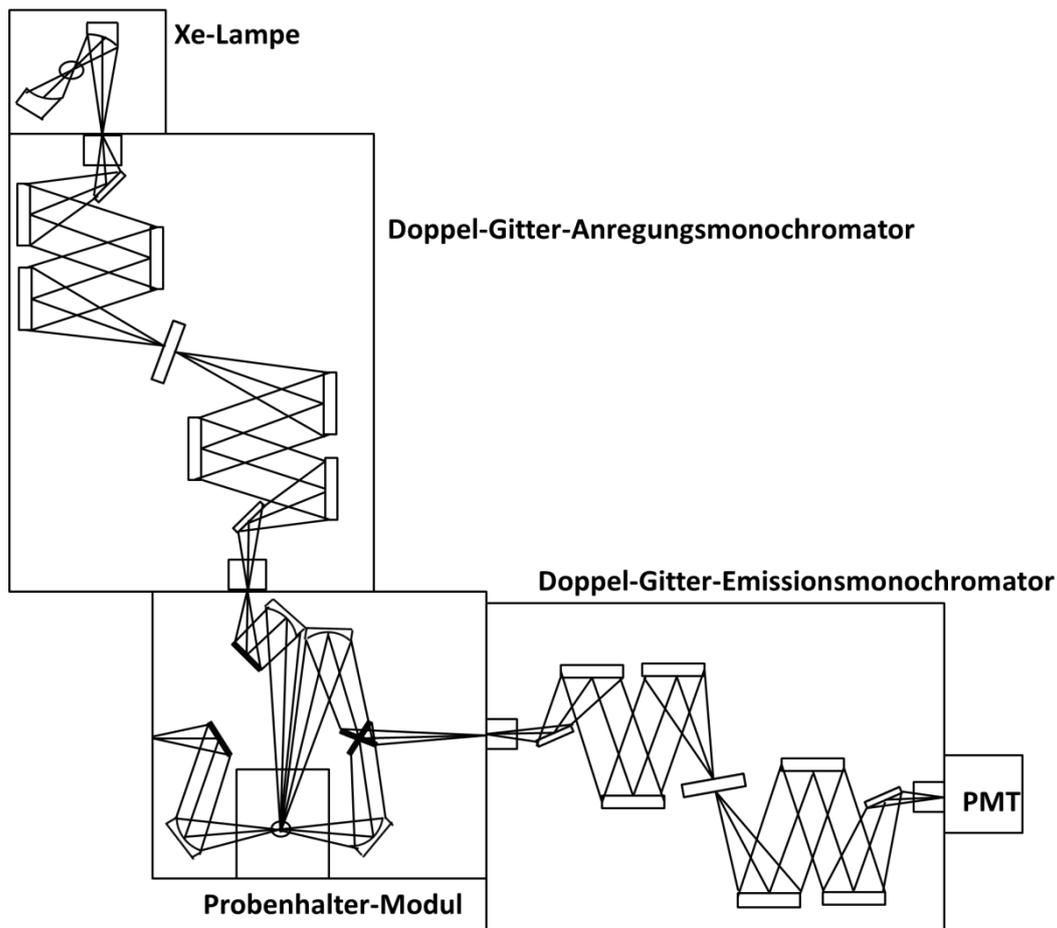
Das Cumarin-Dimer-Molekül ist ein schwach lichtemittierendes Molekül, was bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante des nichtemittierenden Übergangs aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand höher als die des emittierenden Übergangs ist. Da bei der Spaltung des Vierringes der Cumarin-Dimere mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm die stark emittierenden Cumarin-Monomere entstehen, sollten die dargestellten Cumarin-Dimer-enthaltenden Hybridmaterialien mit UV-Licht der entsprechenden Wellenlänge bestrahlt werden. Dadurch kann nicht nur die Emissionsintensität des Akzeptors sondern auch die zweifache Erhöhung der Anzahl der Cumarin-Einheiten (aus einem Mol des Cumarin-Dimers werden zwei Mol Cumarin-Monomere erhalten) und somit die Erhöhung der Effizienz der Lichtabsorption dieser Einheiten erzielt werden.

Weiterhin können die Poren des Biphenyl/Cumarin-Monomer-verbrückten Hybrid-Materials eine Möglichkeit bieten, ein drittes Chromophor einzubringen, wobei ein neues Drei-Chromophor-System dargestellt würde.

### 3 Methoden zur Charakterisierung

#### 3.1 Fluoreszenz-Spektroskopie

Wie in der Abbildung 46 dargestellt, besteht ein Spektrofluorometer aus einer Quelle des Anregungslichtes (Xe-Lampe), aus Monochromatoren zur Selektion von Anregungs- und Emissionswellenlängen und eines PMT-Detektors (PMT: die Sekundärelektronen-Vervielfacher-Röhre (*Photomultiplier tube*)).<sup>[31]</sup>

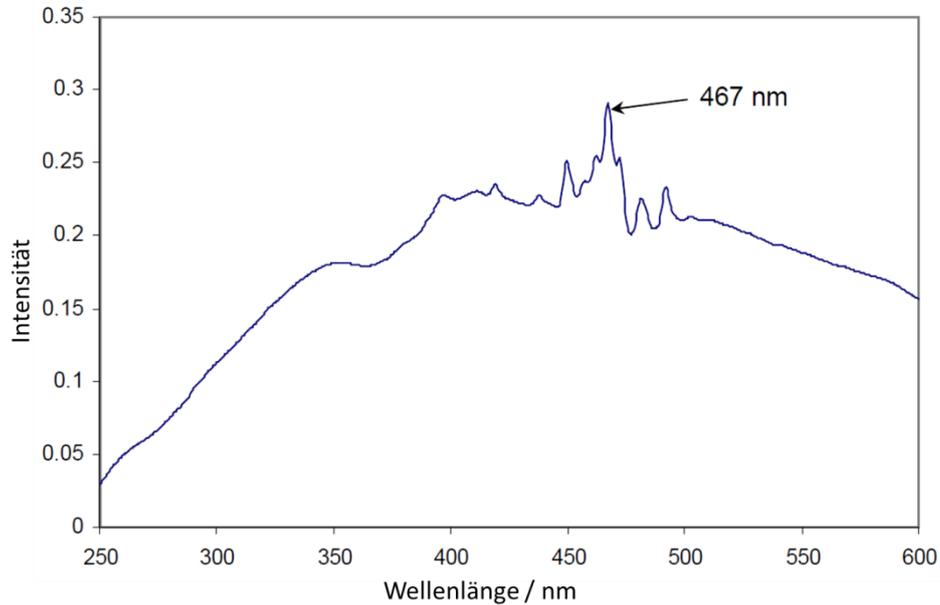


**Abbildung 46:** Schematische Darstellung des für Fluoreszenz-Messungen eingesetzten HORIBA Fluorolog®-3, Model FL3-22 Spektrofluorometers. PMT steht für die Sekundärelektronen-Vervielfacher-Röhre (*Photomultiplier tube*).<sup>[167]</sup>

Eine Xe-Lampe liefert ein Licht im Wellenlängenbereich von 250 bis 700 nm, wobei, charakteristisch für das Spektrum, eine Reihe von scharfen Peaks im Bereich von 450 nm liegen<sup>[31]</sup> (für die Kalibrierung wird normalerweise der intensivste Peak bei 467 nm eingesetzt) (Abbildung 47). Die breite Bande des emittierten Lichtes ist die Folge der

<sup>167</sup> Fluorolog®-3 Spectrofluorometer: Operation Manual, HORIBA Scientific, 2008.

Rekombination von Elektronen mit ionisierten Xe-Atomen. Die angeregten, aber nichtionisierten Xe-Atome liefern dagegen die scharfen Peaks. Die Intensität der Emission einer Xe-Lampe fällt im Bereich von 280 bis 250 nm schnell ab.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 47:** Spektrum einer Xe-Lampe.<sup>[167]</sup>

Ein Monochromator trennt das Licht einer bestimmten Wellenlänge aus dem polychromatischen Licht ab. In den meisten Spektrofluorometern werden Diffraktionsgitter als Monochromatoren eingesetzt. Zu der Spezifikation eines Monochromators gehören seine Dispersion, seine Transmission-Effizienz und sein Streulicht-Level.

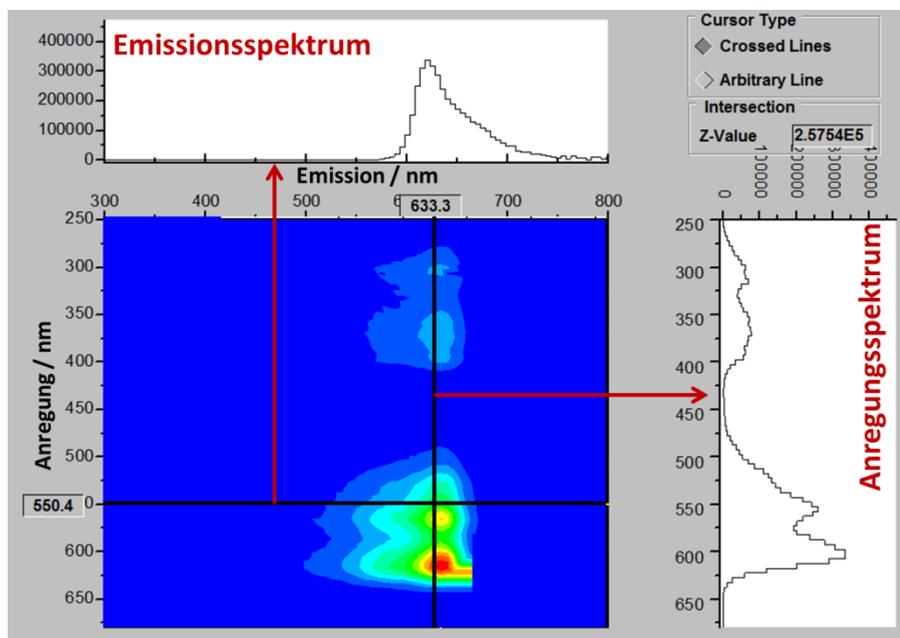
Die Transmissionseffizienz eines Gitter-Monochromators ist von der Wellenlänge abhängig. Die Monochromatoren werden so gewählt, dass für die Anregung eine hohe Effizienz im UV- und für die Emission eine hohe Effizienz im sichtbaren Wellenlängen-Bereich erzielt wird.

Als Streulicht wird ein Licht bezeichnet, das durch den Monochromator bei einer Wellenlänge transmittiert wird, die sich von der gewählten Wellenlänge unterscheidet. Das Streulicht-Level eines Monochromators soll möglichst niedrig sein. Um das Streulicht-Level zu minimieren, werden die Doppel-Gitter-Monochromatoren eingesetzt.<sup>[31]</sup>

Das Emissionsspektrum einer Probe wird bei einer bestimmten konstanten Anregungswellenlänge gemessen (z. B. bei 550 nm in Abbildung 48), wobei die Emission in einem Bereich verschiedener Wellenlängen detektiert wird (z. B. von 300 bis 800 nm in Abbildung 48). Als Emissionsspektrum wird deshalb eine Verteilung der Wellenlängen einer

Emission bezeichnet. Demzufolge repräsentiert ein direkt erhaltenes Emissionsspektrum eine Photon-Emissionsrate bei jeder Wellenlänge im untersuchten Wellenlängenbereich.<sup>[31]</sup>

Das Anregungsspektrum einer Probe wird in einem Anregungswellenlängenbereich gemessen (z.B. von 250 bis 675 nm in Abbildung 48), wobei eine bestimmte konstante Emissionswellenlänge detektiert wird (z.B. bei 633 nm in Abbildung 48). Als Anregungsspektrum wird deshalb eine Abhängigkeit der Emissionsintensität von verschiedenen untersuchten Anregungswellenlängen bezeichnet. Ein Anregungsspektrum repräsentiert demzufolge eine relative Emission eines Fluorophors bei jeder Anregungswellenlänge. Das Anregungsspektrum korrespondiert deswegen mit dem Absorptionsspektrum des Fluorophors (vorausgesetzt, dass in der Probe kein anderes Fluorophor anwesend ist und die Probe keine hohe optische Dichte aufweist). Das Anregungsspektrum kann aber auch nicht identisch mit dem Absorptionsspektrum sein, weil zum einen, instrumentell bedingt die Anregung unterschiedliche Intensität bei verschiedenen Wellenlängen aufweist und zum anderen, nicht die Absorption eines Spezies im elektronischen Grundzustand sondern die Emission eines Spezies im elektronisch angeregten Zustand detektiert wird.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 48:** Kontur-Plot-Darstellung eines 2D-Fluoreszenzspektrums mit den daraus extrahierten Emissions- und Anregungsspektren.

Bei der Messung der Emission-Quantenausbeuten wird eine Probe in das Innere der Integrationssphäre plziert und mit monochromatischem Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  angeregt. Die Absorption der Probe beträgt dann:<sup>[168]</sup>

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_b} \quad (25)$$

Dabei ist  $L_b$  ein Integral des Anregungsspektrums, wenn die Probe diffus durch die Oberfläche der Integrationssphäre beleuchtet wird, und  $L_c$  ein Integral des Anregungsspektrums, wenn die Probe direkt durch einen einfallenden Lichtstrahl angeregt wird.<sup>[168]</sup>

Die Quantenausbeute (also das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen) ist dann:<sup>[168]</sup>

$$\varphi = \frac{E_c - (1 - A) * E_b}{L_a * A} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \quad (26)$$

Dabei ist  $E_c$  das Integral der Emission, die durch eine direkte Anregung erfolgt, und  $E_b$  das Integral der Emission, die durch eine indirekte Beleuchtung in der Sphäre hervorgerufen wird.  $L_a$  ist ein Integral des Anregungsspektrums einer leeren Integrationssphäre (nur mit Blindprobe).  $E_a$  ist das Integral des Emissionsspektrums einer leeren Integrationssphäre (nur mit Blindprobe).

### 3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie basiert auf der Messung der Absorption einer Lösung in einer transparenten Küvette mit der Schichtdicke  $d$ . Die lineare Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration einer Substanz wurde von Bouguer, Lambert und Beer beschrieben:<sup>[169]</sup>

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon dc \quad (27)$$

<sup>168</sup> *Quanta- $\varphi$ -F-3029 Integrating Sphere: Operation Manual*, HORIBA Scientific, **2010**.

<sup>169</sup> D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *An Introduction to Ultraviolet-Visible Molecular Absorption Spectrometry in Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, Belmont, **2007**.

wobei  $A$  die Absorption,  $T$  die Transmission,  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichtstrahls,  $I$  die Intensität des austretenden Lichtstrahls,  $\varepsilon$  der molare Absorptionskoeffizient (Extinktionskoeffizient) in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  (anstelle von  $\text{L mol}^{-1}$  wird oft  $\text{M}^{-1}$  eingesetzt),  $d$  die Schichtdicke in cm und  $c$  die Konzentration in  $\text{mol L}^{-1}$  sind.

### 3.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

In der Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes sind Kern-Spin-Zustände eines Atoms entartet (im Gleichgewicht). In der Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes sind die Kern-Spin-Zustände nicht entartet, wobei die Zahl der niedrigerenergetischen Zustände im Gleichgewicht größer ist (Boltzmann-Verteilung). Die mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchende Probe wird zunächst in ein externes magnetisches Magnetfeld  $B_0$  plaziert, wo Kern-Spin-Zustände der Atome nicht mehr entartet vorliegen. Durch Absorption der eingestrahlten Energie im Frequenzbereich der Radiowellen werden Spins aus den niedrigerenergetischen in die höherenergetische Zustände überführt.

Die wichtigen Parameter bei der Strukturanalyse der untersuchten mittels Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie Substanzen sind die chemische Verschiebung  $\delta$  und die Spin-Spin-Kopplungskonstante  $J$ . Die chemische Abschirmung (die Abschirmung des Kerns durch Elektronen) ist die Ursache für Absorption der Kerne, die in verschiedenen chemischen Umgebungen vorliegen, in den verschiedenen Frequenzbereichen. Die Resonanzfrequenzlage eines Kernes kann nicht durch eine absolute Skala von Frequenz  $\nu$  oder Feldstärke  $B_0$  angegeben werden, weil die Frequenz der absorbierten Radiowellen von der Feldstärke abhängig ist. Deshalb wird die Signallage in Bezug auf eine Referenzverbindung angegeben, wobei eine von der Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängige Größe verwendet wird, die als chemische Verschiebung  $\delta$  bezeichnet wird. Diese hängt für eine bestimmte Kernsorte nur von der Kernumgebung ab.<sup>[170, 171]</sup>

Ein Kern spürt nicht nur das äußere Magnetfeld sondern auch ein lokales Magnetfeld, das durch ein benachbartes Kern induziert wird. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments eines Kernes mit dem magnetischen Moment eines benachbarten Kernes wird als Kopplung bezeichnet. Dadurch erfolgt eine Veränderung der Resonanzbedingung und eine

<sup>170</sup> D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, Belmont, **2007**.

<sup>171</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.

Aufspaltung des Signals der chemischen Verschiebung.<sup>[170]</sup> Die Kopplungskonstante  $J$  beschreibt die Größe der Kopplung, die in Hz angegeben wird.<sup>[171]</sup>

Die Messungen von NMR-Spektren von Festkörpern werden durch mehrere Faktoren erschwert: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (diese werden im Gegensatz zu Messungen von Lösungen nicht herausgemittelt), die Anisotropie der chemischen Verschiebung und lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten. Diese Faktoren verursachen Linienverbreiterungen und komplexe Linienformen.<sup>[170, 171]</sup>

Eine Dipol-Dipol-Kopplung (direkte Spin-Spin-Kopplung) entsteht aufgrund der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Spins. Die durch die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen zwei Kernen verursachte Aufspaltung des Signals  $\Delta\nu$  eines Kerns im Spektrum kann wie folgt beschrieben werden:<sup>[172]</sup>

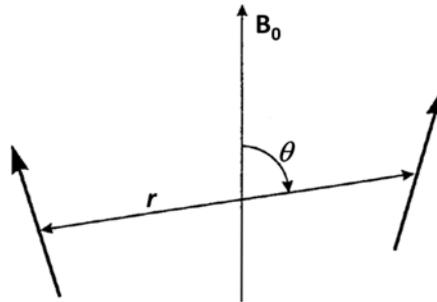
$$\Delta\nu = \frac{3\mu^2}{hr^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (28)$$

wobei  $\mu$  das magnetische Moment des Kerns,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $r$  der Abstand zwischen den zwei Kernen und  $\theta$  der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor beider Kerne und dem Vektor des externen magnetischen Feldes  $B_0$  sind (Abbildung 49).

Aus der Gleichung geht hervor, dass die Aufspaltung von dem Abstand zwischen den wechselwirkenden Kernen und von dem Winkel  $\theta$  zwischen dem Verbindungsvektor beider Kerne und dem Vektor des magnetischen Feldes  $B_0$  abhängig ist. In einer Lösung rotieren die Moleküle schnell und die Orientierungsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Kopplung spielt dort keine Rolle. In einem Festkörper ist die Dipol-Dipol-Kopplung dagegen orientierungsabhängig und für die große Zahl der Dipol-Dipol-Spin-Paare in einer solchen Probe wird ein sehr breites Signal beobachtet.

---

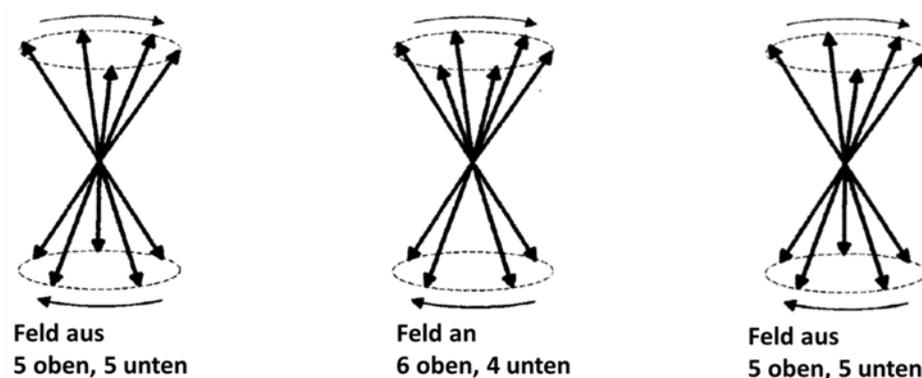
<sup>172</sup> R.S. Macomber, *A Complete Introduction to modern NMR Spectroscopy*, John Wiley, New York, **1998**.



**Abbildung 49:** Ein Dipol-Dipol-Spin-Paar.

Da die Translations- und Rotationsbewegungen der Moleküle in Festkörpern langsam sind, ist die Korrelationszeit (gibt an, wie lange die magnetischen Dipole zweier Kerne in einer bestimmten relativen Orientierung bleiben, um zu wechselwirken) groß im Vergleich zu der in den Lösungen. Die sog. Spin-Gitter-Relaxationszeit ist deshalb lang, während umgekehrt die Spin-Spin-Relaxationszeit kurz ist.<sup>[172]</sup>

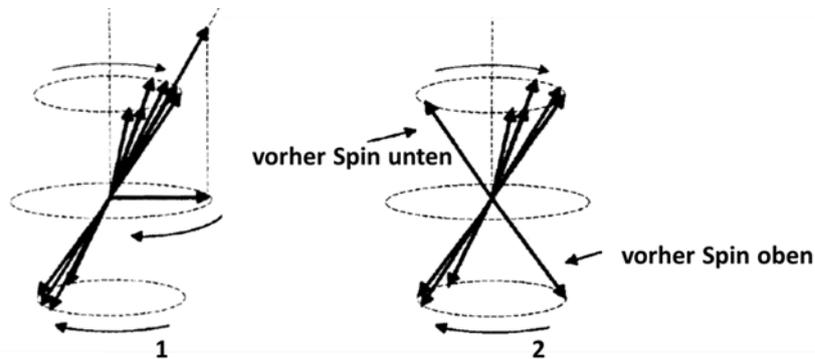
Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist die Zeit, die benötigt wird, um das System aus dem Gleichgewicht in der Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes in das Gleichgewicht in der Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes zu bringen (Abbildung 50). Die nicht effiziente Spin-Gitter-Relaxation in Festkörpern verursacht einen leicht erreichbaren Sättigungszustand. Folglich muss die Zeit zwischen den Puls-Signalen groß sein, um die Repolarisation der Spins zu erreichen.<sup>[172]</sup>



**Abbildung 50:** Schematische Darstellung des Übergangs eines Systems aus dem Gleichgewicht in der Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes in das Gleichgewicht in der Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes und wieder zurück. Die Spins (als Pfeile dargestellt) mit der niedrigeren Energie in der Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes sind oben dargestellt.<sup>[172]</sup>

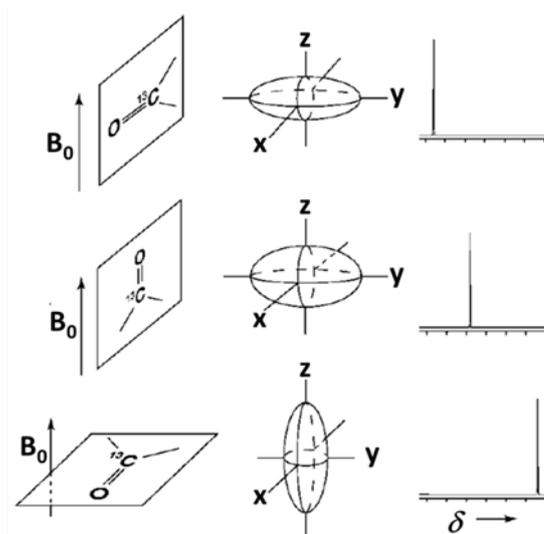
Die Spin-Spin-Relaxationszeit ist die Zeit, in der die magnetischen Momente der Kerne ihre Phasen-Kohärenz durch Energieaustausch zwischen Spins auf verschiedenen Energieniveaus

verlieren (Abbildung 51). Die kurze Spin-Spin-Relaxationszeit bei Festkörpern verursacht eine breite Bande der Frequenzen (ein breites Signal).<sup>[172]</sup>



**Abbildung 51:** Phasen-Kohärenz der magnetischen Momente vor der Spin-Spin-Wechselwirkung (1) und danach (2).<sup>[172]</sup>

Die chemische Abschirmung und somit die chemische Verschiebung ist in Festkörpern, wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, orientierungsabhängig – anisotrop.<sup>[172]</sup> Die Abhängigkeit der Lage der Resonanzfrequenz von der Orientierung des Moleküls relativ zum äußeren Magnetfeld ist in der Abbildung 52 dargestellt. Als Folge der Anisotropie der chemischen Verschiebung werden in Festkörperspektren breite Signale mit einem breiten Resonanzfrequenz-Bereich erhalten.



**Abbildung 52:** Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne von der Orientierung des Moleküls relativ zum äußeren Magnetfeld.<sup>[173]</sup>

In Festkörpern kann die Dipol-Dipol-Kopplung bei einer bestimmten Orientierung gleich Null sein.<sup>[172]</sup>

<sup>173</sup> L. Emsley, A. Pines, A. Proc. Int. Sch. Phys. **1993**, 123, 123-266.

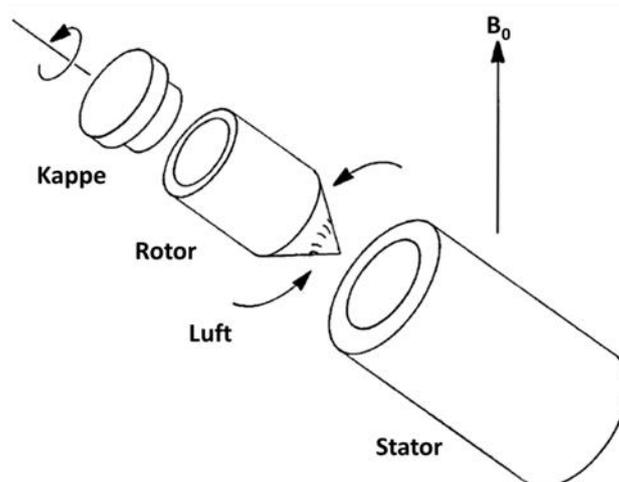
$$3 \cos^2 \theta - 1 = 0$$

$$\cos \theta = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}$$

$$\theta \cong 54.74^\circ$$

Der Winkel von  $54.74^\circ$  wird als „magischer“ Winkel bezeichnet.

Hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren können mit Hilfe der *Magic-Angle-Spinning* (MAS)-Technik erhalten werden (Abbildung 53). Proben werden dabei mit hoher Geschwindigkeit um eine Achse rotiert.<sup>[171]</sup> Durch die schnelle Rotation wird die gemittelte Bewegung der Moleküle (wie die chaotische Bewegungen der Moleküle in einer Lösung) erzielt.<sup>[172]</sup> Die Achse der Drehung schließt mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  den „magischen“ Winkel  $\theta = 54.74^\circ$ , bei welchem die Orientierungsabhängigkeit der Anisotropie der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der chemischen Verschiebung minimiert wird.<sup>[171]</sup> Dadurch, dass die Protonen das größte magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  besitzen, spielt die homonukleare dipolare Kopplung wegen der großen Menge der Protonen in den Proben trotzdem eine große Rolle. Deswegen werden bevorzugt  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren gemessen. Bei den  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Spektren wird das Problem der starken dipolaren Kopplung durch hohe Rotationsfrequenzen (über 30 kHz) und bestimmte Pulssequenzen gelöst.<sup>[171]</sup>



**Abbildung 53:** Schematische Darstellung der Messanordnung für die MAS-NMR-Technik.<sup>[172]</sup>

Der störende Faktor der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit bei Festkörper-NMR-Messungen kann durch die *Cross-Polarisation*-(CP)-Technik beseitigt werden. Bei diesem Experiment

wird die Polarisation in der großen Menge vorhandener Kerne (normalerweise  $^1\text{H}$ -Kerne) auf seltene zu untersuchende Kerne (wie  $^{13}\text{C}$  oder  $^{29}\text{Si}$ ) transferiert. Der Prozess der CP-Technik basiert auf der Eigenschaft der Magnetisierung von einem hochpolarisierten Kern zu einem niedriger polarisierten Kern zu fließen, wenn beide Kerne in einen Kontakt gebracht werden. Bei den homonuklearen Spins erfolgt der Magnetisierung-Austausch durch energieerhaltende Spin-Flips (wie in Abbildung 51 für Spin-Spin-Relaxation dargestellt). Bei heteronuklearen Spin-Paaren (wie  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) können derartige Spin-Flips ohne Energiezufuhr nicht stattfinden, weil sich die Energieniveaus zwischen den heteronuklearen Spins unterscheiden. Der Magnetisierungsaustausch muss in diesem Fall durch die Anwendung eines externen Radio-Frequenz-Feldes vorangetrieben werden. Beim Hartmann-Hahn-Verfahren wird ein Feld mit der Spin-Frequenz der einen Kern-Sorte und ein Feld mit der Spin-Frequenz der anderen Kern-Sorte eingestrahlt.<sup>[174]</sup> Dadurch, dass die  $^1\text{H}$ -Kerne eine hohe Polarisation und kurze Relaxations-Zeiten besitzen, verringern sich auch die Relaxationszeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kerne.<sup>[174]</sup> Dies führt zu der Zunahme der Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Signale.<sup>[171]</sup> Durch die Kombination der MAS- und der CP-Technik können hochaufgelöste  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren erhalten werden. Die CP-MAS-Technik wurde bei der Aufnahme der  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren der Organosilica-Materialien in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

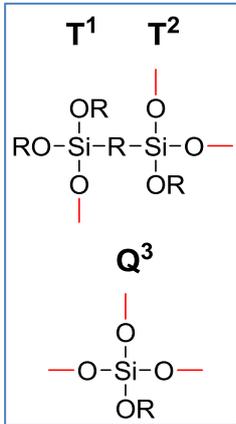
Die Si-Atome von Silica-Verbindungen werden, abhängig von der Zahl der O-Atome, die mit Si-Atomen gebunden sind, in vier Gruppen eingeteilt. Den durch Sauerstoff mono-, di-, tri- und quartärsubstituierten Si-Atomen werden jeweils die Buchstaben M, D, T und Q zugeordnet.<sup>[90]</sup> Wenn eine Si-C-Bindung in Organosilica-Hybridmaterialien vorliegt, werden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum T-Spezies beobachtet (Tabelle 8). Diese werden nach der Zahl der Si-O-Si-Bindungen in T<sup>1</sup>-, T<sup>2</sup>- und T<sup>3</sup>-Spezies eingeteilt, die jeweils eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen.<sup>[84]</sup> Wenn Si-C-Bindungen bei der Darstellung des Organosilica-Materials gebrochen und nur Si-O-Bindungen vorliegen, sind im Spektrum Signale von Q-Spezies zu beobachten, die nach der Zahl der Siloxan-Bindungen in Q<sup>1</sup>-, Q<sup>2</sup>-, Q<sup>3</sup>- und Q<sup>4</sup>-Spezies eingeteilt werden. Diese Nomenklatur wurde zunächst für Q-Spezies

<sup>174</sup> D.D. Laws, H.-M.L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096-3129.

durch Engelhardt *et al.* eingeführt.<sup>[175]</sup> Die typischen chemischen Verschiebungen für verschiedenen T- und Q-Spezies sind in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8:** Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen verschiedenen T- und Q-Si-Spezies. Im Ausschnitt links sind beispielhaft einige von den T- und Q-Spezies dargestellt, wobei in Rot die Bindungen der O-Atome zu weiteren Si-Atomen dargestellt sind. R = H oder eine Alkyl-Gruppe.

| Si-Spezies     | <sup>29</sup> Si/ppm          |                                  |  |
|----------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
|                | Ethan-Brücke <sup>[176]</sup> | Biphenyl-Brücke <sup>[130]</sup> | keine organische Brücke <sup>[177]</sup> |
| T <sup>3</sup> | -64.3                         | -91                              |  |
| T <sup>2</sup> | -56.6                         | -72                              |  |
| T <sup>1</sup> | -48.5                         | -65                              |  |
| T <sup>0</sup> | -45.5                         | -58 <sup>[84]</sup>              |  |
| Q <sup>4</sup> |                               |                                  | -110                                     |
| Q <sup>3</sup> |                               |                                  | -99 bis -103                             |
| Q <sup>2</sup> |                               |                                  | -92.9 bis -96.2                          |
| Q <sup>1</sup> |                               |                                  | -79.9 bis -88.9                          |
| Q <sup>0</sup> |                               |                                  | -73.1 bis -81.9                          |



### 3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird eine große Zahl statistisch orientierter Kristallite in einer Pulverprobe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Bei der Erfüllung der Bragg'schen Bedingung  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$  wird eine Reflexion der Röntgenstrahlung beobachtet. Dabei  $n$  ist ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung,  $d_{hkl}$  ist der Netzebenenabstand und  $\theta_{hkl}$  ist der Bragg-Winkel. Dies erfolgt nur an denjenigen Kristalliten, die so orientiert sind, dass die Netzebenen den Bragg-Winkel mit dem einfallenden Strahl bilden. Die an der Netzebenenschar gebeugten Strahlen bilden einen Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel  $4\theta$  (Abbildung 54).<sup>[178,179]</sup>

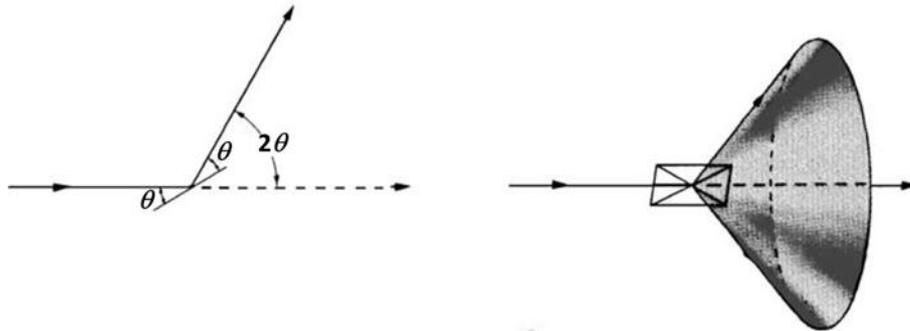
<sup>175</sup> Von G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 17-28.

<sup>176</sup> J.T.A. Jones, C.D. Wood, C. Dickinson, Y.Z. Khimyak, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3385-3397.

<sup>177</sup> C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., Boston, **1990**.

<sup>178</sup> W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer-Verlag, Berlin, **2009**.

<sup>179</sup> L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.



**Abbildung 54:** Der Primärstrahl und der gebeugte an einer Netzebene Strahl (links). Beugungskegel einer Röntgenpulveraufnahme (rechts).<sup>[178]</sup>

### 3.5 Stickstoff-Physisorption

Physisorption ist die Adsorption eines Gases (Adsorptiv) auf der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens), die auf van-der-Waals-Wechselwirkungen basiert, wobei keine chemischen Bindungen gebildet werden. Die adsorbierte Substanz wird als Adsorbat bezeichnet.<sup>[180]</sup>

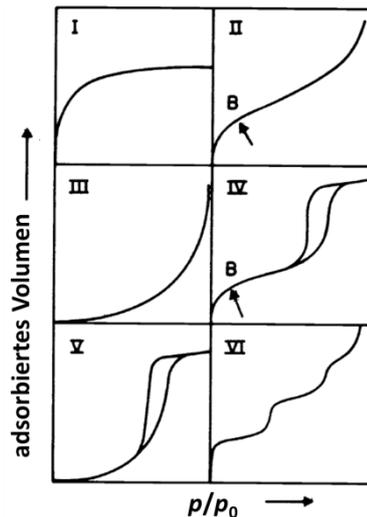
Eine Reihe wichtiger Informationen über poröse Materialien, wie die spezifische Oberfläche, Porengröße, Porengrößenverteilung, das Porenvolumen und die qualitative Aussage über die Porosität kann durch eine geeignete Auswertung der Physisorptionsisothermen gewonnen werden. Als ein Standard-Adsorptiv für die Analyse wird Stickstoff eingesetzt.<sup>[181]</sup>

Die Physisorption in mesoporösen Materialien hängt von Fluid-Fluid- und Fluid-Wand-Wechselwirkungen, Porenweite und Porengeometrie ab. Die Abhängigkeit des Physisorptionsverhaltens des Fluids von diesen Faktoren beeinflusst das Aussehen der Physisorptionsisothermen, die von der IUPAC in sechs Typen eingeteilt werden (Abbildung 55).<sup>[180,181]</sup>

- Typ I: für mikroporöse Materialien
- Typ II: für unporöse und makroporöse Materialien
- Typ III und V: für unporöse/makroporöse (III) und mesoporöse (V) Materialien bei schwachen Adsorptiv/Adsorbens-Wechselwirkungen
- Typ IV: für mesoporöse Materialien
- Typ VI: stufenweise Adsorption an einer unporösen Oberfläche.

<sup>180</sup> M. Thommes, *Chem. Ing. Techn.* **2010**, 82, 1059-1073.

<sup>181</sup> M. Thommes, *Series on Chemical Engineering* **2004**, 4, 317-364.

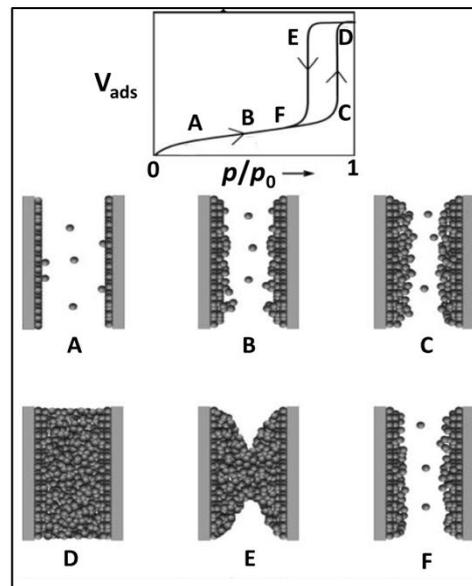


**Abbildung 55:** Typen von Physisorptionsisothermen.<sup>[182]</sup>

Da bei Vorliegen von Mesoporen nicht nur die Fluid-Wand- sondern auch Fluid-Fluid-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen, erfolgt nach der Ausbildung der ersten Schicht die Entstehung weiterer Schichten (Mehrschichtadsorption) (Abbildung 56). Bei kleiner Film-Dicke dominiert das Adsorptionspotential. Oberflächenspannung und Krümmungseffekte spielen eine immer größere Rolle bei Zunahme der Film-Dicke. Wenn der Mehrfachschichtfilm eine bestimmte kritische Schichtdicke  $t_c$  erreicht, findet im Kernbereich der Pore die Porenkondensation statt (Abbildung 56). Die Porenkondensation ist die Kondensation des Gases in den Poren des Adsorbens zu einer flüssigen Phase. Dieser Prozess findet bei einem kleineren Druck statt als dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  der makroskopischen Flüssigkeit entspricht und kann durch Auftreten einer Hysterese begleitet werden (Abbildung 56).<sup>[180]</sup> Aufgrund der Überlappung des Wandpotentials in Mikroporen wird die Adsorption in diesen Poren durch Adsorptionskräfte beherrscht. Bei Vorliegen von Mesoporen spielen dagegen auch Fluid-Fluid-Wechselwirkungen eine große Rolle, was zum Auftreten der Porenkondensation führt. Der gas-/flüssig-Phasenübergang bei der Adsorption wird durch die Ausbildung eines metastabilen Adsorptionsfilm verzögert. Dieser Film erschwert die Keimbildung der Flüssigkeitsbrücken, die erst bei einem höheren Druck entstehen. Bei der Desorption aus einer mit einer schon vorhandenen flüssigen Phase beladenen Pore findet eine Verdampfung durch Abfallen des Meniskus (Gleichgewichts-Übergang) bei dem niedrigeren Druck statt. Dabei tritt kein metastabiler Zustand auf.<sup>[180]</sup>

<sup>182</sup> K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.

Wenn die Mesoporen klein sind, wird das Physisorptionsprozess wie bei Mikroporen durch ein starkes Adsorptionspotential dominiert. Dabei tritt keine Hysterese auf.



**Abbildung 56:** Schematische Darstellung der Vorgänge der Mehrschichtadsorption, der Porenkondensation und dem Entstehen einer Hysterese in einer zylindrischen Pore (rechts).<sup>[181]</sup>

Die Beziehung zwischen dem Porendurchmesser und dem Relativdruck  $P/P_0$  kann mit der modifizierten Kelvin-Gleichung beschrieben werden:<sup>[180]</sup>

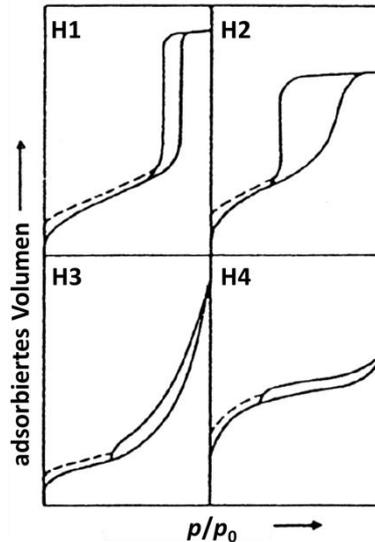
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma \cos \theta}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (29)$$

$P$  steht für den Druck,  $P_0$  für den Sättigungsdampfdruck,  $\gamma$  für die Oberflächenspannung des flüssigen Adsorptivs,  $\theta$  für den Kontaktwinkel zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Porenwand,  $R$  für die universelle Gaskonstante,  $T$  für die Temperatur,  $\Delta\rho$  für die Dichtedifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit,  $r_p$  für den Porenradius und  $t_c$  für die kritische Schichtdicke des Filmes.

Das Aussehen einer aufgrund der Porenkondensation auftretenden Hysterese hängt von der Porengeometrie des mesoporösen Materials ab. Nach der Klassifikation der IUPAC können vier Typen unterschieden werden (H1-H4) (Abbildung 57):

- H1 bei zylindrischen Poren mit einer engen Porengrößenverteilung
- H2 bei Poren, die miteinander verbunden sind

- H3 bei schlitzförmigen Poren oder bei den Aggregaten von plattenförmigen Partikeln
- H4 bei Anwesenheit von Mikroporen und schlitzförmigen Mesoporen.



**Abbildung 57:** Hysterese-Typen nach IUPAC.<sup>[180]</sup>

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird am häufigsten die Methode von Brunauer, Emmett und Teller<sup>183</sup> (BET-Methode) eingesetzt. Dabei wird zunächst die Adsorptionsisotherme in einen „BET-Plot“ umgewandelt, um die Monoschicht-Kapazität  $n_m$  (maximale Monoschichtbeladung in mol/g) zu bestimmen:<sup>[180]</sup>

$$\frac{1}{n \left( \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (30)$$

Wobei  $n$  das adsorbierte Volumen und  $C$  eine empirische Konstante ist, die die Größenordnung der Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen angibt.

Die spezifische Oberfläche  $S$  wird dann wie folgt bestimmt:<sup>[180]</sup>

$$S = N_m L \sigma \quad (31)$$

$N_m$  ist die im Relativdruckbereich  $P/P_0 = 0.05$  bis  $0.3$  berechnete Monoschicht-Kapazität,  $L$  die Avogadro-Konstante und  $\sigma$  eine mittlere Fläche, die ein Teilchen eines bestimmten Adsorptivs in einer vollständig ausgebildeten Monoschicht besetzt.

<sup>183</sup> S. Brunnauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.

Die Porengrößenbestimmung kann mit Hilfe der auf der Kelvin-Gleichung basierenden makroskopischen Methode von Barrett-Joyner- und Halenda (BJH-Methode) und mit Hilfe einer auf statistischer Mechanik basierenden mikroskopischen Methode durchgeführt werden. Die mit der BJH-Methode bestimmten Porengrößen von Poren, die kleiner als 10 nm sind, wird um 20 bis 30 % unterschätzt.<sup>[180]</sup> Da der Mesoporen-Durchmesser der in dieser Arbeit dargestellten Materialien kleiner als 10 nm ist, wurde zur Bestimmung der Porengröße die auf mikroskopischen Ansätzen basierende Dichte-Funktional-Theorie-Methode (DFT-Methode) eingesetzt. Diese Methode beschreibt den Zustand der adsorbierten Phase auf dem molekularen Niveau.<sup>[180]</sup> Dabei werden die Isothermen für bestimmte Porengrößen berechnet. Ein *Kernel* ist ein *Set* von Isothermen, der für einen Satz von Porengrößen für ein bestimmtes Adsorptiv und Adsorbens berechnet wurde. Ein *Kernel* wird als theoretische Referenz eingesetzt, um die Porengrößenverteilung aus den für ein bestimmtes System gemessenen Adsorptions/Desorptions-Isothermen zu berechnen. Die Berechnung basiert auf der Anwendung der *Integral Adsorption Equation* (IAE), welche den *Kernel* von theoretischen Adsorptions/Desorptions-Isothermen in Beziehung zu den experimentell ermittelten Isothermen setzt.<sup>[180]</sup>

### 3.6 Thermische Analyse

Als thermische Analyse (TA) werden Methoden bezeichnet, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemischs und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen werden. Die Probe wird dabei bei einem kontrollierten Temperaturprogramm untersucht.<sup>[184]</sup>

Als Thermogravimetrie (TG) wird die Messung der Massenänderungen einer Probe als Funktion der Temperatur bezeichnet, wobei die Temperatur nach einem bestimmten Programm erhöht wird.<sup>[185]</sup> Die Änderung der Masse findet als Folge von Trocknung oder Dehydratation, Oberflächenreaktionen, Zersetzung und Oxidation statt. Die Ergebnisse werden dabei zum einen durch die apparativen Faktoren (Heizraten des Ofens, Atmosphäre des Ofens, Geometrie und Material des Probenhalters) und zum anderen durch die Eigenschaften der Probe beeinflusst.<sup>[186]</sup>

---

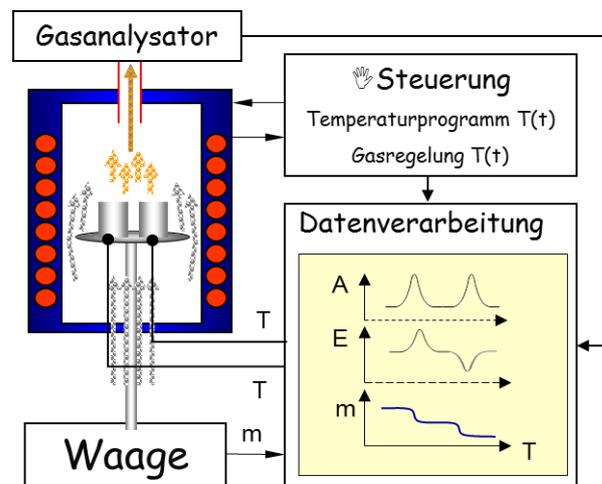
<sup>184</sup> DIN 51005:2005-08, *Thermal analysis (TA) – Terms*.

<sup>185</sup> DIN 51006:2005-07, *Thermal analysis (TA) - Thermogravimetry (TG) – Principles*.

<sup>186</sup> G. Schwedt, *Thermische Analysemethoden in Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997.

Als Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird die Messung von Temperaturdifferenzen beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe relativ zu einer Referenzsubstanz bezeichnet.<sup>[187]</sup> Die Referenzsubstanz soll dabei thermostabil sein. Diese Methode erlaubt endotherme (aufgrund von endothermen Phasenumwandlungen wie z.B. Schmelzen, Verdampfen und Sublimieren, von Dehydratationen, Reduktionen und Zersetzungsreaktionen wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ ) und exotherme Effekte (aufgrund von exothermen Phasenumwandlungen wie z.B. Gefrieren und Kondensation, von Kristallisationen, Oxidationen und Zersetzungsreaktionen wie z.B.  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ ) zu registrieren.<sup>[186]</sup>

Bei der simultanen thermischen Analyse (STA) handelt es sich um die gleichzeitige Anwendung der beiden Methoden TG und DTA. Mittels Kopplung von z.B. Gaschromatographie, Massenspektrometrie (MS) und IR-Spektroskopie, lassen sich freigesetzte gasförmige Stoffe zusätzlich analysieren (*evolved gas analysis*, EGA). Der schematische Aufbau eines Gerätes für simultane thermische Analyse, gekoppelt mit einer Analyse der Emissionsgase, ist in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Schematischer Aufbau eines Gerätes für simultane thermische Analyse, gekoppelt mit einer Analyse der Emissionsgase.<sup>[188]</sup>

Bei der Auswertung wurde zunächst (zur Kurvenkorrektur) von der TG- und DTA-Kurve der Analysenprobe die Messung des leeren Tiegels abgezogen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde. Die erste mathematische Ableitung der TG-Kurve (Differentielle Thermogravimetrie, DTG) wurde zur besseren Massenänderungsbestimmung herangezogen.

<sup>187</sup> DIN 51007.

<sup>188</sup> Uta Sazama, priv. Mitteilung

Die Maxima der MS-Kurven wurden den einzelnen Stufen der TG-Kurve zugeordnet, um die Ursache der Gewichtsveränderung zu bestimmen.

## 4 Resultate und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden Biphenyl- und Cumarin-Dimer-verbrückte PMO-Materialien mit lichtsammelnden Eigenschaften untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Arten von solchen Materialien dargestellt: Zwei-Chromophor- und Drei-Chromophor-Systeme.

Zum einen wurde der halbkovalente Ansatz verfolgt, wobei ein kovalent gebundener Donator (Biphenyl-Einheiten) als Bestandteil der Porenwand fungierte. Der Akzeptor (bei Zwei-Chromophor-Systemen) bzw. Vermittler und Akzeptor (bei Drei-Chromophor-Systemen) wurden nichtkovalent in die Poren des PMOs eingefügt (wird in Kap. 4.3 beschrieben). Zum Beladen wurden dabei Akzeptor- (bei Zwei-Chromophor-Systemen) bzw. Vermittler-Farbstoffe (bei Drei-Chromophor-Systemen) mit einer Absorptionsbande, die mit der Emissionsbande des Biphenyl-PMOs überlappt, ausgewählt. In den Drei-Chromophor-Systemen überlappen die Emissionsbanden der Vermittler-Farbstoffe mit den Absorptionsbanden der Akzeptor-Farbstoffe.

Zum anderen wurde der kovalente Ansatz verfolgt, wobei sowohl der Donator als auch der Akzeptor als organische Brücken in die Porenwand eingebaut wurden (wird in Kap. 4.7 beschrieben). Dabei wurden Zwei-Chromophor-Systeme aufgebaut, in denen Biphenyl-Einheiten als Donator und Cumarin-Dimer-Einheiten als Akzeptor dienen. Die Absorptionsbande der Cumarin-Dimer-Einheiten überlappt dabei mit der Emissionsbande der Biphenyl-Einheiten.

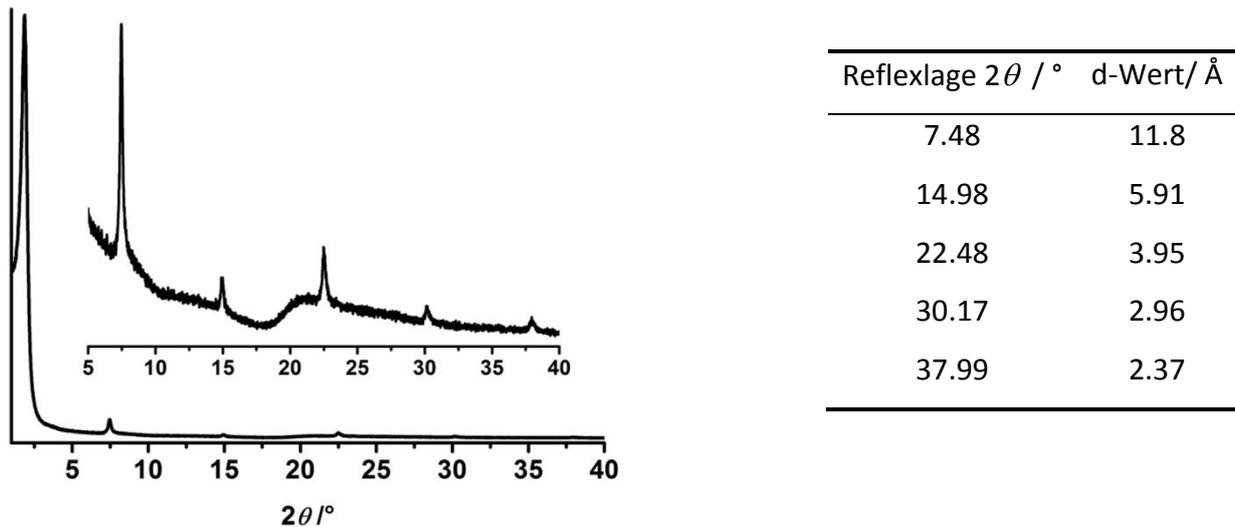
### 4.1 Wirtstoff: Biphenyl-verbrücktes PMO

Das Biphenyl-verbrückte PMO-Material diente als Donator, der die Anregungsenergie auf Akzeptoren in den Poren des Materials transferierte. Zunächst wird das Biphenyl-PMO mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Thermoanalyse, Festkörper-NMR- und Fluoreszenz-Spektroskopie charakterisiert.

#### 4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des extrahierten Biphenyl-PMO-Materials (Abbildung 59) weist einen intensiven Reflex bei  $2\theta = 1.92^\circ$  (d-Wert beträgt  $46.0 \text{ \AA}$ ), welches auf mesoskopische Anordnung des Materials hinweist. Diese Daten weichen etwas von den Literaturdaten von Kapoor *et al.* (Reflex bei  $2\theta = 2.0^\circ$ ) ab, die zum ersten Mal ein Biphenyl-

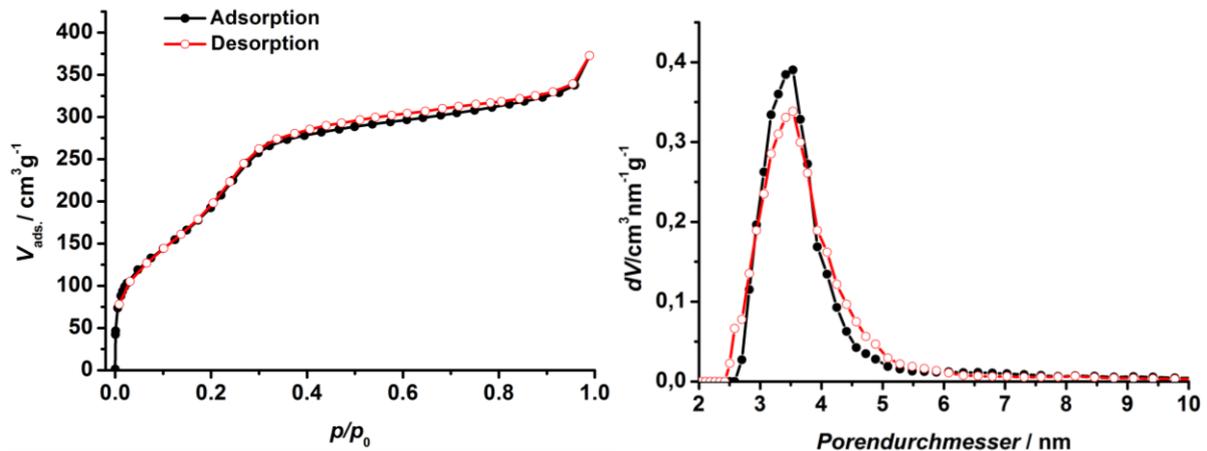
verbrücktes PMO dargestellt haben.<sup>[130]</sup> Der mögliche Grund der Abweichung ist die leicht modifizierte Synthese in einem größeren als in der Original-Vorschrift Autoklav, was zu anderen Druckverhältnissen führt. Im Winkelbereich zwischen 5 und 40 ° wurden weitere fünf Reflexe detektiert, die eine kristallähnliche Anordnung in der Porenwand belegen. Die Reflexe entsprechen einer Periodizität mit dem Abstand von 11.8 Å (Literaturangabe 11.6 Å)<sup>[130]</sup>.



**Abbildung 59:** Röntgenpulverdiffraktogramm von dem extrahierten Biphenyl-verbrückten PMO (links). Zusammenfassung der Reflexe im Winkelbereich von 6 bis 40 ° mit den d-Werten und deren Zuordnung.

#### 4.1.2 Stickstoff-Physisorption

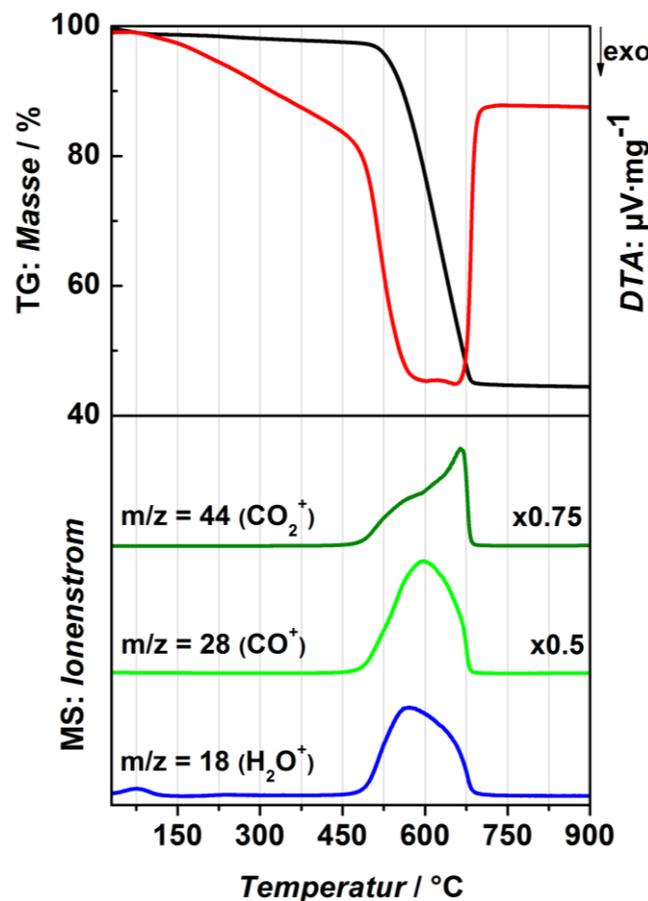
Nach der IUPAC-Klassifizierung der Sorptionsisothermen gehört die Isotherme der Physisorptionsmessung des extrahierten Biphenyl-PMOs zum Typ IV, was auf Anwesenheit von Mesoporen hindeutet (Abbildung 60). Die spezifische Oberfläche beträgt  $727 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und der mittlere Porendurchmesser ist 3.5 nm.



**Abbildung 60:** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) des extrahierten Biphenyl-PMOs (links). Porendurchmesser-Verteilung der extrahierten Probe (rechts) berechnet auf Grundlage des Adsorptionsastes (schwarz) und Desorptionsastes (rot) nach NLDFT.

#### 4.1.3 Thermoanalyse

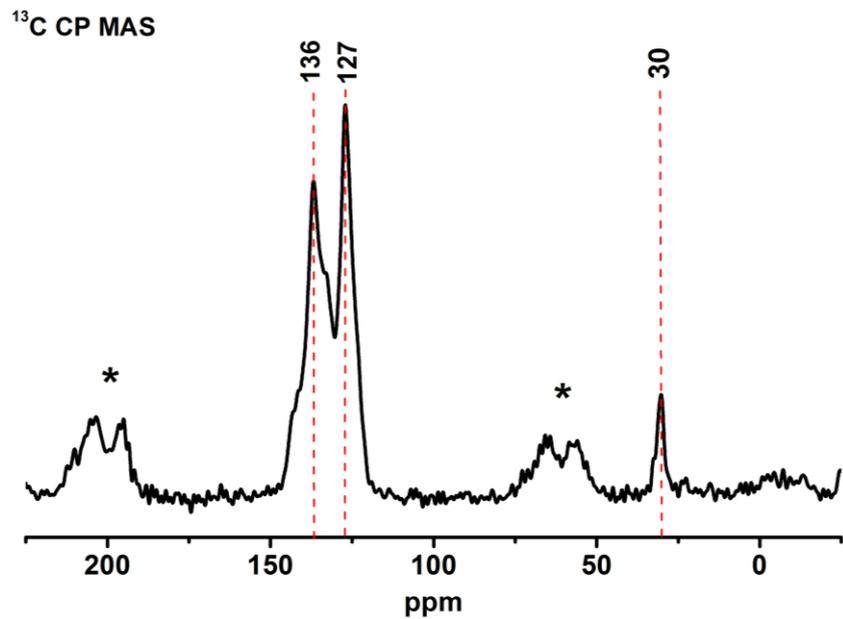
Die simultane Thermoanalyse des extrahierten Biphenyl-PMOs (Abbildung 61) zeigt, dass zuerst Reste des anhaftenden Wassers ( $m/z = 18$ ) im Temperaturbereich bis 100 °C frei wurden, wobei der Massenverlust 1.3 % erreichte. Im Temperaturbereich zwischen 450 und 700 °C erfolgt eine ineinander übergehende exotherme Zersetzung des Organosilica-Gerüsts mit einem Temperatur-Maximum bei 580 und 655 °C, wie aus DTA-Kurve hervorgeht. Der Massenverlust für beide Stufen beträgt 52.8 % und stimmt mit der theoretischen Berechnung der Zersetzung von 53.3 % gut überein. Gleichzeitig konnten die Massen ( $m/z = 18$ ,  $m/z = 28$ ,  $m/z = 44$ ) bestimmt werden, welche einer Freisetzung von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung des Biphenyl-PMOs entsprechen.



**Abbildung 61:** TG und DTA, gekoppelt mit MS-Analyse der Emissionsgase von Biphenyl-PMO nach dem Extrahieren.

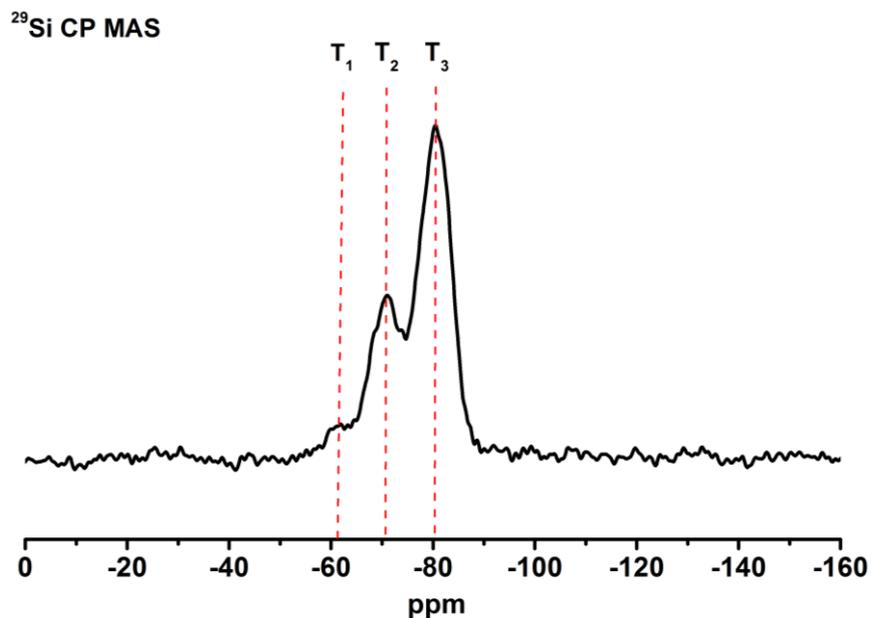
#### 4.1.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Das <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 62) zeigt Signale bei  $\delta = 135$  und  $127$  ppm, die der Biphenyl-Brücke entsprechen und mit Literaturangaben<sup>[130]</sup> übereinstimmen. Im Spektrum wurde auch das Signal des nicht vollständig extrahierten Tensids beobachtet ( $\delta = 30$  ppm).



**Abbildung 62:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von einem extrahierten Biphenyl-PMO-Material. \* Rotationsseitenbanden (*spinning sideband*).

Die im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 63) detektierten  $T_2$ - (bei -71 ppm) und  $T_3$ -Signale (bei -81 ppm) der Biphenyl-Komponente stimmen mit Literaturangaben<sup>[130]</sup> überein. Im Spektrum wurden keine Q-Signale detektiert, was auf den Erhalt der Si-C-Bindung bei der Synthese hindeutet.

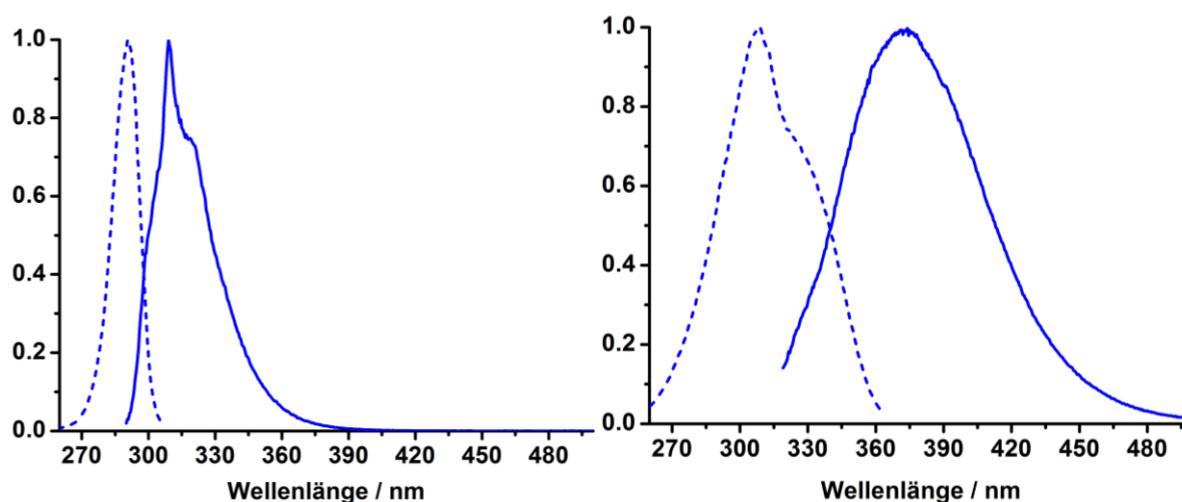


**Abbildung 63:**  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von einem extrahierten Biphenyl-PMO-Material.

#### 4.1.5 Fluoreszenzeigenschaften

Um die spektralen Eigenschaften des als Donator eingesetzten Biphenyl-verbrückten PMOs zu untersuchen, wurden die Anregungs- und Emissionsspektren des PMOs mit denen des entsprechenden Präcursors 1,4-Bis(triethoxysilyl)biphenyl verglichen (Abbildung 64, Tabelle 9). Beim Vergleich ist zu sehen, dass sowohl das Anregungs- als auch das Emissionsspektrum des PMOs eine Rotverschiebung aufweist. Das ist darauf zurückzuführen, dass im kondensierten Biphenyl-PMO-Material, das kristallähnliche Porenwände aufweist, die lamellar angeordneten organischen Brücken nah beieinander liegen. Bei der Anregung mit Licht erfolgt daher eine Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente der Brücken-Chromophore untereinander. Die Anordnung der Übergangsdipolmomente der einzelnen organischen Brücken ist dabei ähnlich mit der Anordnung der Übergangsdipolmomente bei lamellaren Excitonen, die in molekularen Lamellen entsteht, in welchen einzelne Moleküle miteinander koppeln. Die charakteristische spektrale Eigenschaft von lamellaren Excitonen ist die Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden (s. Kapitel 1.1.4, Abbildung 16).<sup>[61]</sup>

Beim Vergleich der Spektren des Präcursors und des PMOs ist zu sehen, dass die Spektren des PMOs viel breitere Banden zeigen, was wahrscheinlich auf eine breitere Möglichkeit der Übergänge in einen angeregten elektronischen Zustand durch die Kopplung einzelnen organischen Brücken miteinander zurückzuführen ist.



**Abbildung 64:** Normierte Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 320 nm) und Emissionsspektren (durchgezogen, Anregung bei 280 nm) vom Biphenyl-verbrückten Präcursor in *n*-Hexan (links). Normierte Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektren (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) vom extrahierten Biphenyl-PMO (rechts).

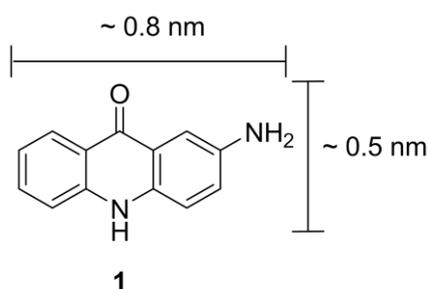
**Tabelle 9:** Maxima der Anregung und der Emission von Biphenyl-verbrückten Präcursor und PMO.

| Biphenyl-verbrücktes Material | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Präcursor                     | 280                        | 320                      |
| PMO                           | 309                        | 374                      |

## 4.2 Farbstoffe

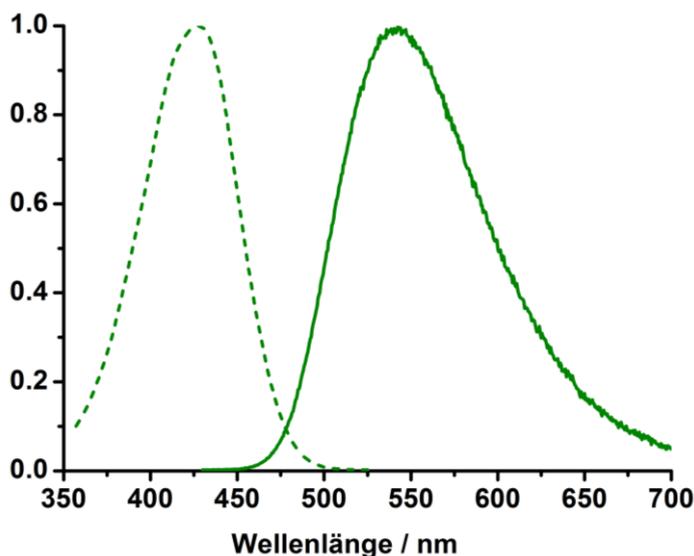
Folgende Farbstoffe wurden in die Poren des Biphenyl-verbrückten PMO-Materials eingefügt, um PMO-Systeme mit FRET-Eigenschaften aufzubauen: 2-Amino-9-acridon (im Folgenden Aminoacridon genannt) (**1**), 7-(Diethylamino)cumarin-3-carbonsäure-*N*-succinimidylester (im Folgenden kurz Diethylaminocumarin genannt) (**2**), 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-*d*]thiazolin-2-yliden)-2-methyl-propenyl]naphtho[1,2-*d*]thiazoliumbromid (bekannt als „*Stains all*“, im Folgenden kurz Dibenzothiacarbocyanin genannt) (**3**), 1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-penta-1,3-dienyl]-3*H*-indoliumchlorid (im Folgenden Indodicarbocyanin genannt) (**4**) und Sulforhodamin G (**5**).

### 4.2.1 Aminoacridon (**1**)



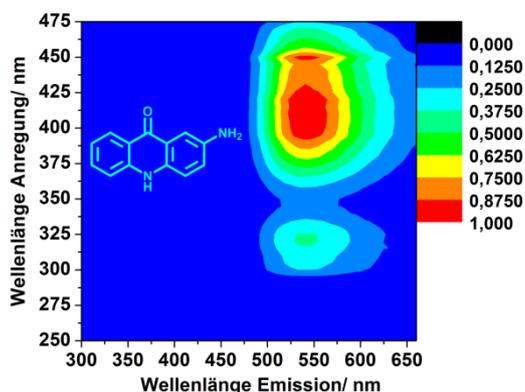
Die berechneten Werte des kleineren und größeren Durchmessers betragen entsprechend etwa 0.496 und 0.831 nm und sind viel kleiner als der mittlere Porendurchmesser des dargestellten Biphenyl-verbrückten PMOs (3.5 nm laut Stickstoff-Physisorptionsmessung).

Das Maximum der Absorptionsbande von Aminoacridon (**1**) liegt bei Wellenlänge von 425 nm und der Emissionsbande bei Wellenlänge von 542 nm (Abbildung 65).



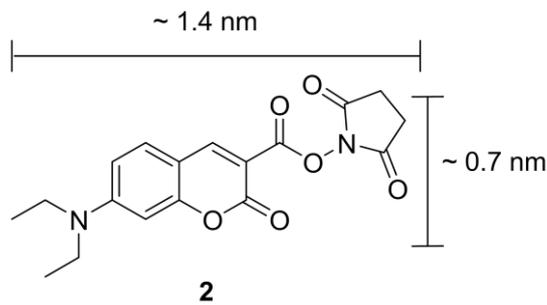
**Abbildung 65:** Normiertes UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 420 nm) von Aminoacridon ( $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Die Absorption von Aminoacridon wurde erst ab 350 nm dargestellt, weil Aminoacridon noch eine Absorptionsbande im Bereich von 250 bis 350 nm besitzt, die im UV/Vis-Spektrum intensiver als die Absorptionsbande im Bereich von 350 bis 500 nm ist. Die Anregung im Bereich von 250 bis 350 nm liefert aber nur schwache Emission im Vergleich zu der Anregung im Bereich von 350 bis 500 nm (Abbildung 66). Wahrscheinlich handelt es sich beim höherenergetischeren Übergang um einen Übergang in den zweiten angeregten elektronischen Zustand, wobei nach dem Übergang in den ersten angeregten elektronischen Zustand durch Abgabe der Anregungsenergie als Wärme möglicherweise ein Übergang in den Grundzustand mit einer niedrigen Emissionsrate erfolgt.



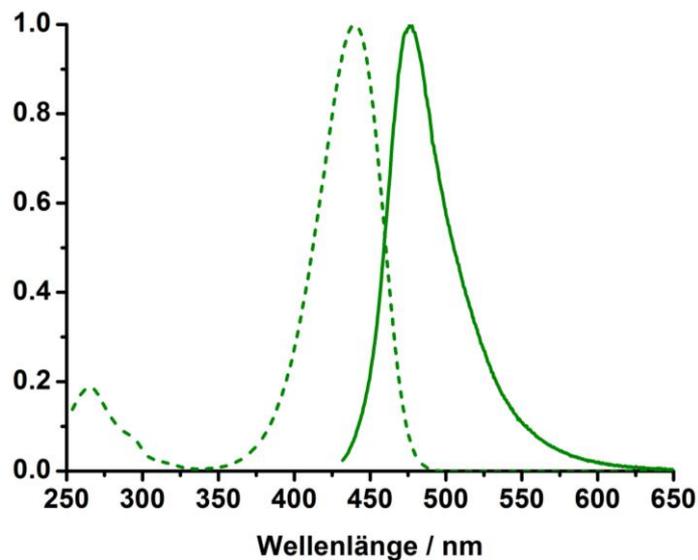
**Abbildung 66:** Kontur-Plot-Darstellung des normierten 2D-Fluoreszenzspektrums von Aminoacridon (1) ( $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

#### 4.2.2 Diethylaminocumarin (2)



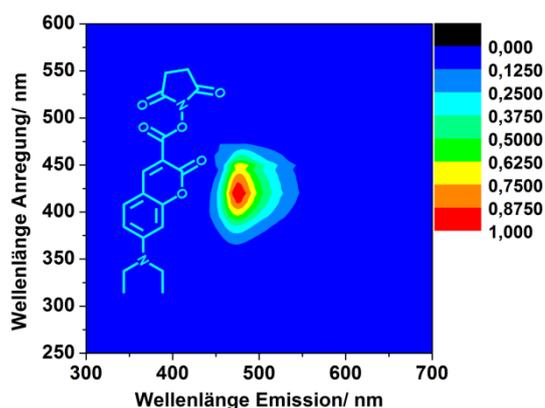
Die berechneten Werte des kleineren und größeren Durchmessers betragen entsprechend etwa 0.705 und 1.44 nm und sind ebenfalls kleiner als der mittlere Porendurchmesser des dargestellten Biphenyl-verbrückten PMOs (3.5 nm).

Das Maximum der Absorptionsbande von Diethylaminocumarin (**2**) liegt bei Wellenlänge von 440 nm und der Emissionsbande bei Wellenlänge von 476 nm (Abbildung 67).



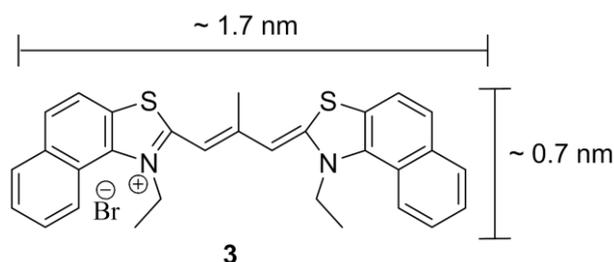
**Abbildung 67:** Normiertes UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 422 nm) von Diethylaminocumarin ( $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Die Anregung im Bereich von 250 bis 325 nm liefert keine Emission im Gegensatz zu der Anregung im Bereich von 375 bis 475 nm (Abbildung 68).



**Abbildung 68:** Kontur-Plot-Darstellung des normierten 2D-Fluoreszenzspektrums von Diethylaminocumarin (**2**) ( $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

#### 4.2.3 Dibenzothiacarbocyanin (**3**)



Die berechneten Werte des kleineren und größeren Durchmessers betragen entsprechend etwa 0.705 und 1.69 nm und sind ebenfalls kleiner als der mittlere Porendurchmesser des dargestellten Biphenyl-verbrückten PMOs (3.5 nm).

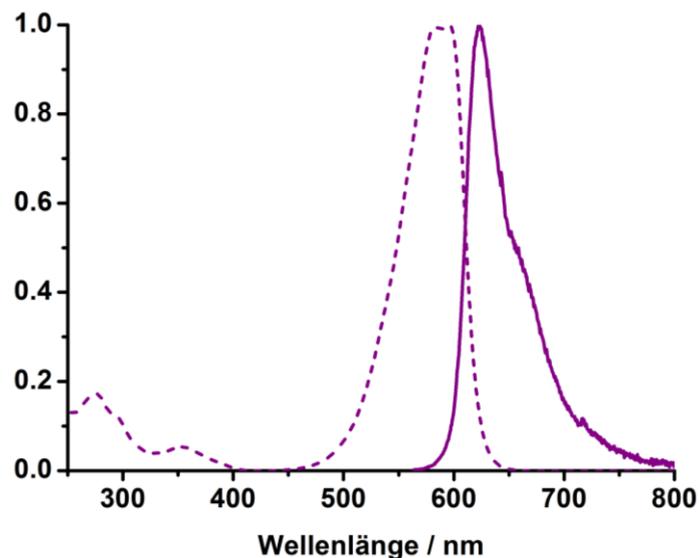
Dibenzothiacarbocyanin wird normalerweise als Farbstoff zur Detektion von Nucleinsäuren, Proteinen, Polysacchariden und Lipiden mittels Fluoreszenz-Spektroskopie eingesetzt.<sup>[189]</sup> Das UV/Vis-Spektrum von Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch zeigt zwei eng nebeneinander liegende Maxima bei 598 und 586 nm (Abbildung 69), eine sehr schwache Absorptionsbande bei 357 nm sowie zwei weitere schwache Absorptionsbanden bei 298 und 280 nm. Laut Literatur liegen die Absorptionsmaxima in Dimethylsulfid (DMS) im Bereich bei 540 und 580 nm,<sup>[189]</sup> in Wasser bei 510 nm, in Ethanol bei 575 nm und in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (80 % vol) bei 575 und 530 nm.<sup>[190]</sup> Die Absorption im Bereich von 570 nm entspricht der Absorption von Monomeren, im Bereich von 470, 510 und 535 nm der Absorption von H-Aggregaten und im Bereich von 650 nm der Absorption von

<sup>189</sup> V.B. Kovalska, I. V. Valyukh, S.S. Lukashov, Y.L. Slominskii, S.M. Yarmoluk, *J. of Fluorescence* **2002**, *12*, 209–212.

<sup>190</sup> R.E. Kay, E.R. Walwick, C.K. Gifford, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1896–1906.

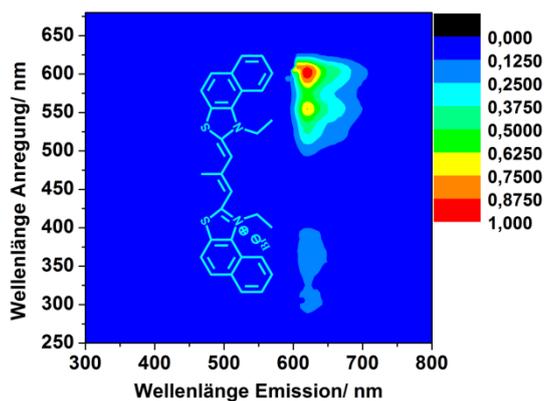
J-Aggregaten.<sup>[189]</sup> Das bedeutet, dass in Wasser H-Aggregate, in organischen Lösungsmitteln Monomere und in Wasser/Ethanol-Gemischen sowohl Monomere als auch H-Aggregate vorliegen. Die in dieser Arbeit detektierte Absorption von Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O bei 586 und 598 nm entspricht der Absorption von Monomeren. Das deutet darauf hin, dass beim Einlagern des Farbstoffes in die Micellen von OTAC-Molekülen eine Auflösung der H-Aggregate des Farbstoffes, die normalerweise in Wasser gebildet werden, stattfindet.

Das Maximum der Emission von Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch liegt bei 624 nm (Abbildung 69), wobei laut Literaturdaten dieses in DMS bei 611 nm (Emissionsbande der Monomere) liegt.<sup>[189]</sup> Das Emissionsmaximum von J-Aggregaten liegt laut Literatur bei 656 nm.<sup>[189]</sup> Im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch wurde eine Schulter bei etwa 660 nm beobachtet, die der Emission der J-Aggregate entspricht.



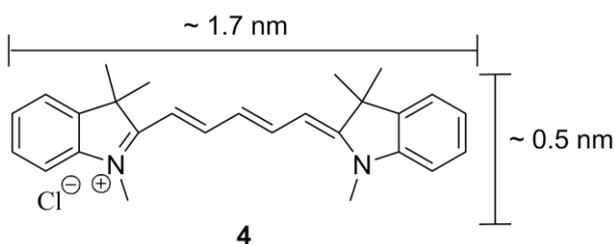
**Abbildung 69:** Normiertes UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 554 nm) von Dibenzothiacarbocyanin ( $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Die Anregung im Bereich von 275 bis 400 nm liefert aber nur schwache Emission im Vergleich zu der Anregung im Bereich von 500 bis 625 nm (Abbildung 70).



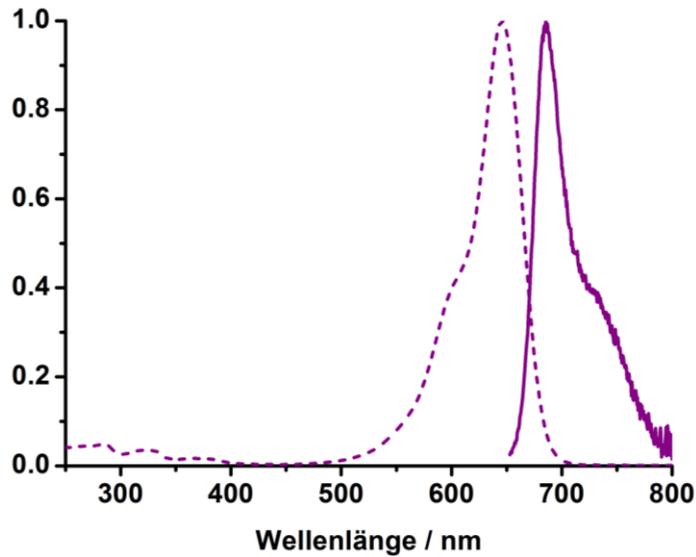
**Abbildung 70:** Kontur-Plot-Darstellung des normierten 2D-Fluoreszenzspektrums von Dibenzothiacarbocyanin (**3**) ( $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

#### 4.2.4 Indodicarbocyanin (**4**)



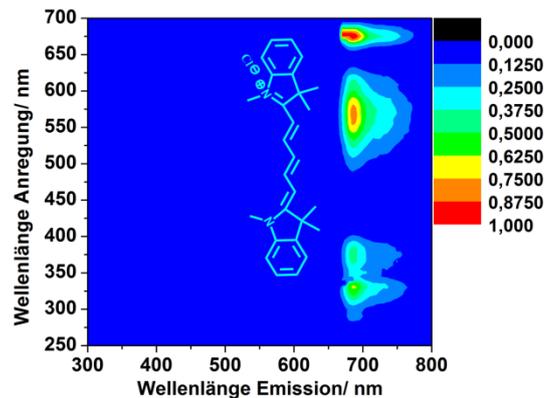
Die berechneten Werte des kleineren und größeren Durchmessers betragen entsprechend etwa 0.496 und 1.69 nm und sind ebenfalls kleiner als der mittlere Porendurchmesser des dargestellten Biphenyl-verbrückten PMOs (3.5 nm).

Das Maximum der Absorptionsbande von Indodicarbocyanin (**4**) liegt bei Wellenlänge von 646 nm (sowie eine Schulter bei etwa 575 nm) und der Emissionsbande bei Wellenlänge von 685 nm (Abbildung 71). Im Emissionsspektrum wurde eine Schulter bei etwa 730 nm beobachtet, die der Emission der J-Aggregate entspricht.



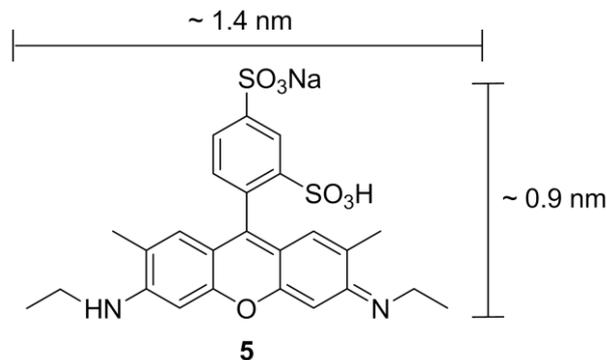
**Abbildung 71:** Normiertes UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 648 nm) von Indodicarbocyanin ( $4.30 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Die Anregung im Bereich von 275 bis 400 nm liefert aber nur schwache Emission im Vergleich zu der Anregung im Bereich von 500 bis 700 nm (Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Kontur-Plot-Darstellung des normierten 2D-Fluoreszenzspektrums von Indodicarbocyanin (**4**) ( $4.30 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

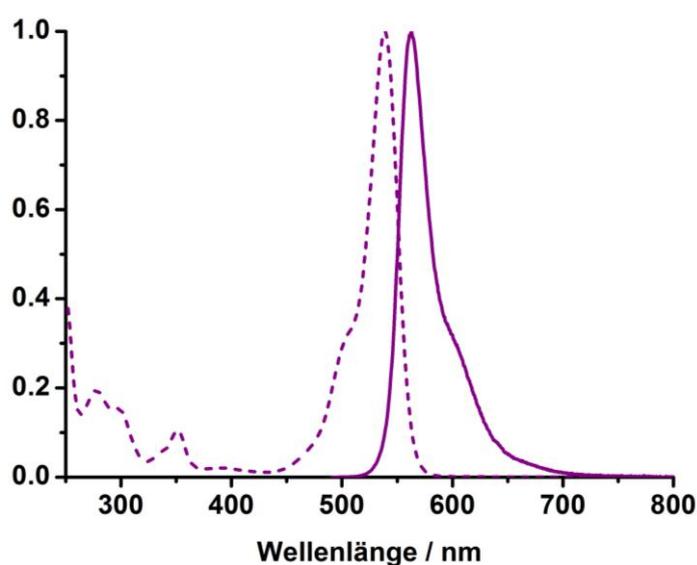
#### 4.2.5 Sulforhodamin G (**5**)



Die berechneten Werte des kleineren und größeren Durchmessers betragen entsprechend etwa 0.928 und 1.44 nm und sind ebenfalls kleiner als der mittlere Porendurchmesser des dargestellten Biphenyl-verbrückten PMOs (3.5 nm).

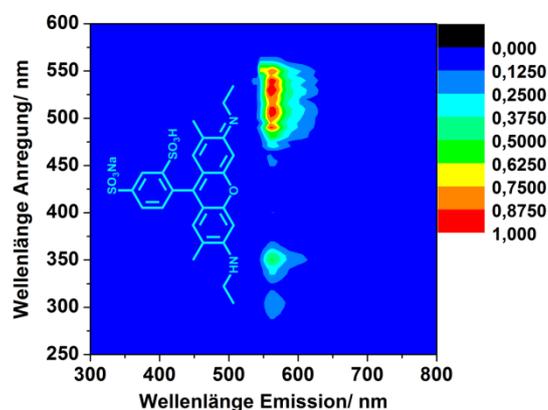
Die Absorptionsbande von Sulforhodamin G mit einem Maximum bei etwa 540 nm (Abbildung 73) entspricht dem Übergang des Farbstoffes in den ersten angeregten elektronischen Zustand.<sup>[69]</sup> Die Absorptionsbande zwischen 300 und 360 nm entspricht wahrscheinlich dem Übergang des Farbstoffes in den zweiten angeregten elektronischen Zustand.<sup>[67]</sup> Die Absorptionsbande von Monomeren von Rhodamin-Farbstoffen liegt laut Literaturangaben bei etwa 530 nm. Zueinander geneigte J-Aggregate bzw. Dimere dieser Farbstoffe besitzen zwei Absorptionsbanden, die im Wellenlängenbereich von 530-532 nm und 505-506 nm liegen, während die Emissionsbande der Monomere bei 547 nm und der zueinander oder gleichsinnig geneigten J-Aggregate bzw. Dimere im Bereich zwischen 553 und 567 nm liegt.<sup>[69]</sup>

Beim Vergleich der Literaturangaben mit den erhaltenen Werten für die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden von Sulforhodamin G in OTAC/H<sub>2</sub>O geht hervor, dass hier die Absorption bei 540 nm mit der Emission bei 563 nm den Monomeren und die Absorption bei 504 nm mit der Emission bei etwa 600 nm (eine Schulter) zu J-Aggregaten bzw. Dimeren zugeordnet werden kann (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Normiertes UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 480 nm) von Sulforhodamin G ( $7.92 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Die Anregung im Bereich von 275 bis 375 nm liefert nur schwache Emission im Vergleich zu der Anregung im Bereich von 475 bis 575 nm (Abbildung 74).

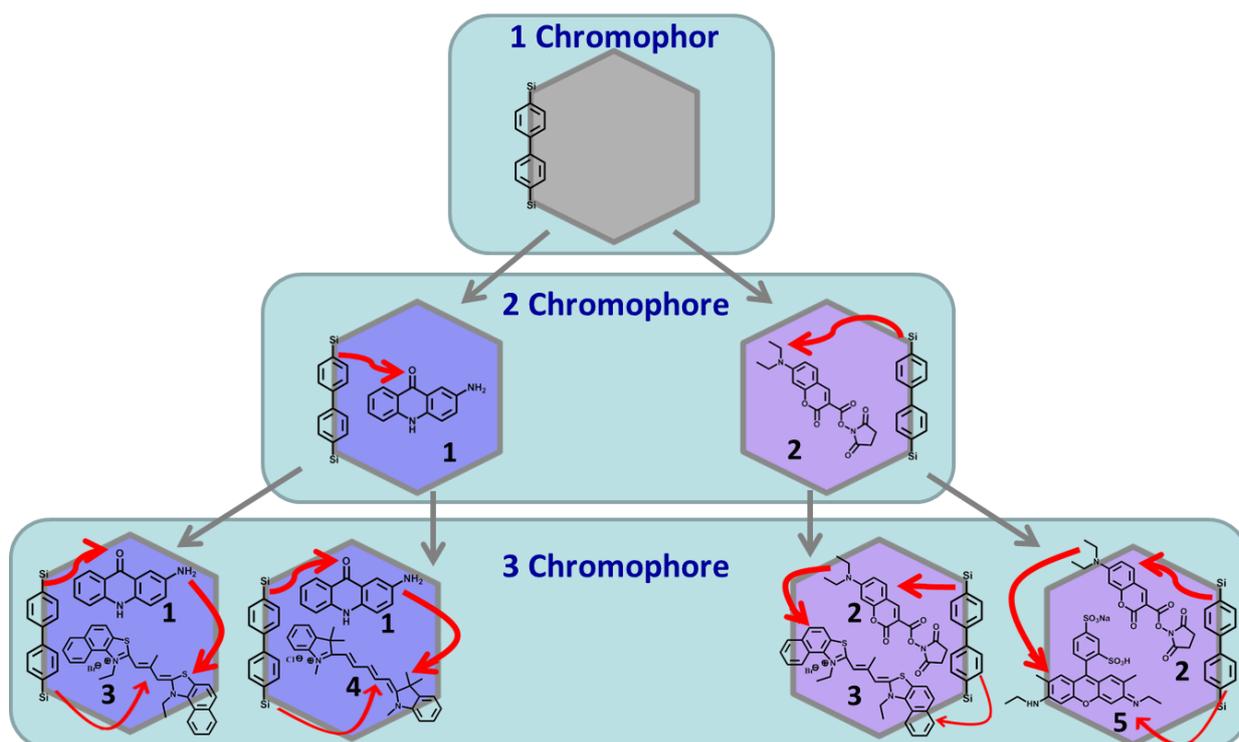


**Abbildung 74:** Kontur-Plot-Darstellung des normierten 2D-Fluoreszenzspektrums von Sulforhodamin G (5) ( $7.92 \times 10^{-6}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

#### 4.3 Mesoporöse Hybridmaterialien mit Donator in den Porenwänden und Akzeptoren in den Poren

Beim halbkovalenten Ansatz wurden insgesamt sechs verschiedene Chromophor-Systeme dargestellt (Abbildung 75).

Als Donator diente in allen dargestellten Materialien Biphenyl-verbrücktes PMO (System aus einem Chromophor) (Abbildung 75). Biphenyl-Einheiten übernahmen dabei die Rolle des Donator-Chromophors 1. Daraus wurden zwei verschiedene Zwei-Chromophor-Systeme dargestellt, wobei als Akzeptoren in den Poren entweder Aminoacridon (**1**) oder Diethylaminocumarin (**2**) dienen. Die Richtung des Resonanzenergie transfers ist als roter Pfeil dargestellt. Aus jedem Zwei-Chromophor-System wurden jeweils zwei Drei-Chromophor-Systeme dargestellt. Die zusätzlich eingefügten Farbstoffe wie Dibenzothiacarbocyanin (**3**), Indodicarbocyanin (**4**) und Sulforhodamin G (**5**) dienen dabei als Akzeptoren für Chromophor 1 (Biphenyl-PMO) und Chromophor 2. Die weniger effiziente direkte Anregungsenergieübertragung von Biphenyl-Einheiten (Chromophor 1) auf das Chromophor 3 ist als dünnerer roter Pfeil dargestellt.



**Abbildung 75:** Schema von verschiedenen Chromophor-Systemen, die durch Beladen von Poren des extrahierten Biphenyl-PMOs mit verschiedenen Farbstoffen dargestellt wurden. Die Richtung des Resonanzenergietransfers ist als roter Pfeil dargestellt.

Die Akzeptor-Farbstoffe wurden in die Poren der PMO-Materialien aus einer wässrigen OTAC-Lösung eingelagert. Zu der Lösung von OTAC wurden dabei verschiedene Mengen entweder eines oder zweier Farbstoffe zugegeben. Das Gemisch wurde gerührt und anschließend mit extrahiertem Biphenyl-verbrückten PMO-Materials versetzt. Die Suspension wurde gerührt und der Feststoff wurde anschließend abzentrifugiert. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das beladene Material getrocknet. OTAC wurde bei höheren Konzentrationen als der kritischen Micellenkonzentration (CMC) eingesetzt, weil im inneren von Micellen eine Dispersion der organischen Farbstoffmoleküle stattfindet.<sup>[191,192,193,194]</sup> Auf diesem Weg konnten größere Mengen an Akzeptor in die Poren eingebracht werden. Die Konzentration des Tensids sollte dabei die CMC überschreiten, weil sich bei niedrigeren Konzentrationen des Tensids submicellare Aggregate aus Farbstoff- und Tensid-Molekülen bilden oder unlösliche Farbstoff-Tensid-Salze entstehen.<sup>[194]</sup> Falls die submicellaren

<sup>191</sup> S. Tagashira, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1918-1922.

<sup>192</sup> H. Hoshino, T. Saitoh, H. Taketomi, T. Yotsuyanagi, H. Watanabe, K. Tachikawa, *Anal. Chim. Acta* **1983**, *147*, 339-345.

<sup>193</sup> W.L. Hinze, T.E. Riehl, H.N. Singh, Y. Baba, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2180-2191.

<sup>194</sup> M.E. Diaz Garcia, A. Sanz-Medel, *Int. J. Pure Appl. Anal. Chem.* **1986**, *33*, 255-264.

Aggregate und die Farbstoff-Tensid-Salze vorhanden waren, wurden diese in den Micellen gelöst.<sup>[194]</sup>

Der Einsatz von micellenbildenden Tensiden hat weitere Vorteile: (i) Die Diffusion der Farbstoffmoleküle aus den Poren wird deutlich erschwert bzw. verlangsamt, (ii) durch die Separation der Farbstoffmoleküle mit den Micellen werden evtl. gebildete Farbstoffmolekül-Aggregate aufgelöst (Deaggregationsprozeß);<sup>[194,195,196]</sup> (iii) durch die Einlagerung der Farbstoffmoleküle in ein hochviskoses, micellares Medium werden ihre Rotationen stark eingeschränkt, was zu einer Verringerung der strahlungslosen Desaktivierung und damit zu einer Steigerung der Emissionsintensität führt;<sup>[197]</sup> (iv) die micellaren Systeme sind optisch transparent<sup>[194]</sup> und (v) werden durch die micellaren Aggregate sowohl die organischen PMO-Brücken als auch die in den Poren befindlichen Farbstoffmoleküle gegen evtl. eindringenden Sauerstoff abgeschirmt, der als potentieller *Quencher* wirkt, wodurch die Quantenausbeute erhöht werden kann.<sup>[198]</sup>

Allgemein werden beim Einlagern von Farbstoff-Molekülen in Micellen eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums und eine Erhöhung des Extinktionskoeffizienten beobachtet.<sup>[194]</sup>

Die Rotverschiebung erfolgt wahrscheinlich durch eine Relaxation des angeregten Zustandes in einen Zustand mit etwas niedrigeren Energie, bedingt durch eine stabilisierende Wirkung der hydrophoberen Umgebung auf das angeregte Zustand (analog zu Lösungsmittel-Relaxation).

#### **4.3.1 Zwei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Aminoacridon (1) als Akzeptor**

Aufgrund der guten Überlappung der Emissionsbande von Biphenyl-PMO mit der Absorptionsbande von Aminoacridon wurde dieses als Akzeptor für das Biphenyl-PMO eingesetzt, um ein Zwei-Chromophor-System aufzubauen. Wie in Abbildung 76 gezeigt, überlappt die Emissionsbande von Biphenyl-PMO (Maximum bei Wellenlänge von 374 nm) mit der Absorptionsbande von Aminoacridon (Maximum bei Wellenlänge von 425 nm). Das

---

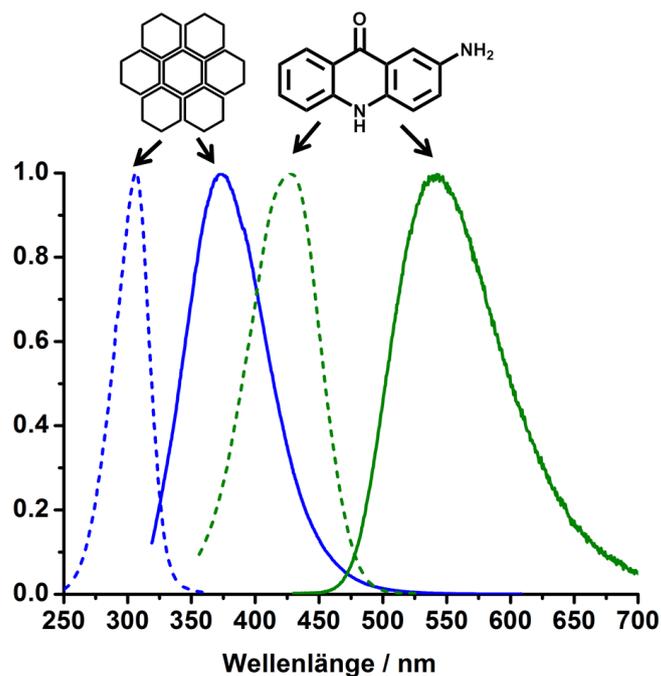
<sup>195</sup> R.C. Kapoor, V.N. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.* **1976**, *53*, 965-966.

<sup>196</sup> H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, Y. Kusumoto, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Chem. Lett.* **1980**, 1529-1532.

<sup>197</sup> R. Humphry-Baker, M. Grätzel, R. Steiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 847-848.

<sup>198</sup> Eigene Beobachtung

Anregungs- (blau gestrichelt) und das Emissionsspektrum (blau durchgezogen) wurden von dem Biphenyl-PMO aufgenommen, das extrahiert und noch nicht mit dem OTAC/Farbstoff-Gemisch beladen wurde. Das UV/Vis-Spektrum (grün gestrichelt) und das Emissionsspektrum (grün durchgezogen) von Aminoacridon wurden in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch vor dem Beladen in die Poren des PMOs aufgenommen. Das UV/Vis-Spektrum von Aminoacridon wurde aufgenommen, um den Extinktionskoeffizienten des Akzeptors  $\epsilon(\lambda)$  zu bestimmen, welcher für die Berechnung des Förster-Abstandes benötigt wird. Die Absorption von Aminoacridon wurde erst ab 350 nm dargestellt, weil Aminoacridon noch eine Absorptionsbande im Bereich von 250 bis 350 nm besitzt, die im UV/Vis-Spektrum intensiver als die Absorptionsbande im Bereich von 350 bis 500 nm ist. Die Anregung im Bereich von 250 bis 350 nm liefert aber nur schwache Emission im Vergleich zu der Anregung im Bereich von 350 bis 500 nm (Abbildung 66).

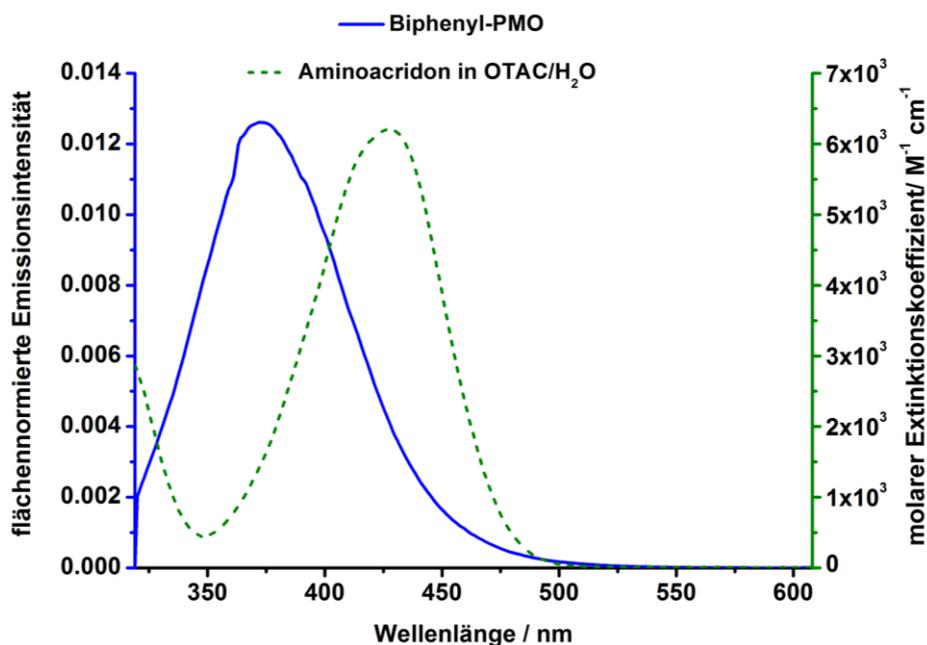


**Abbildung 76:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphenyl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 420 nm) von Aminoacridon ( $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O (grün).

**Tabelle 10:** Maxima der Anregungs- bzw. Absorptionsbanden und der Emissionsbanden des Donators (Biphenyl-PMO) und des Akzeptors (Aminoacridon).

|                  | Maximum der Anregungs- bzw.<br>Absorptionsbanden/ nm | Maximum der<br>Emissionsbanden/ nm |
|------------------|--|------------------------------------|
| Biphenyl-<br>PMO | 309  | 374                                |
| Aminoacridon     | 425  | 542                                |

Eine der charakteristischen Eigenschaften eines Donator-Akzeptor-Paares ist der Förster-Abstand  $R_0$ . Um diesen für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Paar zu berechnen, wurde zunächst das dazu benötigte Überlappungsintegral  $J$  bestimmt. Die Bestimmung erfolgte aus dem Extinktionskoeffizienten des Akzeptors  $\epsilon(\lambda)$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  und der auf Eins normierten Fläche der Emissionsintensität des Donators  $F(\lambda)$ . Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 77 dargestellt.



**Abbildung 77:** Flächennormiertes Emissionsspektrum des Donators Biphenyl-PMO (gemessen als Feststoff bei Anregung von 309 nm) und UV/Vis-Spektrum als molarer Extinktionskoeffizient des Akzeptors Aminoacridon (gemessen in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

Da Biphenyl-PMO bis 350 nm absorbiert und Aminoacridon ab 450 nm emittiert, wurde das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  im Bereich zwischen 350 und 450 nm berechnet, um eine

mögliche Reabsorption des emittierten Lichtes auszuschließen. Das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde nach Gleichung 14 berechnet.<sup>[41]</sup>

Das Überlappungsintegral im Bereich von 350 bis 450 nm beträgt 87 % bezogen auf die Überlappung im gesamten gemessenen Emissionsbereich des PMOs (von 319 bis 608 nm).

Der Förster-Abstand  $R_0$  zwischen Biphenyl-PMO und Aminoacridon wurde aus dem oben berechneten Überlappungsintegral  $J(\lambda)$ , dem Orientierungsfaktor  $K$ , der Quantenausbeute des Donators  $Q_0$  und dem Brechungsindex  $n$  von Biphenyl PMO (eingesetzte Literaturangabe für Biphenyl-PMO, dargestellt als Film mit dem Tensid P123<sup>[20]</sup>:  $n = 1.59$ ) nach Gleichung 13 berechnet.<sup>[41]</sup>

Die Quantenausbeute des Donators  $Q_0$  wurde von dem nachträglich mit OTAC beladenen Biphenyl-PMO zu  $Q_0 = 0.278$  bestimmt. Die Beladung erfolgte unter gleichen Bedingungen wie diese mit OTAC/Farbstoff-Gemisch, damit beim Vergleich der Quantenausbeuten von Biphenyl-PMO-Materialien mit und ohne Farbstoff ähnliche Umgebung im Inneren der Poren vorliegt und nur der Einfluss des Farbstoffes auf die Quantenausbeute des PMOs untersucht wird.

Da die Rotation der organischen Brücken in den Porenwänden des PMOs langsamer als die Lebenszeit des angeregten Zustandes (Kapitel 1.5.3) und deshalb auch langsamer als die des Resonanzenergietransfers ist, eignet sich hier der übliche Orientierungsfaktor von  $K_1 = 0.667$  für die Berechnung des Förster-Abstandes  $R_0$  nur bedingt. Dieser Wert für den Orientierungsfaktor wird normalerweise in den Fällen eingesetzt, in denen der Donator und Akzeptor statistisch zueinander orientiert sind und die Rotationen schneller als der Energietransfer erfolgen (Kapitel 1.1.2). Deshalb wurden hier zwei Förster-Abstände berechnet, einer mit dem Orientierungsfaktor  $K_1 = 0.667$  ( $R_{01}$ ) und einer mit dem Orientierungsfaktor von  $K_2 = 0.475$  ( $R_{02}$ ), welcher für die Fälle eingesetzt wird, wenn zwar grundsätzlich eine statistische Orientierung der Donatoren und Akzeptoren zueinander vorliegt, aber beide in einer starren Umgebung verweilen und die Rotation langsamer als der Energietransfer ist<sup>[31]</sup> (Tabelle 11).

Der Mittelwert der beiden in der Tabelle aufgeführten Werte des Förster-Abstandes  $R_{01}$  und  $R_{02}$  beträgt 22.6 Å und ist damit größer als der Porenradius des extrahierten Biphenyl-PMOs (17.5 Å). Da die beiden Einzelwerte ebenfalls größer als der Porenradius sind, hat der Wert

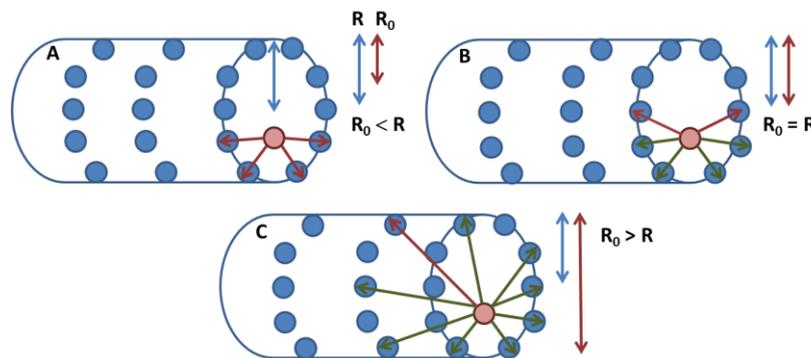
des Orientierungsfaktors  $K$  keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Förster-Abstände. Wenn der kovalent gebundene Donator als Bestandteil der Porenwand vorliegt und der Akzeptor nichtkovalent in die Poren des PMOs eingefügt wird, erfolgt die effizienteste Energieübertragung, wenn der Förster-Abstand gleich dem Porenradius oder größer ist (B und C, Abbildung 78). In diesem Fall wird eine effiziente Wechselwirkung des Akzeptor-Moleküls mit möglichst vielen Donator-Molekülen in der Porenwand ermöglicht.

**Tabelle 11:** Die Förster-Abstände des Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

| Donator      | Akzeptor     | $Q_0$ <sup>[a]</sup> | $J(\lambda)$ <sup>[b]</sup> / $\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}$ / Å | $R_{02}$ / Å |
|--------------|--------------|----------------------|---|-------|-------|--------------|--------------|
| Biphenyl-PMO | Aminoacridon | 0.278                | $6.49 \times 10^{-15}$                                    | 0.667 | 0.475 | 23.3         | 21.9         |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 350 und 450 nm.

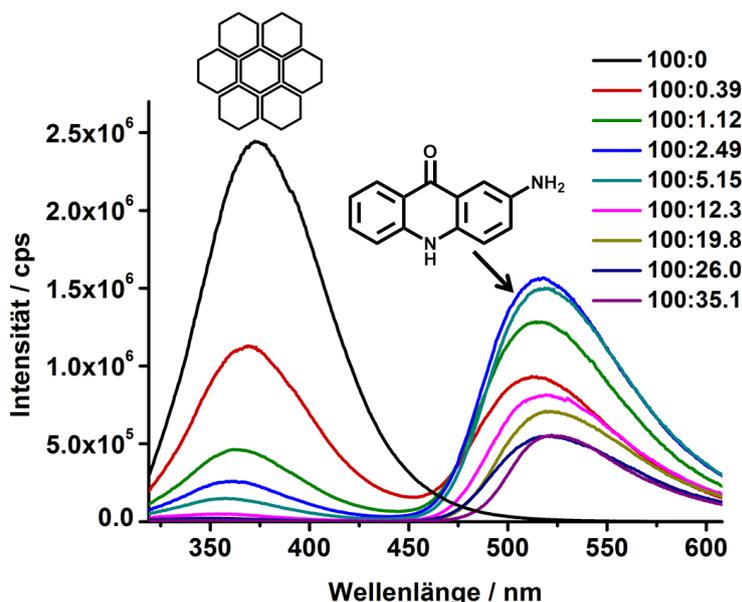


**Abbildung 78:** Schematische Darstellung einiger möglicher effizienter Wechselwirkungen verschiedener Akzeptor-Moleküle (rot) bei einer gleichen Lage in der Pore mit einem gleichen Radius und Donator-Molekülen (blau) in der Porenwand, wenn der Förster-Abstand  $R_0$  (roter Pfeil) (A) kleiner als der Porenradius  $R$  (blauer Pfeil), (B) gleich dem Porenradius und (C) größer als der Porenradius ist. Rote Pfeile: die Wechselwirkungen auf den Abstand, der gleich  $R_0$  ist; grüne Pfeile: die auf den Abstand, der kleiner als  $R_0$  ist.

Um den Energietransfer von den Biphenyl-Brücken-Chromophoren auf Aminoacridon zu zeigen, wurden die Emissionsspektren der mit verschiedenen Mengen an Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO-Proben aufgenommen und analysiert. Die Emission wurde im Absorptionsbereich des Biphenyl-PMOs angeregt (309 nm). Dabei wurde die Abnahme der Emissionsintensität des Donators und die gleichzeitige Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors mit steigender Menge an Akzeptor (Abbildung 79) beobachtet. Dies zeigt, dass mit

der Abnahme des Donator-Akzeptor-Abstandes durch die Erhöhung der Konzentration des Akzeptors eine Zunahme der Energietransfereffizienz erfolgt.

Zwei zusätzliche Entwicklungen werden mit Zunahme der Konzentration des Akzeptors beobachtet: a) eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Akzeptors bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Emissionswellenlänge des Donators und b) die Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors im Verhältnisbereich von 100:12.3 bis 100:35.1.



**Abbildung 79:** Emissionsspektren von den mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO-Proben, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 309 nm. Das dargestellte Verhältnis hier und in weiterfolgenden Abbildungen ist ein molares Biphenyl-PMO/Aminoacridon Verhältnis im Gemisch beim Beladen des PMOs.

Eine tabellarische Zusammenfassung der Emissionsmaxima des Donators und des Akzeptors zeigt, dass die Emission des Donators bis zum Donator/Akzeptor-Verhältnis 100:26.0 insgesamt um 25 nm blauverschoben wird. Die Emission des Akzeptors wird dabei um 9 nm rotverschoben (Tabelle 12).

Der Mittelwert des Emissionsmaximums von Aminoacridon in den Poren des PMOs liegt bei etwa 518 nm, wobei der Emissionsmaximum von Aminoacridon im OTAC/H<sub>2</sub>O bei 542 nm liegt. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf die verschiedene Polarität der Umgebung zurückzuführen.

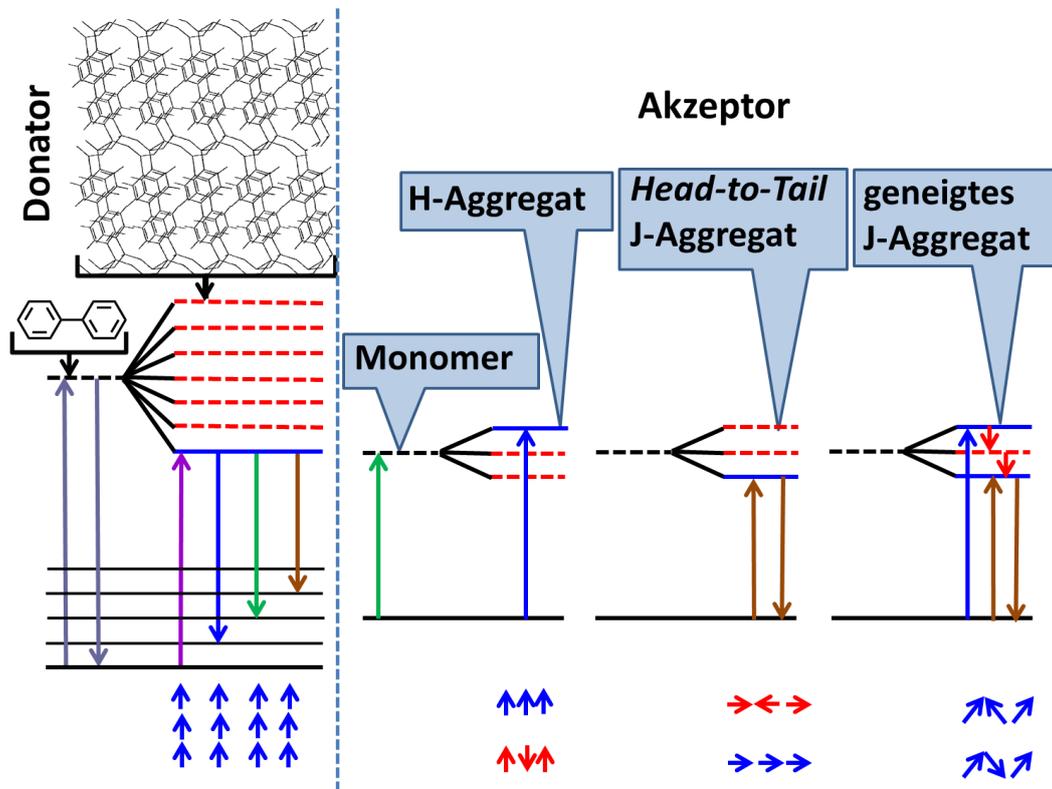
**Tabelle 12:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge (angeregt bei 309 nm) des Donators und des Akzeptors im Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System.

| molares Verhältnis<br>Biphenyl-PMO/ Aminoacridon | Maxima der Emission des<br>Donators/ nm | Maxima der Emission des<br>Akzeptors/ nm |
|--|---|--|
| 100:0  | 374                                     | -  |
| 100:0.390  | 370                                     | 512                                      |
| 100:1.12   | 363                                     | 515                                      |
| 100:2.49   | 361                                     | 517                                      |
| 100:5.15   | 358                                     | 519                                      |
| 100:12.3   | 355                                     | 520                                      |
| 100:19.8   | 349                                     | 521                                      |
| 100:26.0   | 349                                     | 521                                      |
| 100:35.1   | 349                                     | 521                                      |

Der Grund für die Verschiebung der Emissionswellenlängen von Biphenyl-PMO und Aminoacridon ist in der Entstehung von Farbstoff-Aggregaten zu suchen, deren Bildungstendenz mit steigender Konzentration zunehmend ausgeprägt ist, wobei die auftretende Blauverschiebung der Emission des Donators und die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors mit Hilfe des molekularen Excitonen-Modells von Kasha<sup>[53,54]</sup> erklärt werden kann, welches die spektralen Eigenschaften verschiedener Aggregate beschreibt (1.1.4, Abbildung 12). Aggregate des Akzeptors zeigen andere spektrale Eigenschaften als würde er als nicht-aggregiertes Monomer vorliegen, wie z.B. die Emissions- und Absorptionswellenlänge. Die Veränderung in der Absorptionswellenlänge des Akzeptors verursacht die Veränderung der Emissionswellenlänge des Donators, die durch den Resonanzenergietransfer nicht gequenchet wurde.

Wie oben beschrieben, enthalten die Anregungs- und Emissionsspektren des Biphenyl-PMOs (Abbildung 64) keine Absorptions- und Emissionsbanden des Monomers, die beim Präcursor in beiden Fällen bei der kleineren Wellenlänge liegen. Das Biphenyl-verbrückte PMO kann deshalb, wie oben diskutiert, bei der Anregung mit Licht als lamellares Exciton mit der Anordnung der Übergangsdipolmomente in der Ebene und einer damit einhergehenden

Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbande<sup>[61]</sup> (Abbildung 80) beschrieben werden.



**Abbildung 80:** Energieniveau-Diagramm der Monomere des Donators (hier: Biphenyl) und des Akzeptors; Exciton-Banden-Struktur für Biphenyl-PMO mit lamellarer Anordnung der Übergangsdipole und für Aggregate des Akzeptors mit verschiedener geometrischer Anordnung der Übergangsdipole. Die mit gleicher Farbe dargestellten Übergänge können miteinander in Resonanz treten. T = Triplett-Zustand. Die Darstellung der Porenwandstruktur des Biphenyl-verbrückten PMOs wurde aus dem Bericht von Kapoor *et al.*<sup>[130]</sup> übernommen.

Der Akzeptor liegt bei kleinen Konzentrationen als Monomer vor. Wenn das Übergangsdipolmoment des als Monomer vorliegenden Akzeptor-Farbstoffes mit einem der Übergangsdipolmomente des Donators (hier Biphenyl-PMO) mit der gleichen Energie in Resonanz tritt, erfolgt FRET. Als Folge des Energietransfers findet die Emission des Donators bei dieser Wellenlänge nicht statt. Die bei dieser Wechselwirkung beteiligten Übergänge des Donators und des Akzeptors sind in der Abbildung 80 in grün dargestellt.

Bei den höheren Konzentrationen des Farbstoffes entstehen Aggregate. Da die Beladung des Biphenyl-PMOs in wässriger Lösung erfolgt, ist der Gehalt an Silanol-Gruppen in der Porenwand hoch. Deshalb werden, wie in 1.1.4 diskutiert, bei der Wechselwirkung des Farbstoffes mit der hydrophileren Oberfläche nicht die *head-to-tail* J-Aggregate, sondern die zueinander geneigten J-Aggregate gebildet (S.34).<sup>[68]</sup> Die geneigten J-Aggregate besitzen laut Exciton-Theorie erlaubte Übergänge sowohl bei der kleineren als auch bei der größeren Energie als der erlaubte Übergang der Monomere (Abbildung 80). Die Resonanzwechselwirkung zwischen den gleichenergetischen Übergängen des Donators und des Monomer-Akzeptors ist in grün dargestellt. Bei der Wechselwirkung zwischen dem Donator und den Monomeren nimmt die Emissionsintensität des Donators im Wellenlängenbereich ab, der der Energie dieser Übergänge entspricht. Die Resonanzwechselwirkung zwischen dem Donator und den geneigten J-Aggregaten erfolgt sowohl bei der kleineren als auch bei der größeren Energie als die der Monomere (diese Wechselwirkungen sind in der Abbildung 80 in braun und blau dargestellt). Dabei nimmt die Emissionsintensität des Donators aufgrund des Energietransfers bei den größeren und bei den kleineren Wellenlängen als bei der Wechselwirkung zwischen dem Donator und den Monomeren ab. Mit steigender Größe der geneigten J-Aggregate erfolgt eine weitere Blauverschiebung der hochenergetischen Absorptionsbande der Aggregate und eine weitere Rotverschiebung der niedrigenergetischen Absorptionsbande, weil die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem erlaubten Übergang mit der kleineren Energie (Übergang in braun) immer geringer wird und der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem erlaubten Übergang mit der größeren Energie (Übergang in blau) parallel dazu immer größer wird. Der Vorgang ist ähnlich wie beim Bändermodell. Dadurch wird die aufgrund des FRETs nicht *gequenchte* Restemission des Donators immer weiter zu kleineren Wellenlängen verschoben. Diese entstammt den nicht mit J-Aggregaten wechselwirkenden Übergängen des Donators (Übergang in violett dargestellt).

Die Emission der zueinander geneigten J-Aggregate ist rotverschoben im Vergleich zu der Monomer-Emission (Abbildung 80). Mit steigender Anzahl der Moleküle in den geneigten J-Aggregaten wird auch die Emission des Akzeptors immer weiter zu größeren Wellenlängen verschoben.

Bei den Untersuchungen der spektralen Eigenschaften verschiedener, in Silica-Material eingelagerter Rhodamin-Farbstoffe wurde festgestellt, dass mit steigender Konzentration des Farbstoffes aus J-Aggregaten H-Aggregate gebildet werden.<sup>[67,68,69,70,71,72]</sup> Die H-Aggregate besitzen eine Absorptionsbande nur bei kleineren Wellenlängen als Monomere und können demzufolge nur mit den hochenergetischeren Übergängen des Donators in Resonanz treten (Abbildung 80, die Übergänge des Donators und des H-Aggregates in blau). Auch aus diesem Grund kann eine weitere Blauverschiebung der Emission des Donators erfolgen. Die Emissionsintensität des Akzeptors sinkt beim Erreichen der Konzentration, bei welcher die H-Aggregate entstehen. Das ist darauf zurückzuführen, dass H-Aggregate laut Exciton-Theorie nicht emissionsfähig sind. Mit steigendem Anteil an H-Aggregaten sinkt deshalb die Emissionsintensität des Akzeptors. Das könnte ein Grund der Abnahme der Emissionsintensität von Aminoacridon im Verhältnisbereich von 100:12.3 bis 100:35.1 sein.

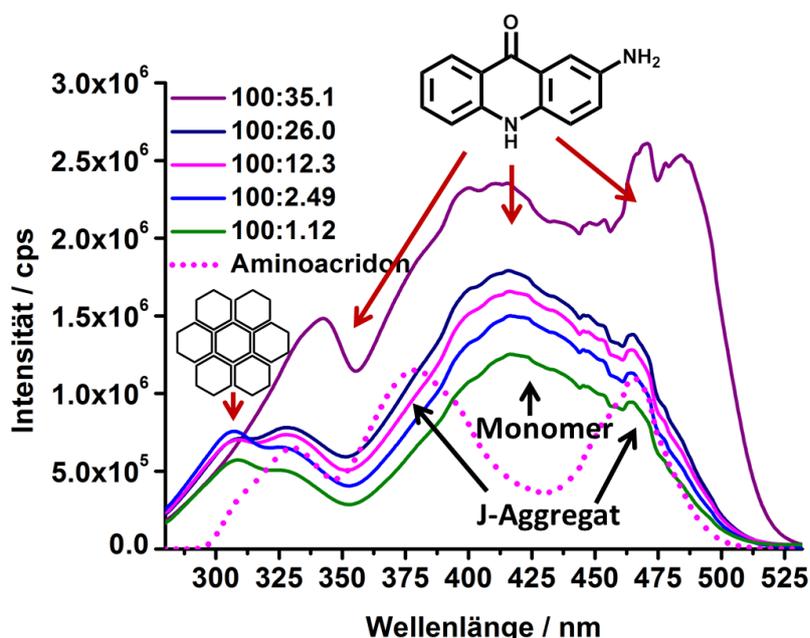
Die Entstehung von gleichsinnig geneigten J-Aggregaten wurde im Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System nicht beobachtet, weil beim Entstehen von diesen Aggregaten laut Exciton-Theorie mit steigendem Winkel zwischen den Molekülen (bei steigender Konzentration des Farbstoffes) die Verschiebung nicht nur der Absorptions- sondern auch der Emissionsbande zu den kleineren Wellenlängen erfolgen müsste. Das entspricht jedoch nicht den beobachteten Emissionsspektren des Akzeptors Aminoacridon (Abbildung 79).

Die sinkende Emissionsintensität des Akzeptors mit steigender Konzentration ist auch auf Konzentrations-*Quenching* (siehe auch Kap. 1.1.1, S. 9) und auf die wachsende Ketten-Länge der geneigten J-Aggregate zurückzuführen. Laut der Scheibe-Theorie der J-Aggregate (auch als Scheibe-Aggregate nach ihm benannt) steigt mit zunehmender Größe der fluoreszierenden J-Aggregate auch die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße mit den *Quenching*-Molekülen.<sup>[59]</sup> Als *Quencher* können Sauerstoff-Moleküle auftreten, weil OTAC nicht vollständig den Zugang des Sauerstoffs zu den Farbstoff-Molekülen verhindern kann. Die sinkende Emissionsintensität des Akzeptors könnte auch durch eine Umwandlung der transferierten Anregungsenergie in die thermische Energie oder durch einen photoinduzierten Elektronentransfer (Kap. 1.1.1, Abbildung 4) verursacht werden.

Des Weiteren wurde eine Veränderung der Emissionsintensität des Akzeptors (bei 542 nm) bei der Anregung bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet (Abbildung 81). Dabei wurde zum einen die Anregung im Bereich des Farbstoffes und zum anderen die im Bereich des

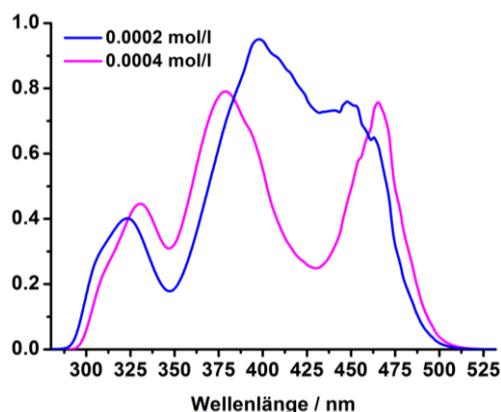
Biphenyl-PMOs (das Maximum bei Wellenlänge von 310 nm) detektiert (siehe auch Abbildung 76). Bei etwa 325 nm erfolgt eine Überlagerung der Anregung des Farbstoffes und des PMOs.

Um die Aggregation von Aminoacridon in den Poren des PMOs zu untersuchen, wurde ein Anregungsspektrum nur von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O aufgenommen, wobei die gleiche Konzentration an Farbstoff wie im Reaktionsgemisch bei der Darstellung der Probe mit Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis 100:12.3 eingesetzt wurde, weil bei dieser Konzentration von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O deutlich die Anregungsbanden der J-Aggregate zu sehen sind. Die Konzentration von Aminoacridon beträgt hier das 10fache der des Farbstoffes im Spektrum in Abbildung 76.



**Abbildung 81:** Anregungsspektren von den mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO-Proben (durchgezogene Linie) und von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (gestrichelte Linie; die gleiche Farbe entspricht der gleichen Konzentration des Farbstoffes:  $4 \times 10^{-4}$  mol/l). Die untersuchte Emission lag bei der Wellenlänge von 542 nm. Die Kurven wurden geglättet.

Um die Anwesenheit der J-Aggregate von Aminoacridon in den Proben und die Aussage über den Typ der Aggregate zu bestätigen, wurden zum Vergleich Anregungsspektren von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O mit zwei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (Abbildung 82).

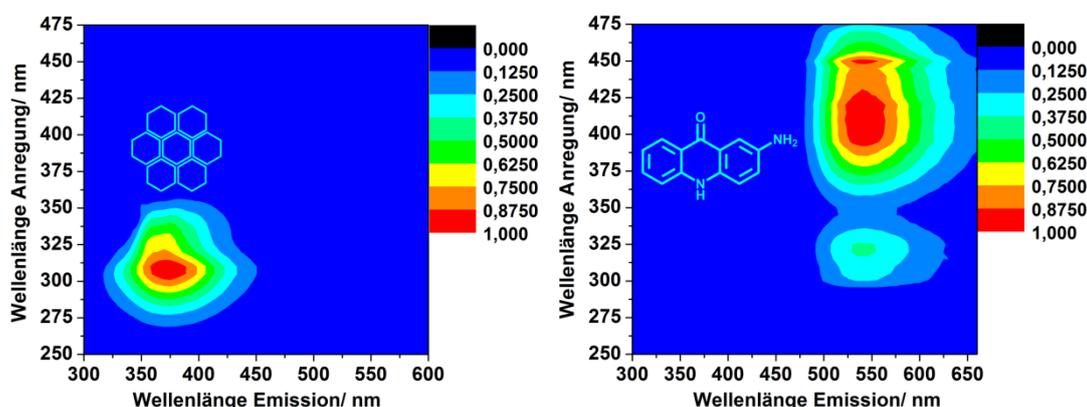


**Abbildung 82:** Anregungsspektren von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (blau ist ähnlich mit der Konzentration des Farbstoffes im beladenen PMO mit einem Verhältnis von 100:2.49 und magenta mit der des Farbstoffes bei einem Verhältnis von 100:12.3 in Abbildung 81). Die untersuchte Emission lag bei der Wellenlänge von 542 nm.

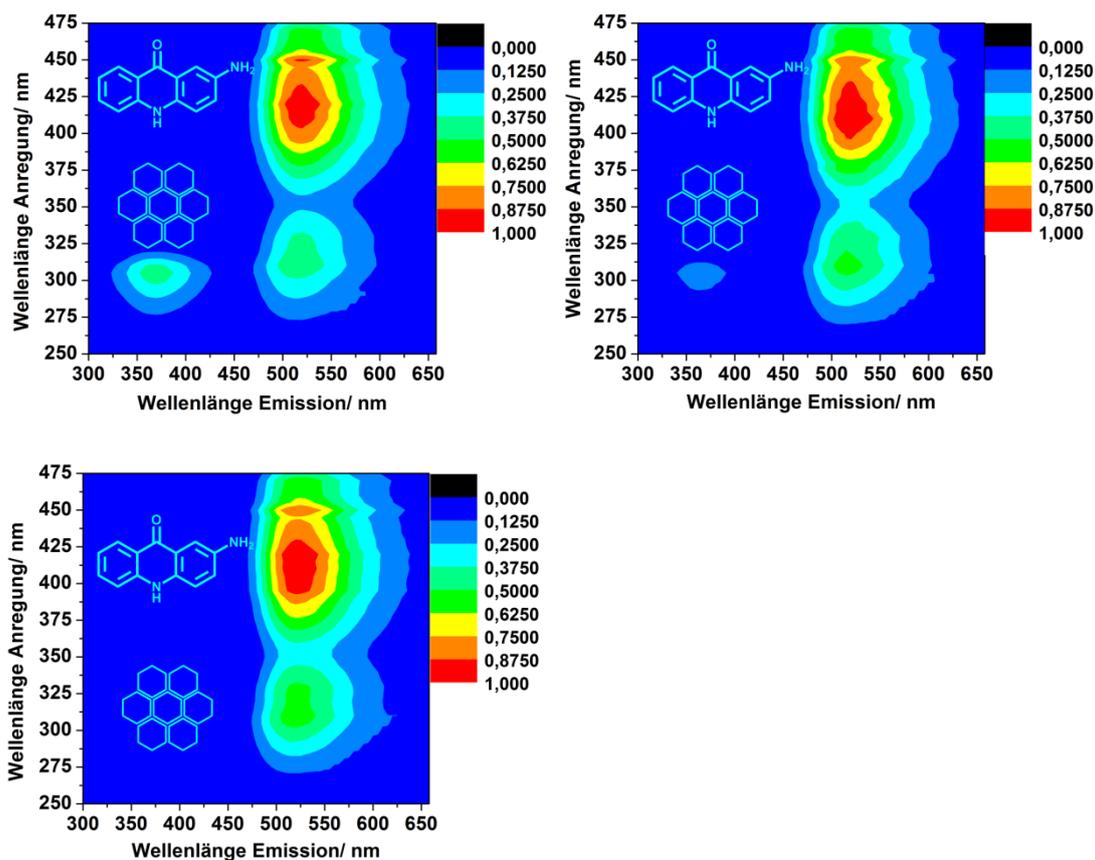
Wie den Anregungsspektren zu entnehmen ist, entstehen bei der höheren Konzentration des Farbstoffes J-Aggregate. Diese sind durch das Auftreten bei der Farbstoffkonzentration von 0.0004 mol/l der Anregungsbande bei einer größeren Wellenlänge (ein Maximum bei etwa 460 nm, Abbildung 82) und der Anregungsbande bei einer kleineren Wellenlänge (ein Maximum bei etwa 375 nm) als bei der Monomerenbande (ein Maximum bei 425 nm, Abbildung 76) erkennbar. Die Anwesenheit der Absorptionsbanden bei der kleineren und größeren Wellenlänge als bei der Monomerenbande ist, wie oben diskutiert, eine typische spektrale Eigenschaft der zueinander geneigten J-Aggregate. Hier kann es sich nicht um ein Gemisch von H- (Absorptionsbande nur blauverschoben) und gleichsinnig geneigten J-Aggregaten (Absorptionsbande nur rotverschoben) handeln. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den Anregungsspektren der mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO-Proben (Abbildung 81) ist zu sehen, dass bis zum Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis 100:26.1 überwiegend die Anregungsbande des Monomers von dem Akzeptor beobachtet wird. Erst ab dem Verhältnis 100:35.1 wird neben der Monomerenbande bei 425 nm die Anregungsbande der J-Aggregate mit dem Maximum bei 475 nm deutlich erkennbar. Die Bande mit dem Maximum bei 325 nm ist auch für das Monomer von Aminoacridon charakteristisch. Die Bande der geneigten J-Aggregate bei der kürzeren Wellenlänge (mit einem Maximum bei 375 nm) tritt hier aufgrund der Überlappung mit der breiten Monomeren-Bande nicht so deutlich hervor wie die rotverschobene Bande. Eine Rotverschiebung der Anregung bei etwa 325 nm mit steigender Konzentration ist wahrscheinlich auf eine Vergrößerung der Kettenlänge der Aggregate zurückzuführen.

Beim Vergleich des Anregungsspektrums von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O (magenta gestrichelt, Abbildung 81) mit dem der Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Probe mit gleicher Konzentration des Farbstoffes im Gemisch beim Beladen (magenta durchgezogen) ist zu erkennen, dass im Gegensatz zum OTAC/H<sub>2</sub>O/Farbstoff-Gemisch im PMO, bei dieser Konzentration des Farbstoffes keine J-Aggregate entstehen. Das bedeutet, dass beim Einlagern des Farbstoffes in die Poren des PMOs die Entstehung der Aggregate erschwert wird.

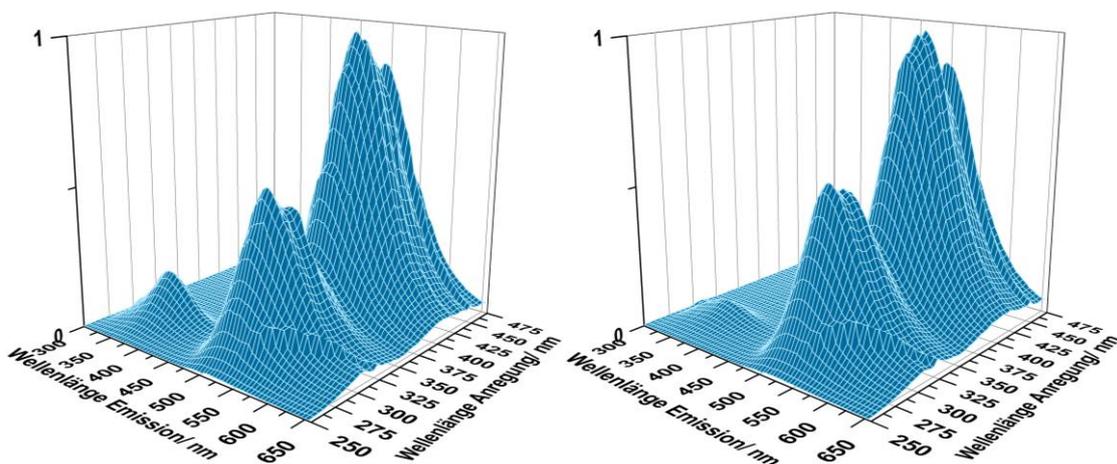
Das Auftreten eines neuen Anregungsbereiches zwischen 290 und 330 nm (die Emission von Aminoacridon im PMO bei etwa 520 nm) wurde in den beladenen PMO-Proben durch den Vergleich von 2D-Fluoreszenz-Spektren der Proben (Abbildung 84 und Abbildung 85) mit denen von dem nichtbeladenen PMO und von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O (Abbildung 83) bestätigt. Dieser neue Anregungsbereich der Emission des Farbstoffes entspricht, wie oben diskutiert, der Absorption von Biphenyl-PMO und bestätigt den erfolgreichen Energietransfer. Die Emissionsintensität von Aminoacridon nimmt bei der Anregung in diesem Bereich mit abnehmendem Donator/Akzeptor-Abstand durch die Erhöhung der Konzentration an Akzeptor zu. Gleichzeitig nimmt die Emissionsintensität von Biphenyl-PMO aufgrund des Anregungsenergie transfers ab.



**Abbildung 83:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von Biphenyl-PMO (links) und Aminoacridon ( $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 84:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren der Biphenyl-PMO/ Aminoacridon-Proben mit molarem Verhältnis 100:0.390 (links oben); 100:1.12 (rechts oben) und 100:5.15 (unten).



**Abbildung 85:** 3D-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren der mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit molarem Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis 100:1.12 (links) und 100:5.15 (rechts).

Um den Anregungsenergie transfer quantitativ zu untersuchen, wurde die Energietransfereffizienz von Biphenyl-PMO auf Aminoacridon  $E_{12}$  bestimmt (1 steht für Chromophor 1 und 2 für Chromophor 2). Die Energietransfereffizienz  $E$  wurde aus der

relativen Emission des Donators berechnet (Gleichung 15), wobei  $F_D$  die Emission des Donators ohne Akzeptor (nur Biphenyl-PMO) und  $F_{DA}$  die Emission des Donators mit Akzeptor (Biphenyl-PMO mit Aminoacridon) ist:<sup>[31]</sup>

$$E = 1 - \left( \frac{F_{DA}}{F_D} \right)$$

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die maximale Energietransfereffizienz vor dem Auftreten des *Quenchings* der Emission des Akzeptors beträgt 94.6 %.

Aus der Energietransfereffizienz kann der mittlere Abstand zwischen Donator und Akzeptor bestimmt werden, weil die Energieübertragung nach dem FRET-Mechanismus abstandsabhängig ist. Da die Energietransfereffizienz  $E$  von dem Förster-Abstand  $R_0$  und dem mittleren Abstand zwischen den Zentren des Donators und des Akzeptors  $r$  abhängig ist (Gleichung 11),<sup>[41]</sup> wurde der Abstand zwischen dem Donator und dem Akzeptor  $r$  wie folgt berechnet:

$$r = R_0 \left( \frac{(1 - E)}{E} \right)^{1/6} \quad (32)$$

Der Förster-Abstand wurde durch Einsetzen von zwei verschiedenen Orientierungsfaktoren ( $K_1 = 0.667$  und  $K_2 = 0.475$ ) berechnet, wobei die Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  erhalten wurden (Tabelle 11). Aus den Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  und der Energietransfereffizienz wurden entsprechend auch zwei Werte für den mittleren Donator/Akzeptor-Abstand erhalten:  $r_1$  und  $r_2$  (Tabelle 13). Da ab einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis von 100:12.3 *Quenching* aufgrund der Entstehung von Aggregaten auftritt, enthalten die berechneten Werte für den mittleren Abstand ab diesem Verhältnis einen größeren Fehler. Der Grund dafür ist, dass die klassische FRET-Theorie nur die Wechselwirkung der Donator-Akzeptor-Paare beschreibt, was bei den aggregierten Molekülen nicht der Fall ist (siehe auch Tabelle 2).<sup>[2]</sup>

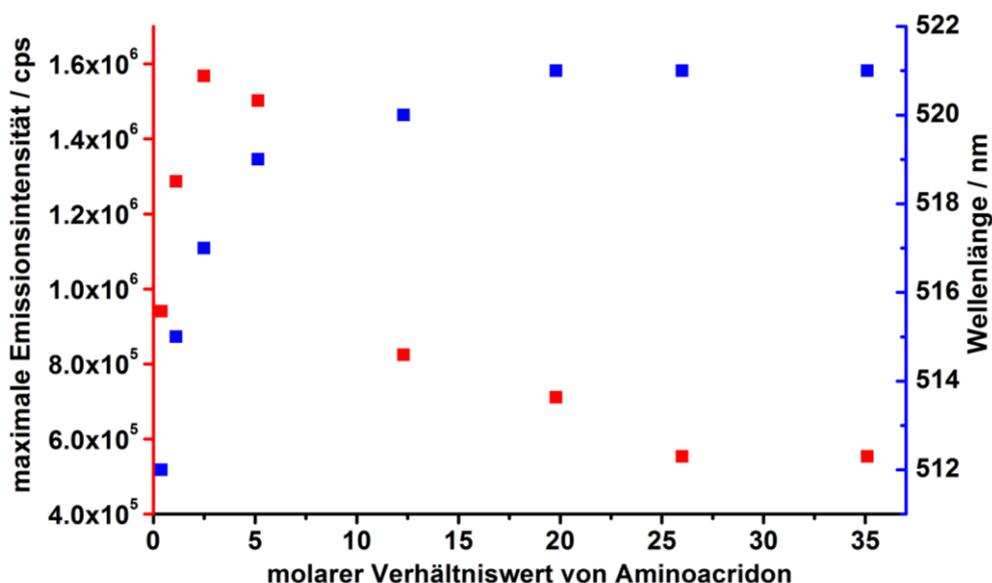
Da der mittlere Donator/Akzeptor-Abstand  $r_2$  mit dem Orientierungsfaktor berechnet wurde, welcher für die Fälle eingesetzt wird, wenn die Donatoren und Akzeptoren in einer starren Umgebung verweilen und die Rotation langsamer als der Energietransfer ist<sup>[31]</sup>, wird für die weitere Diskussion über das Verhältnis zwischen dem Donator/Akzeptor-Abstand und der

Porengröße immer dieser Abstand verwendet. Der mittlere Abstand  $r_2$  bei der kleinsten Konzentration des Akzeptors beträgt hier 21.2 Å und ist damit etwas höher als der mittlere Porenradius des extrahierten PMOs (17.5 Å).

**Tabelle 13:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{12}$  zwischen dem Donator Biphenyl-PMO und Akzeptor Aminoacridon und die daraus mit  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechneten mittleren Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ .

| molares Verhältnis<br>Biphenyl-PMO/Aminoacridon | $E_{12}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
|---|-------------|----------------|----------------|
| 100:0.39  | 55.7        | 22.4           | 21.2           |
| 100:1.12  | 82.1        | 18.0           | 17.0           |
| 100:2.49  | 90.4        | 16.0           | 15.1           |
| 100:5.15  | 94.6        | 14.4           | 13.7           |
| 100:12.3  | 98.2        | 11.9           | 11.3           |
| 100:19.8  | 99.6        | 9.21           | 8.71           |
| 100:26.0  | 99.3        | 10.3           | 9.73           |
| 100:35.1  | 99.8        | 8.31           | 7.85           |

Die Anregungsenergie des Donators kann durch den Akzeptor als Emission, Wärme oder durch den photoinduzierten Elektronentransfer (Photovoltaik, siehe auch Abbildung 4) freigesetzt werden. Deshalb wurden die Emissionsspektren der beladenen Proben wiederholt analysiert, um zu sehen, ob die Anregungsenergie des Donators als Emission des Akzeptors freigesetzt wird. Die maximalen Emissionsintensitäten (die linke y-Achse) des Akzeptors in den beladenen PMO-Proben (aus den Emissionsspektren in Abbildung 79) und die Wellenlängen der Maxima (die rechte y-Achse) der jeweiligen Emissionsbanden wurden dazu gegen den Gehalt des Akzeptors aufgetragen (Abbildung 86). Die Emission wurde bei 309 nm, im Bereich der Absorption von Biphenyl-PMO, angeregt.



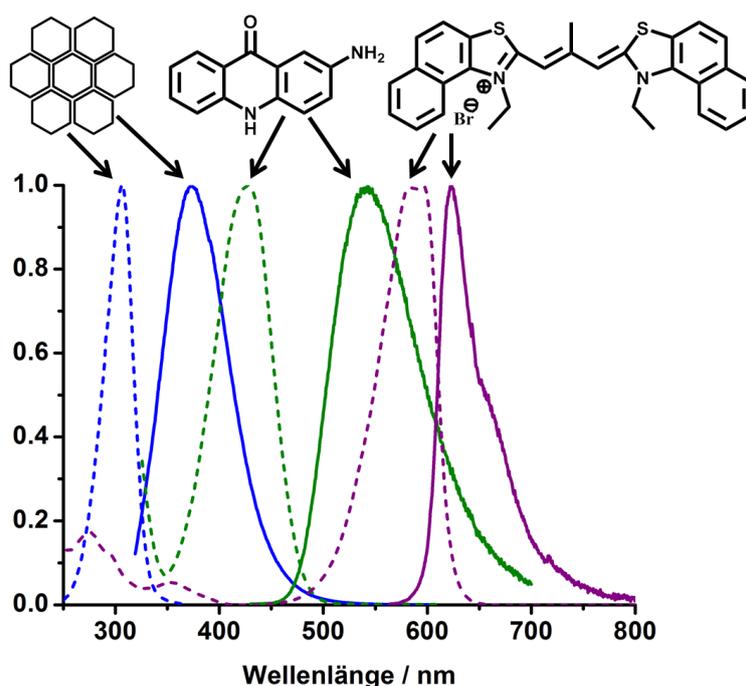
**Abbildung 86:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Wellenlängen des Maximums der jeweiligen Emissionsbanden (blau) von Aminoacridon in den beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit verschiedenem Gehalt an Aminoacridon; Emission angeregt bei 309 nm. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 79 dargestellt.

Beim Verhältniswert von Aminoacridon von 0.39 bis 2.49 (die ersten drei Punkte der Auftragung) erfolgt die steile Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors. Das deutet darauf hin, dass die übertragene Anregungsenergie des Donators bei diesem Akzeptorgehalt als Emission des Akzeptors frei gesetzt wird. Beim Aminoacridon-Verhältniswert von 5.15 sinkt die Emissionsintensität des Akzeptors, aber nicht stark. Ab dem Verhältniswert von 12.3 (ab dem fünften Wert) erfolgt eine sehr starke Abnahme der Emission von Aminoacridon. Das bedeutet, dass die Anregungsenergie des Donators bei diesem Gehalt des Akzeptors nicht nur als Emission des Akzeptors sondern auch in einer anderen Form (z. B. als Wärme oder durch den photoinduzierten Elektronentransfer) frei wird. Aufgrund des Konzentration-*Quenchings* und des *Quenchings* der Fluoreszenz durch die Zusammenstöße der J-Aggregate (die mit zunehmender Konzentration des Akzeptors immer größer werden) mit den *Quenching*-Molekülen (z. B. Sauerstoff) kann die übertragene Energie als Wärme freigesetzt werden. Dies könnte mittels Mikrokalorimetrie bestimmt werden. Für die zunehmende Größe der Aggregate mit dem steigenden Gehalt an Aminoacridon spricht die Zunahme der Wellenlänge des Emissionsmaximums, die bis zum Verhältniswert von 19.8 stattfindet, (Abbildung 86, blaue Auftragung). Da nur die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors beobachtet wird, deutet das auf zueinander geneigte J-Aggregate hin (Abbildung 12).

### 4.3.2 Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Aminoacridon (1) und Dibenzothiacarbocyanin (3) als Akzeptoren

Das Drei-Chromophor-System wurde aufgebaut, indem in die Poren eines extrahierten Biphenyl-verbrückten PMO-Materials zusätzlich zu Aminoacridon ein weiterer Farbstoff eingelagert wurde, welcher als Akzeptor für Aminoacridon fungiert. Aminoacridon fungiert dabei als Vermittler beim Resonanzenergietransfer von den Biphenyl-Gruppen auf den zweiten Farbstoff.

Dibenzothiacarbocyanin wurde als Akzeptor für Aminoacridon aufgrund der guten Überlappung seiner Absorptionsbande mit der Emissionsbande von Aminoacridon eingesetzt (Abbildung 87). Zusätzlich überlappt eine schwache Absorptionsbande von Dibenzothiacarbocyanin im Bereich zwischen 320 und 400 nm auch mit der Emissionsbande von Biphenyl-PMO.



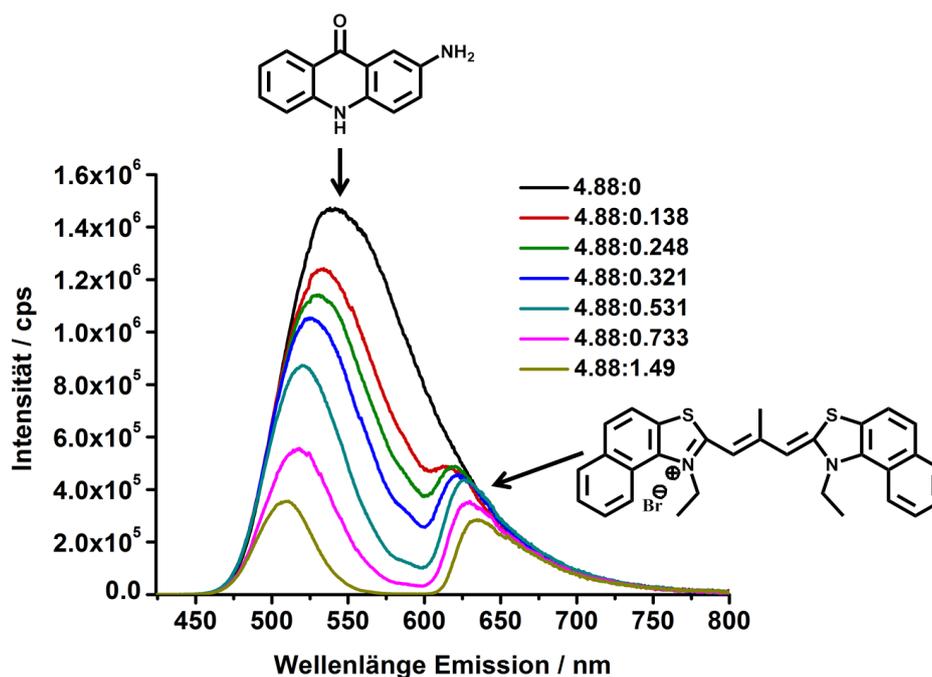
**Abbildung 87:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphenyl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von Aminoacridon (grün,  $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l, Anregung der Emission bei 420 nm) und Dibenzothiacarbocyanin (violett,  $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l, Anregung der Emission bei 554 nm) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

**Tabelle 14:** Maxima der Anregungs- bzw. Absorptionsbanden und der Emissionsbanden des Donators (Biphenyl-PMO), des Vermittlers (Aminoacridon) und des Akzeptors (Dibenzothiacarbocyanin).

|                        | Maximum der der Anregungs- bzw.<br>Absorptionsbanden/ nm | Maximum der<br>Emissionsbanden/ nm |
|------------------------|--|------------------------------------|
| Biphenyl-PMO           | 309  | 374                                |
| Aminoacridon           | 425  | 542                                |
| Dibenzothiacarbocyanin | 586, 598   | 624                                |

#### 4.3.2.1 Aminoacridon (1)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System

Zunächst wurde der Anregungsenergietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin innerhalb von OTAC-Micellen untersucht. Dazu wurden die Emissionsspektren von dem Gemisch der beiden Farbstoffe in OTAC/H<sub>2</sub>O untersucht, wobei die Anregung im Bereich der Absorption von Aminoacridon erfolgte (Abbildung 88). Die Darstellung zeigt eine Abnahme der Emissionsintensität des Donators mit steigender Menge an Akzeptor. Gleichzeitig wird durch die Anregung des Donators eine Emission des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin im Bereich zwischen 600 und 750 nm detektiert. Damit kann ein Anregungsenergietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin belegt werden. Die Emissionsintensität des Akzeptors ist sehr niedrig im Vergleich mit der des Donators, obwohl, wie man aus der Abnahme der Emission des Donators sieht, ein relativ effektiver Anregungsenergietransfer erfolgt. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der Akzeptor-Farbstoff Aggregate bildet. Als Bestätigung der Entstehung von Aggregaten des Dibenzothiacarbocyanins dienen die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors sowie die Blauverschiebung der Emission des Donators mit steigender Konzentration des Akzeptors (siehe dazu auch die Diskussion über die Entstehung von Aggregaten im Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System, S. 116). Außerdem können die Dibenzothiacarbocyanin-Moleküle aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den gleichnamig positiv geladenen N-Atomen der Tensid- und Dibenzothiacarbocyanin-Moleküle wahrscheinlich nicht so weit in den hydrophoben Teil der OTAC-Micellen eindringen wie die Aminoacridon-Moleküle. Das führt sehr wahrscheinlich zum *Quenching* der Emission von Dibenzothiacarbocyanin durch Wasser-Moleküle.



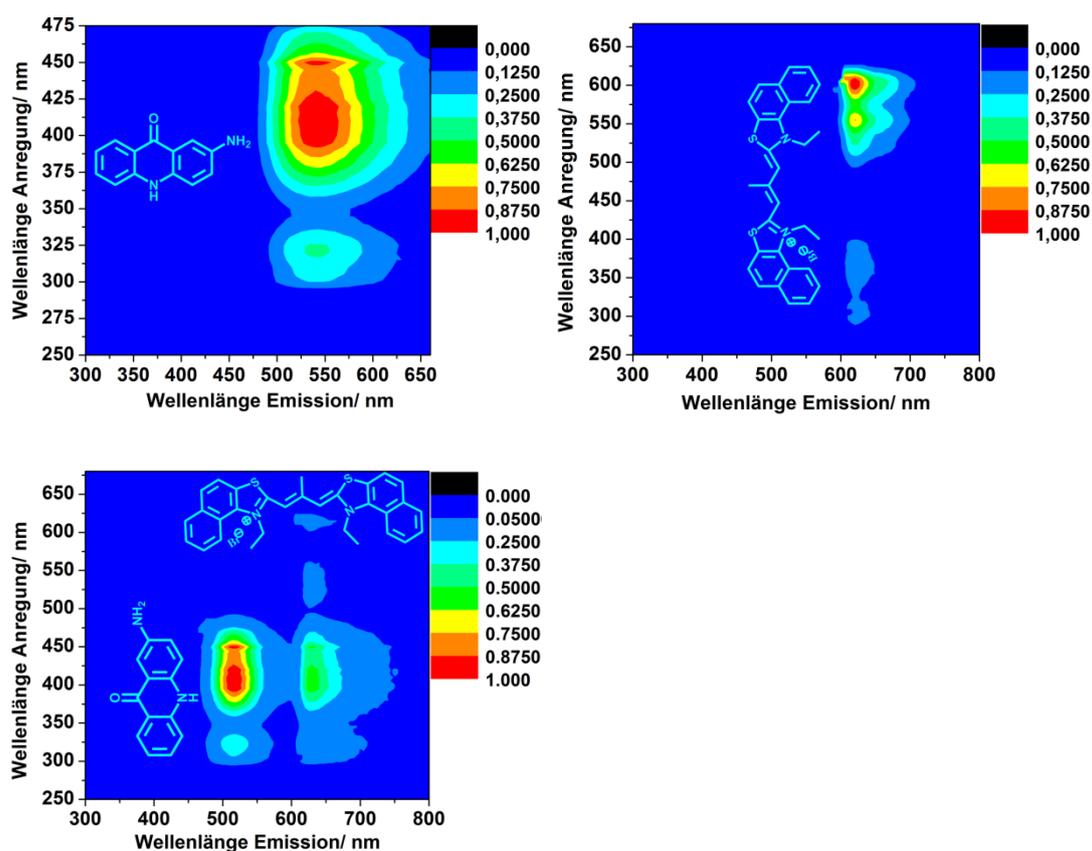
**Abbildung 88:** Emissionsspektren von Aminoacridon ( $1.90 \times 10^{-4}$  mol/l) und Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Proben in OTAC/H<sub>2</sub>O bei den jeweils angegebenen molaren Verhältnissen, gemessen bei Anregung von 414 nm.

Die Zusammenfassung der Emissionsmaxima in Tabelle 15 zeigt, dass die Emission des Donators (Aminoacridon) um insgesamt 30 nm blauverschoben wird. Die Emission des Akzeptors (Dibenzothiacarbocyanin) wird um insgesamt 19 nm rotverschoben, wobei der Mittelwert des Maximums bei etwa 624 nm liegt.

**Tabelle 15:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge (angeregt bei 414 nm) des Donators und des Akzeptors im Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Gemisch in OTAC/H<sub>2</sub>O.

| Molares Verhältnis Aminoacridon/<br>Dibenzothiacarbocyanin | Maxima der Emission<br>des Donators/ nm | Maxima der Emission<br>des Akzeptors/ nm |
|--|---|--|
| 4.88:0   | 539                                     | -  |
| 4.88:0.14  | 533                                     | 615                                      |
| 4.88:0.25  | 530                                     | 619                                      |
| 4.88:0.32  | 525                                     | 623                                      |
| 4.88:0.53  | 520                                     | 626                                      |
| 4.88:0.73  | 518                                     | 629                                      |
| 4.88:1.49  | 509                                     | 634                                      |

Ein Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin wurde mittels 2D-Fluoreszenzspektren bestätigt, wobei für die Emission von Dibenzothiacarbocyanin bei 625 nm ein neuer Anregungsbereich zwischen 300 und 475 nm detektiert wurde (Abbildung 89). Der Bereich entspricht der Absorption von Aminoacridon. Die in diesem Bereich angeregte Emission von Dibenzothiacarbocyanin ist viel stärker als die Emission, die im Bereich der eigenen Absorption des Akzeptors angeregt wird (zwischen 500 und 625 nm) (Abbildung 89, unten).

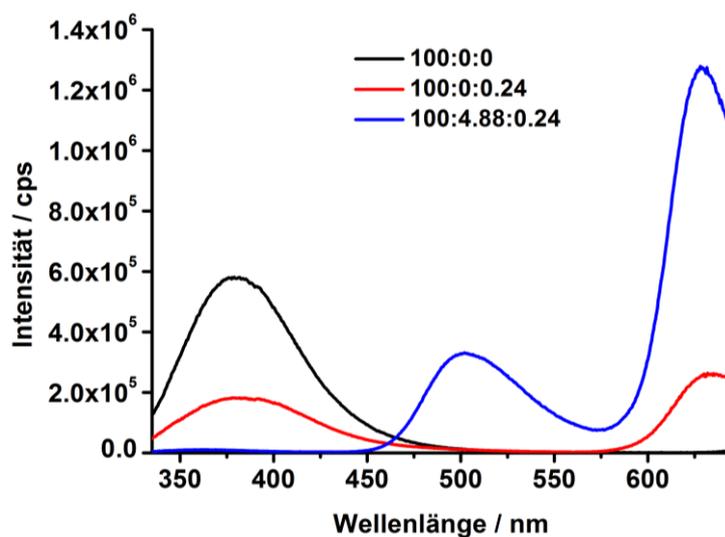


**Abbildung 89:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von Aminoacridon (oben links,  $4,66 \times 10^{-5}$  mol/l), Dibenzothiacarbocyanin (oben rechts,  $6,03 \times 10^{-6}$  mol/l) und von einer gemischten Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Probe (unten) im molaren Verhältnis von 4.88:0.73 in OTAC/H<sub>2</sub>O. Die geschweiften Klammern zeigen die Anregungs- und die Emissionsbanden der jeweiligen Substanzen.

#### 4.3.2.2 Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System

Des Weiteren wurde ein Biphenyl-verbrücktes PMO-Material mit dem Akzeptor-Farbstoff Dibenzothiacarbocyanin beladen (ein Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin-System) und das Emissionsspektrum dieses Systems mit dem des Systems mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin in den Poren des PMOs (ein Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System) verglichen.

Durch einen Vergleich von Emissionsspektren eines nicht beladenen Biphenyl PMO-Materials (Abbildung 90, schwarz), des Biphenyl PMO/Dibenzothiacarbocyanin- (rot) und des Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Systems (blau) sollte bestimmt werden, um welcher Typ des Drei-Chromophor-Systems es sich beim mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl PMO-Material handelt. Die Spektren wurden von den Proben mit vergleichbaren Donator/Akzeptor-Verhältnissen gemessen, wobei die Anregung im Wellenlängenbereich der Absorption vom Biphenyl-PMO (325 nm) erfolgte. Die Anregung erfolgte nicht bei 309 sondern bei 325 nm, damit die Emission von Dibenzothiacarbocyanin bis 640 nm detektiert werden kann. Da die Emissionsintensität vom Biphenyl PMO im System Biphenyl-PMO/ Dibenzothiacarbocyanin (rot) im Vergleich zu dem nichtbeladenen PMO (schwarz) abnimmt, weist das auf einen direkten Energietransfer zwischen dem Biphenyl PMO und dem Dibenzothiacarbocyanin hin. Die viel stärkere Abnahme der Emissionsintensität von Biphenyl-PMO beim Beladen des PMOs mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin (blau) deutet auf einen effizienteren Zwei-Schritt-FRET (von den Biphenyl-Einheiten auf das Aminoacridon und weiter auf das Dibenzothiacarbocyanin) im Vergleich zum Resonanzenergietransfer im System ohne Aminoacridon (rot) hin. Die viel stärkere Emission von Dibenzothiacarbocyanin im PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System (blau) bestätigt den Energietransfer durch einen Zwei-Schritt-FRET. Demzufolge findet im System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin eine parallele Energieübertragung von den Biphenyl-Einheiten auf Dibenzothiacarbocyanin durch den Ein-Schritt-FRET (direkt vom Biphenyl-PMO auf Dibenzothiacarbocyanin) und den Zwei-Schritt-FRET (vermittelt durch Aminoacridon) statt. Die Verhältnisse zwischen den Emissionsintensitäten der Chromophore in den verglichenen Systemen sind mit diesen eines in der Literatur beschriebenen Drei-Chromophor-Systems vergleichbar<sup>[48]</sup>, das durch einen analogen Vergleich entsprechenden Ein-, Zwei- und Drei-Chromophor-Systeme (nicht auf Basis eines PMOs aufgebaut) charakterisiert wurde und ebenfalls zum Typ mit parallelen Ein- und Zwei-Schritt-FRET gehört.



**Abbildung 90:** Emissionsspektren (Anregung bei Wellenlänge von 325 nm) von Biphenyl-PMO (schwarz), von mit Dibenzothiacarbocyanin (rot) sowie von mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin (blau) beladenen Biphenyl-PMO-Proben. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

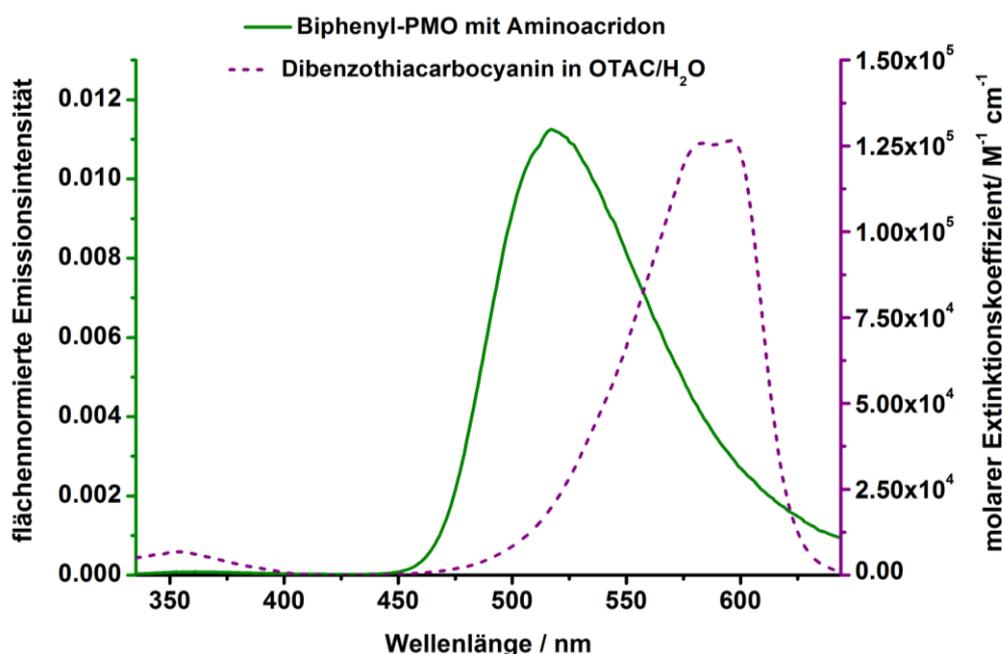
#### 4.3.2.3 Biphenyl-PMO/Aminoacridon (1)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System

Zur Darstellung des Drei-Chromophor-Systems wurde ein konstantes Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis von 100:4.88 gewählt, weil bei diesem Verhältnis die Energietransfereffizienz relativ hoch ist (etwa 95 %) und noch kein Konzentrations-*Quenching* auftritt (Abbildung 79), wobei die Menge an Dibenzothiacarbocyanin variiert wurde.

Zur Berechnung des charakteristischen Förster-Abstandes für das Donator-/Akzeptor-Paar Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin wurde zunächst das spektrale Überlappungsintegral bestimmt. Da Aminoacridon bis 500 nm absorbiert und Dibenzothiacarbocyanin ab 575 nm emittiert, wurde das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  im Bereich zwischen 500 und 575 nm berechnet, um eine Reabsorption des emittierten Lichtes auszuschließen. Das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde nach der oben für Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System beschriebenen Gleichung berechnet. Der erhaltene Wert (siehe Tabelle 16) ist 42-mal größer als das Überlappungsintegral für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System (Tabelle 11). Das ist auf den viel höheren Wert des Extinktionskoeffizienten für Dibenzothiacarbocyanin im Vergleich zu Aminoacridon zurückzuführen.

Das Überlappungsintegral im Bereich von 500 bis 575 nm beträgt 27 % bezogen auf die Überlappung im gesamten gemessenen Emissionsbereich (von 335 bis 644 nm) des Vermittler-Farbstoffes (hier: Aminoacridon).

In der Abbildung 91 sind das für die Berechnung eingesetzte flächennormierte Emissionsspektrum des Donators  $F(\lambda)$  (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO mit einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis von 100:4.88) und das UV/Vis-Spektrum des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin als Extinktionskoeffizient  $\varepsilon(\lambda)$  dargestellt.

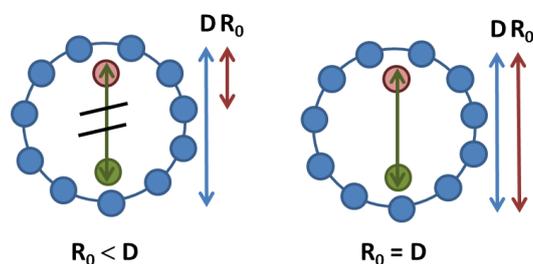


**Abbildung 91:** Flächennormiertes Emissionsspektrum des Donators (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO), gemessen als Feststoff bei Anregung von 325 nm; UV/Vis-Spektrum als Extinktionskoeffizient des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin, gemessen in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch.

Dabei wurden analog  $R_{01}$  mit einem Orientierungsfaktor von  $K_1 = 0.667$  und  $R_{02}$  mit einem Orientierungsfaktor von  $K_2 = 0.475$  berechnet. Aufgrund des größeren Überlappungsintegrals für dieses Donator/Akzeptor-Paar ( $2.75 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ) im Vergleich zu dem Überlappungsintegral für Biphenyl-PMO/Aminoacridon ( $6.49 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ) wurden hier größere Werte für  $R_{01}$  und  $R_{02}$  erhalten (Tabelle 16).

Je größer der Förster-Abstand im Vergleich mit dem Porendurchmesser des Wirt-PMOs ist, desto effizientere Wechselwirkung des Akzeptor-Moleküls mit möglichst vielen Vermittler-Molekülen in der Pore ermöglicht wird (Abbildung 92). Der Mittelwert der in der Tabelle aufgeführten Werte für den Förster-Abstand (etwa  $38 \text{ \AA}$ ) ist etwas größer als der

Porendurchmesser des extrahierten PMOs (35 Å). Das ist eine gute Voraussetzung für eine effiziente Energieübertragung zwischen dem Vermittler- und Akzeptor-Farbstoff innerhalb der Poren.



**Abbildung 92:** Schematische Darstellung einer effizienten Wechselwirkung (grüner Pfeil) zwischen Akzeptor-Molekülen (rote Kreise) und Vermittler-Molekülen (grüne Kreise) bei einer gleichen Lage in der Pore mit einem gleichen Durchmesser  $D$  (blauer Pfeil) und Donator-Molekülen (blaue Kreise) in der Porenwand, wenn der Förster-Abstand  $R_0$  (roter Pfeil) zwischen dem Akzeptor und Vermittler kleiner als der Porendurchmesser (links) und gleich dem Porendurchmesser (rechts) ist.

**Tabelle 16:** Die Förster-Abstände des Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO)  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

| Donator          | Vermittler        | Akzeptor                         | $Q_0^{[a]}$ | $J^{[b]}/$<br>$\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}/$<br>$\text{Å}$ | $R_{02}/$<br>$\text{Å}$ |
|------------------|-------------------|----------------------------------|-------------|---|-------|-------|-------------------------|-------------------------|
| Biphenyl-<br>PMO | Amino-<br>acridon | Dibenzo-<br>thiacarbo-<br>cyanin | 0.136       | $2.75 \times 10^{-13}$                    | 0.667 | 0.475 | 38.6                    | 36.5                    |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 500 und 575 nm.

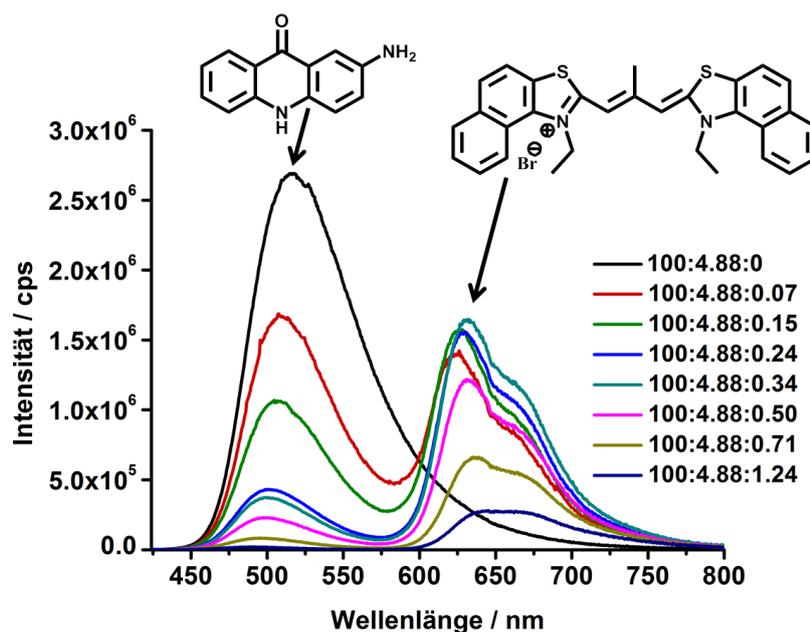
Um den Energietransfer von den Biphenyl-Brücken auf Dibenzothiacarbocyanin, vermittelt durch Aminoacridon, zu zeigen, wurden die Emissionsspektren der mit einer konstanten Menge an Aminoacridon und verschiedenen Mengen an Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben aufgenommen und analysiert. Die Anregung der Emission erfolgte zunächst im Bereich der Absorption von Aminoacridon (bei 414 nm), um den Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin zu untersuchen. Die Anregung erfolgte nicht bei 425 nm (das Maximum der Absorption von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O) sondern bei

414 nm, weil das Maximum der Absorption von Aminoacridon im Biphenyl-PMO-Material bei 414 nm liegt. Danach wurde Zwei-Schritte-Energietransfer von Biphenyl-Einheiten auf Dibenzothiacarbocyanin über Aminoacridon untersucht, wobei die Anregung der Emission im Bereich der Absorption von Biphenyl-PMO (bei 325 nm) erfolgte.

Die Emissionsspektren von beladenen Biphenyl-PMO-Proben, die im Bereich der Absorption von Aminoacridon angeregt wurden (414 nm), zeigen eine Abnahme der Emissionsintensität von Aminoacridon mit steigender Menge des Akzeptor-Farbstoffes, was auf einen effektiven Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin hindeutet (Abbildung 93). Die Emissionsintensität des Akzeptor-Farbstoffes nimmt dabei bis zum Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis von 100:4.88:0.34 zu. Ab dem Verhältnis von 100:4.88:0.50 sinkt diese aufgrund des Konzentration-*Quenchings* und der Entstehung von J-Aggregaten. Die zunehmende Bildung von J-Aggregaten mit steigender Menge des Farbstoffes wird durch die kontinuierliche Zunahme der Emissionsintensität der Aggregat-Bande (bei etwa 675 nm) im Vergleich zu Monomer-Bande (bei etwa 625 nm) bestätigt. Bei der Probe mit dem höchsten Gehalt an Akzeptor (100:4.88:1.24) ist die Emissionsintensität beider Banden gleich.

In den Poren des PMOs findet eine effektivere Energieübertragung von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin als im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (Abbildung 88).

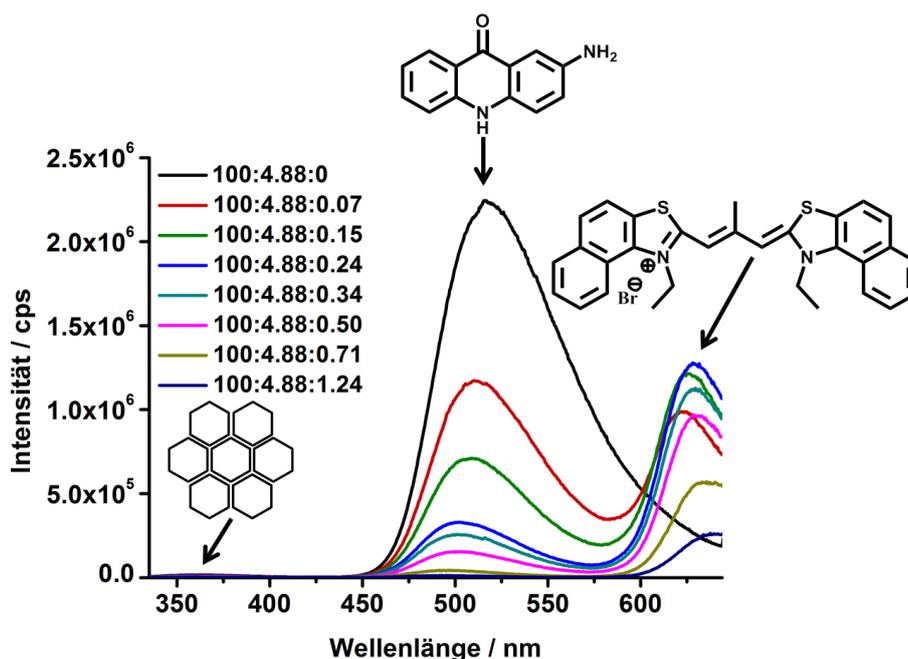
Wie bei dem Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System, wurde auch in diesem System eine kontinuierliche Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Akzeptors mit einer gleichzeitigen Blauverschiebung der Emissionswellenlänge des Donators aufgrund der Entstehung von Aggregaten beobachtet.



**Abbildung 93:** Emissionsspektren von den mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphényl-PMO-Proben, gemessen bei Anregung von 414 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphényl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

Um den Energietransfer vom Biphényl-PMO über Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin zu untersuchen, wurden die Emissionsspektren der beladenen PMO-Proben bei der Anregung im Bereich der Absorption von Biphényl-PMO untersucht (Abbildung 94). So wurde beim Anregen des PMOs bei 325 nm die Emission von Aminoacridon (Maximum bei etwa 525 nm) und die Emission von Dibenzothiacarbocyanin (Maximum bei 624 nm) beobachtet, was auf einen erfolgreichen Energietransfer von Biphényl-Einheiten auf Aminoacridon und weiter auf Dibenzothiacarbocyanin bzw. auch direkt auf Dibenzothiacarbocyanin hindeutet. Die Anregung erfolgte bei 325 nm, damit die Emission von Dibenzothiacarbocyanin bis 640 nm detektiert werden kann. Mit der steigender Menge von Dibenzothiacarbocyanin wurde dabei die Zunahme der Energietransfereffizienz durch die Abnahme der Emissionsintensität von Aminoacridon detektiert.

In den Emissionsspektren, die im Absorptionsbereich des PMOs (bei 325 nm) angeregt wurden, wurden auch in diesem System die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge des Donators mit einer gleichzeitigen Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Akzeptors beobachtet (Abbildung 94). Die Verschiebungen sind in der Tabelle 17 quantitativ dargestellt.



**Abbildung 94:** Emissionsspektren von mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben, gemessen bei Anregung von 325 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

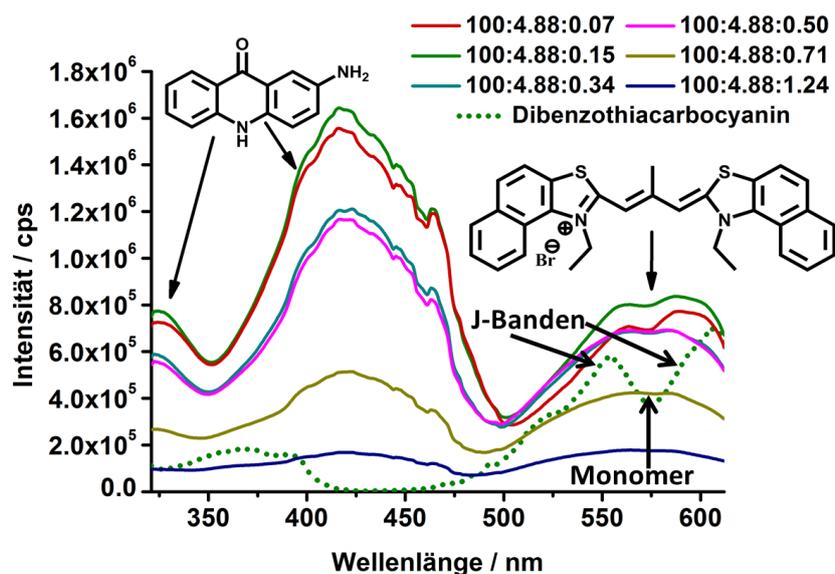
**Tabelle 17:** Verschiebung der Emission (angeregt bei 325 nm) des Vermittlers (Aminoacridon) und des Akzeptors (Dibenzothiacarbocyanin) in den beladenen Biphenyl PMO-Proben.

| molares Verhältnis Aminoacridon/<br>Dibenzothiacarbocyanin | Maxima der Emission<br>des Vermittlers/ nm | Maxima der Emission<br>des Akzeptors/ nm |
|--|--|--|
| 4.88:0   | 518  | -  |
| 4.88:0.07  | 512  | 622                                      |
| 4.88:0.15  | 508  | 625                                      |
| 4.88:0.24  | 502  | 630                                      |
| 4.88:0.34  | 502  | 630                                      |
| 4.88:0.50  | 502  | 631                                      |
| 4.88:0.71  | 496  | 634                                      |
| 4.88:1.24  | 492  | 639                                      |

Die Darstellung der Emissionsmaxima zeigt, dass die Emission des Donators um insgesamt 26 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben wird. Die Emission des Akzeptors wird um insgesamt 17 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Der Grund dafür ist, wie oben

erwähnt, die Entstehung von Dibenzothiacarbocyanin-Aggregaten. Die Größe der Blau- und der Rotverschiebung liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei den Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Proben in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch. Da die Verschiebung der Emissionswellenlänge der Farbstoffe sowohl in den Poren von PMO-Materialien als auch in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch in die gleiche Richtung und um den gleichen Betrag beobachtet wird, entstehen wahrscheinlich in beiden Fällen Aggregate mit einer ähnlichen Anordnung der Moleküle und einer ähnlichen Größe. Da diese Aggregate in unterschiedlicher Umgebung vorliegen, wurden die Emissionsmaxima der Farbstoffe in den Poren und in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch jeweils im verschiedenen Wellenlängenbereich detektiert.

Zusätzlich wurde eine Veränderung der Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin (bei 622 nm) in den beladenen Proben bei der Anregung bei verschiedenen Wellenlängen untersucht (Anregungsspektren in Abbildung 95). Die Anregungsspektren der beladenen Proben zeigen außer der Anregung von Dibenzothiacarbocyanin (im Bereich zwischen 500 und 640 nm) auch eine zusätzliche Anregungsbande mit einem Maximum bei 425 nm, die der Absorption von Aminoacridon entspricht und sogar intensiver ist als die eigene Anregungsbande von Dibenzothiacarbocyanin (Abbildung 95). Das bestätigt einen effizienten Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin. Die Anwesenheit der Anregungsbande von Biphenyl-PMO mit einem Maximum bei 310 nm konnte aufgrund einer instrumentellen Begrenzung nicht überprüft werden, weil beim Aufnehmen von Anregungsspektren nicht nur die Emission der gegebenen Wellenlänge sondern auch der Anregungsstrahl mit der Wellenlänge, die der Hälfte der zu detektierenden Wellenlänge entspricht, beobachtet wird. Da für das gegebene System die Emission bei 622 nm detektiert wurde, konnten die Spektren erst ab 321 nm gemessen werden.



**Abbildung 95:** Anregungsspektren von den mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (durchgezogene Linien) und Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (gestrichelte Linie; die gleiche Farbe der Linie entspricht der gleichen Konzentration des Farbstoffes:  $5.72 \times 10^{-6}$  mol/l). Die untersuchte Emission lag bei der Wellenlänge von 622 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an. Die Kurven wurden geglättet.

Beim Vergleich der Anregungsintensität der Dibenzothiacarbocyanin-Banden (im Bereich zwischen 500 und 640 nm) der beladenen Proben ist zu sehen, dass diese mit steigender Menge an Dibenzothiacarbocyanin abnimmt, was wahrscheinlich auf ein Konzentrations-*Quenching* und/oder auf die Entstehung immer größerer J-Aggregate zurückzuführen ist.

Das Anregungsspektrum von Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch zeigt eine Anregungsbande mit einem Maximum bei der Wellenlänge von 555 nm, die blauverschoben zur Monomeren-Bande (Maximum bei Wellenlänge von 586 nm, Abbildung 87) vorliegt, sowie eine Anregungsbande mit einem Maximum bei der Wellenlänge von 610 nm, die rotverschoben zur Monomeren-Bande vorliegt. Die Anwesenheit einer blau- und einer rotverschobenen Bande in Bezug auf die Monomeren-Bande ist eine charakteristische Eigenschaft der zueinander geneigten J-Aggregate, die gemäß dem Anregungsspektrum in dem Dibenzothiacarbocyanin/OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch entstehen.

Die zwei beladenen PMO-Proben mit dem kleinsten Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin zeigen ebenfalls zwei nicht so deutlich voneinander getrennte Anregungsbanden wie im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch. Diese liegen blau- (mit einem Maximum bei Wellenlänge von 560 nm)

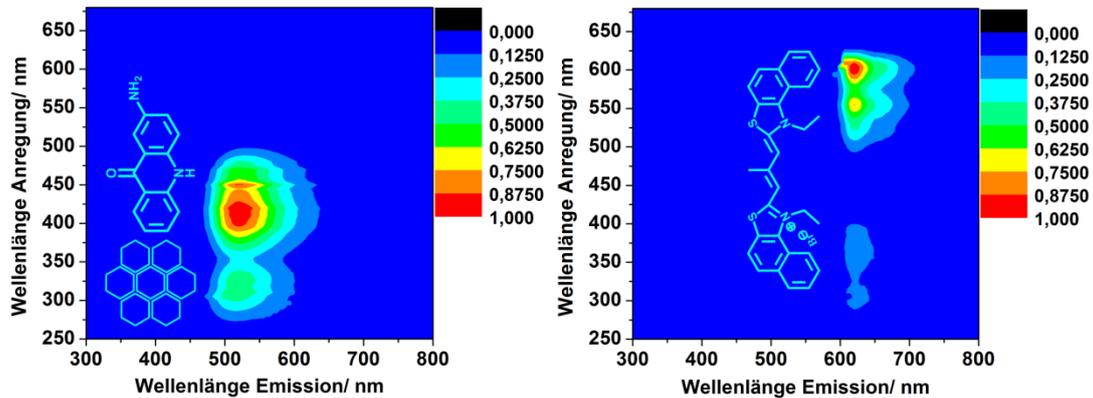
und rotverschoben (mit einem Maximum bei Wellenlänge von 591 nm) im Vergleich zu Monomeren-Bande. Das bedeutet, dass auch in den beladenen PMO-Proben zueinander geneigte J-Aggregate entstehen. Die Banden der zueinander geneigten J-Aggregate werden mit steigender Menge an Dibenzothiacarbocyanin undeutlicher und ihre Intensität nimmt ab. Das bedeutet, dass mit steigendem Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin in den Poren wahrscheinlich aus emittierenden J-Aggregaten nichtemittierende H-Aggregate entstehen. Die mit steigender Konzentration des Farbstoffes schrittweise Umwandlung von J- zu H-Aggregaten wurde schon früher bei Rhodamin-Farbstoffen in Silica-Materialien beobachtet.<sup>[68]</sup>

Des Weiteren wurden 2D-Fluoreszenz-Spektren von den mit beiden Farbstoffen beladenen PMO-Proben (Abbildung 97 und Abbildung 98) mit 2D-Fluoreszenz-Spektren von dem nur mit Aminoacridon beladenen PMO-Material, sowie mit Spektren von Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (Abbildung 96) verglichen.

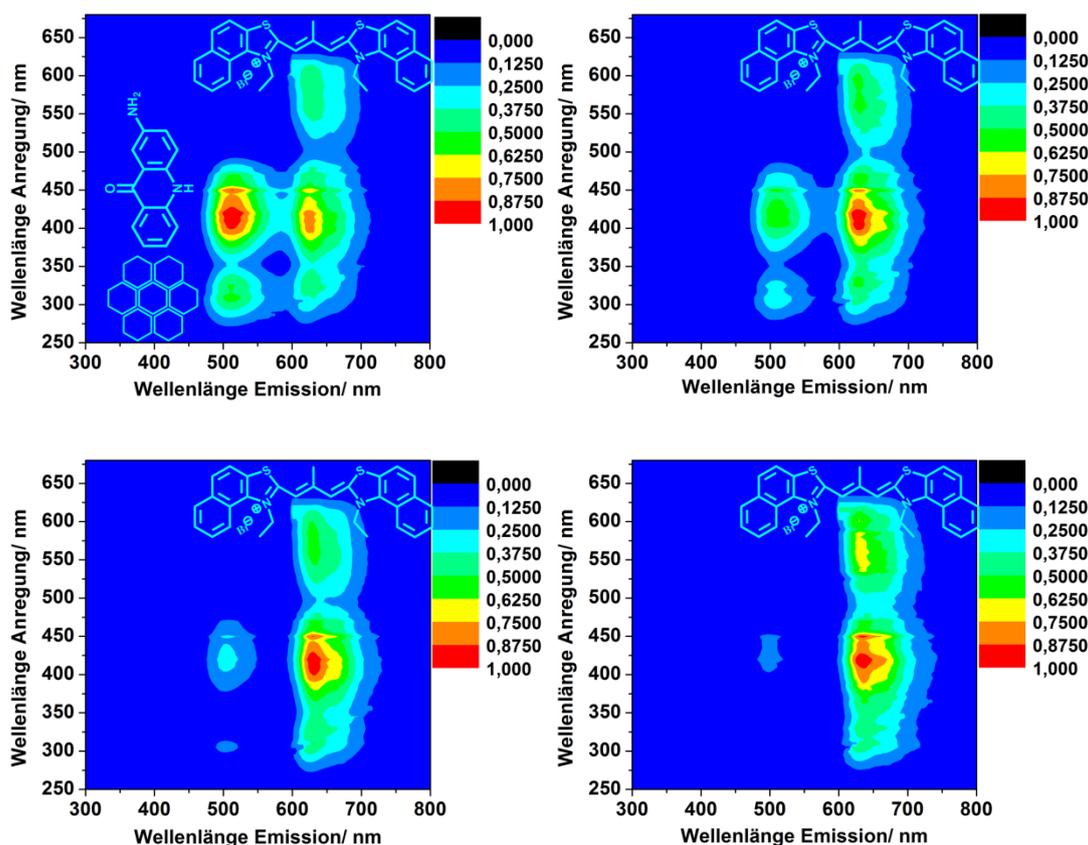
Wie den 2D-Fluoreszenzspektren zu entnehmen ist, liegt der Anregungsbereich des mit Aminoacridon beladenen PMO-Materials im Bereich zwischen 275 und 500 nm, wobei im Wellenlängenbereich von 275 bis 300 nm nur Biphenyl-PMO, im Wellenlängenbereich von 300 bis 350 nm Biphenyl-PMO und Aminoacridon und im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm nur Aminoacridon absorbiert. Der Akzeptor-Farbstoff Dibenzothiacarbocyanin weist im Bereich zwischen 275 und 400 nm zwei Anregungsbanden mit einer niedrigen Intensität auf. Im Bereich zwischen 400 und 500 nm zeigt Dibenzothiacarbocyanin eine „Anregungs-Lücke“.

Wie die Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren der mit beiden Farbstoffen beladenen PMO-Proben zeigt, wird die Anregung der Emission von Dibenzothiacarbocyanin im Bereich von 275 bis 350 nm verstärkt, was auf den Energietransfer vom Biphenyl-PMO auf Dibenzothiacarbocyanin, vermittelt durch Aminoacridon, hinweist. Eine neue Anregungsbande im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm weist auf den direkten Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin hin. Wie die 2D-Fluoreszenzspektren zeigen, ist die Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin beim Anregen im Bereich der Absorption von Aminoacridon sogar intensiver als beim Anregen im eigenen Absorptionsbereich, was auch auf einen Resonanzenergietransfer hindeutet.

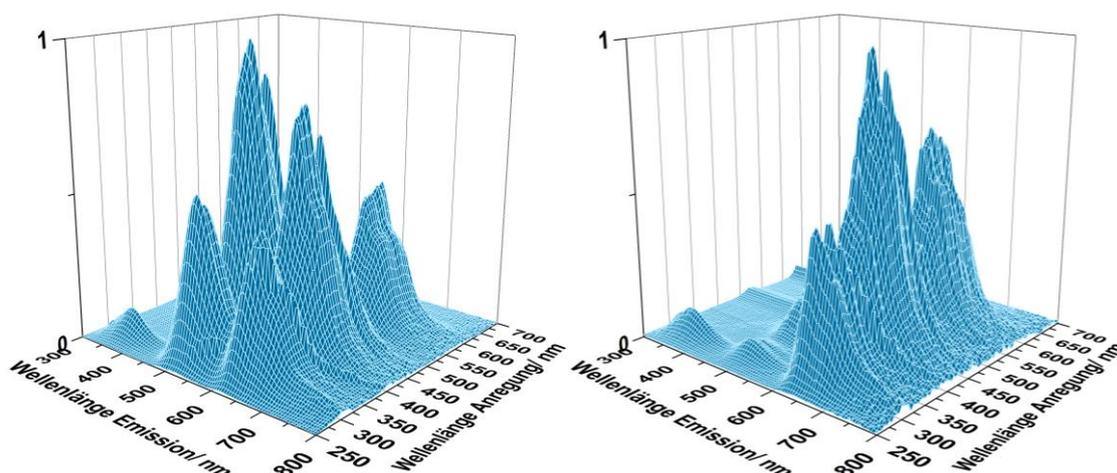
Sowohl die 1D-Emissionsspektren der beladenen PMO-Proben als auch die 2D-Fluoreszenzspektren von Dibenzothiacarbocyanin im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (Abbildung 96) und von beladenen Proben (Abbildung 97) zeigen neben einer Monomer-Emissionsbande mit einem Maximum bei etwa 625 nm eine Emissionsbande von J-Aggregaten des Farbstoffes bei der Wellenlänge von 655 nm.



**Abbildung 96:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren des mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMOs (links, Verhältnis 100:4.88) und von Dibenzothiacarbocyanin ( $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 97:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben. Die molaren Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnisse betragen: 100:4.88:0.07 (oben links), 100:4.88:0.15 (oben rechts), 100:4.88:0.34 (unten links), 100:4.88:0.71 (unten rechts).



**Abbildung 98:** 3D-Darstellungen der normierten Fluoreszenzspektren der mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit einem molaren Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis von 100:4.88:0.07 (links) bzw. 100:4.88:0.71 (rechts).

Um den Anregungsenergietransfer in diesem Drei-Chromophor-System quantitativ zu beschreiben, wurde die Energietransfereffizienz von Aminoacridon auf

Dibenzothiacarbocyanin und die vom Biphenyl-PMO über Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin bestimmt. Die Energietransfereffizienz  $E_{23}$  (2 steht für Chromophor 2 und 3 für Chromophor 3) zwischen Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin wurde aus der relativen Emissionsintensität des Donators berechnet, wobei die Emission bei der Absorptionswellenlänge von Aminoacridon (414 nm) angeregt wurde. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung (15) wie für die Berechnung von  $E_{12}$  für Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System:

$$E = 1 - \left( \frac{F_{DA}}{F_D} \right)$$

wobei  $F_D$  die Emissionsintensität von Aminoacridon im nur mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO ist.  $F_{DA}$  ist die Emissionsintensität von Aminoacridon im mit Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 18 aufgeführt. Die maximale Energietransfereffizienz vor Auftreten eines *Quenchings* der Emission des Akzeptors beträgt 86.8 % (bei dem Verhältnis 100:4.88:0.34).

Die mittleren Abstände zwischen Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin  $r_1$  und  $r_2$  wurden, analog zum Vorgehen beim Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System, aus der Energietransfereffizienz  $E_{23}$  und den Förster-Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechnet. Die berechneten mittleren Donator/Akzeptor-Abstände (Tabelle 18) beinhalten ab dem Verhältnis 100:4.88:0.50 einen größeren Fehler, da ab diesem Verhältnis *Quenching* der Fluoreszenz aufgrund der Entstehung von Aggregaten auftritt. Der mittlere Donator/Akzeptor-Abstand  $r_2$  bei der niedrigsten Konzentration von Dibenzothiacarbocyanin liegt bei etwa 37 Å und ist damit etwas größer als Porendurchmesser des PMOs (35 Å). Das bedeutet, dass bei dieser Konzentration die Farbstoff-Moleküle entlang der Poren vorliegen.

**Tabelle 18:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{23}$  zwischen dem Donator Aminoacridon und dem Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin und die daraus berechneten mittlere Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ , sowie die berechnete Energietransfereffizienz  $E_{123}$  von Biphenyl-PMO über Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin.

| molares Verhältnis                                   |             |              |                |                |
|--|-------------|--------------|----------------|----------------|
| Biphenyl-PMO/Aminoacridon/<br>Dibenzothiacarbocyanin | $E_{23}/\%$ | $E_{123}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
| 100:4.88:0.07  | 39.5        | 37.4         | 39.1           | 36.9           |
| 100:4.88:0.15  | 61.4        | 58.1         | 33.9           | 32.0           |
| 100:4.88:0.24  | 84.4        | 79.9         | 28.7           | 27.2           |
| 100:4.88:0.34  | 86.8        | 82.1         | 27.4           | 25.9           |
| 100:4.88:0.50  | 91.8        | 86.8         | 24.9           | 23.6           |
| 100:4.88:0.71  | 97.0        | 91.8         | 19.9           | 18.9           |
| 100:4.88:1.24  | 99.3        | 93.9         | 16.1           | 15.3           |

Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs vom Biphenyl-PMO über Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin wird nach der Gleichung 22 berechnet:

$$E_{123} = E_{12} * E_{23}$$

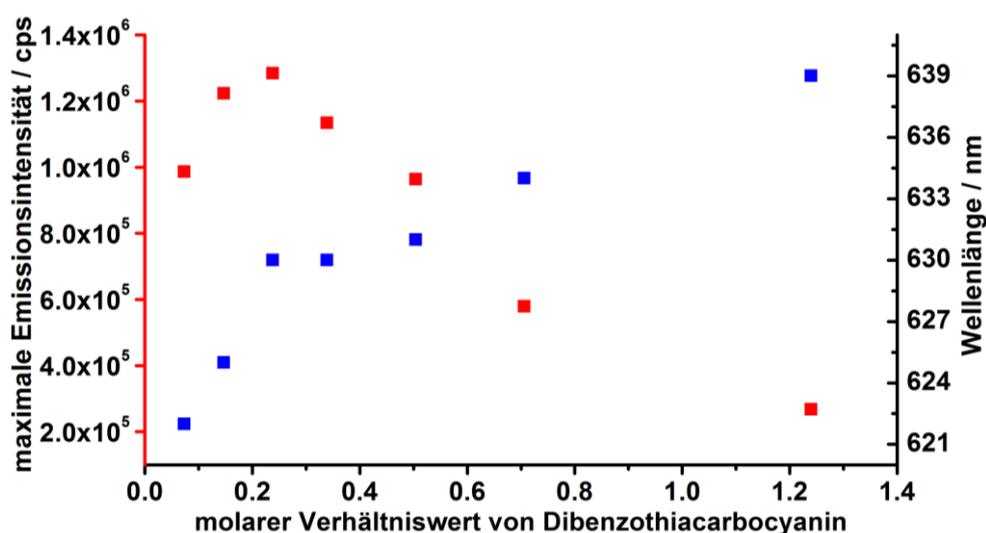
wobei  $E_{12}$  die Energietransfereffizienz vom Donator Biphenyl-PMO auf den Akzeptor Aminoacridon der nur mit Aminoacridon beladenen Probe mit dem Biphenyl/Aminoacridon-Verhältnis von 100:4.88 ist. Die Energietransfereffizienz  $E_{12}$  für Biphenyl/Aminoacridon-Verhältnis 100:4.88 beträgt 94.6 %.

Bei dem Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis 100:4.88:0.24 beträgt die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs 79.9 %, wobei bei dem gleichen Dibenzothiacarbocyanin-Gehalt die Energietransfereffizienz  $E_{13}$  von Biphenyl-Einheiten auf Dibenzothiacarbocyanin (im System ohne Aminoacridon) 35.6 % beträgt. Durch den Beitrag von  $E_{13}$  steigt die totale Energietransfereffizienz im System, die durch die Addition von  $E_{123}$  und  $E_{13}$  erhalten wird, und beträgt 115.5 %. Der Wert ist höher als 100 %, weil zur Darstellung des Drei-Chromophor-Systems und des Systems ohne Aminoacridon PMO-Materialien aus verschiedenen Autoklaven eingesetzt wurden, wobei eine Differenz in der Emissionsintensität bei den nicht beladenen PMO-Materialien festgestellt wurde.

Die oben berechnete Energietransfereffizienz zwischen dem Donator Aminoacridon und dem Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin  $E_{23}$  und die daraus erhaltene Werte für die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs sind in der Tabelle 18 aufgeführt.

Bei einem Drei-Chromophor-System, bei welchem alle drei Chromophore nicht auf einer Linie fixiert vorliegen, kann aus der Energietransfereffizienz des Zwei-Schritt-FRETs  $E_{123}$  nicht der Abstand zwischen Chromophor 1 und Chromophor 3 berechnet werden.<sup>[48]</sup> Deshalb wurden für das System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin keine Abstände zwischen den Biphenyl-Einheiten und den Dibenzothiacarbocyanin-Molekülen bestimmt.

Die Emissionsspektren der beladenen Proben wurden wiederholt analysiert, um zu sehen, ob die Anregungsenergie des Donators als Emission des Akzeptors freigesetzt wird. Dazu wurde eine Auftragung der maximalen Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin in den beladenen PMO-Proben (angeregt im Absorptionsbereich des PMOs bei 325 nm) angefertigt (Abbildung 99).



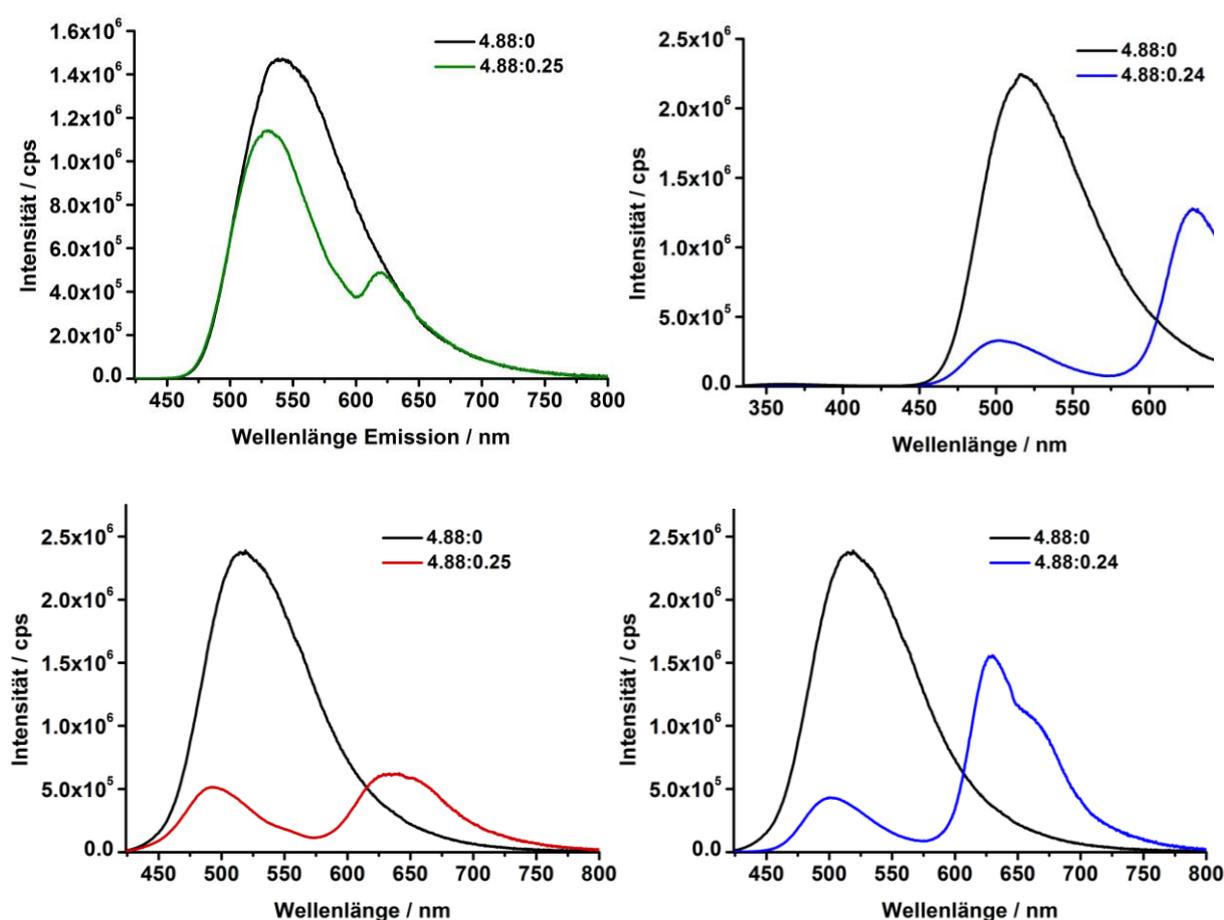
**Abbildung 99:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Wellenlängen des Maximums der Emissionsbande (blau) von Dibenzothiacarbocyanin in den mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit verschiedenem Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin; Emission angeregt bei 325 nm. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 94 dargestellt.

In dem Bereich des Dibenzothiacarbocyanin-Verhältniswertes zwischen 0.07 und 0.24 erfolgt eine steile Zunahme der Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin. Das bedeutet, dass in diesem Bereich die Anregungsenergie von den Biphenyl-Brücken über das

Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin effizient übertragen und in Form der Emission von Dibenzothiacarbocyanin freigesetzt wird. Beim weiteren Erhöhen des Gewichtsanteils an Dibenzothiacarbocyanin sinkt seine Emissionsintensität relativ steil. Die Anregungsenergie des Donators wird hier in anderer Form (z.B. Wärme) frei, weil (wie bereits bei der Beschreibung der Anregungsspektren dieser Proben diskutiert wurde) mit steigendem Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin in den Poren aus emittierenden J-Aggregaten wahrscheinlich nichtemittierende H-Aggregate entstehen.

Des Weiteren wurde der Energietransfer zwischen dem Vermittler-Farbstoff Aminoacridon und dem Akzeptor-Farbstoff Dibenzothiacarbocyanin in einem Wirt-Material untersucht, das Poren einer vergleichbaren mit dem Biphenyl-PMO Größe aber keine absorbierende Chromophor-Gruppen in der Porenwand besitzt. Dazu wurde MCM-41-Silica-Material ausgewählt und wie das Biphenyl-PMO mit beiden Farbstoffen beladen. Anschließend wurde der Energietransfer von Aminoacridon auf Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O mit dem Transfer verglichen, der stattfindet, wenn sich dieses Farbstoffgemisch (bei vergleichbarem molarem Verhältnis) stattdessen in den Poren von MCM-41-Silica-Material bzw. Biphenyl-PMO-Proben befindet. Die Emission wurde im Bereich der Absorption von Aminoacridon (bei 414 nm) angeregt. Die aus der Abnahme der Emission des Donators (bei etwa 520 nm) bestimmte Energietransfereffizienz in den beladenen MCM-41-Proben beträgt 79 % und die in den Biphenyl-PMO-Proben mit einem ähnlichen Donator-/Akzeptor-Farbstoff-Verhältnis beträgt 84 % (Abbildung 100). Wie aus der nur leichten Abnahme der Emissionsintensität des Donators zu sehen ist, erfolgt die Energieübertragung in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch nicht so effektiv wie in den Poren der beladenen Wirtssysteme. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich bei der Einlagerung der Farbstoffe in die Poren die Abstände zwischen Donator- und Akzeptor-Farbstoffmolekülen verringern und auch eine bessere Isolierung von *Quencher*-Molekülen wie Wasser und Sauerstoff erfolgt. Die effizientere Energieübertragung in den beladenen Biphenyl-PMO-Proben im Vergleich zu der in den beladenen MCM-41-Proben ist wahrscheinlich einerseits auf den Beitrag der Energieübertragung von den Biphenyl-Brücken (siehe auch das im Bereich der Absorption des Biphenyl-PMOs (bei 325 nm) angeregte Emissionsspektrum, Abbildung 100, rechts oben) und andererseits auf hydrophobe Poren-Wände von Biphenyl-PMO zurückzuführen. Die beladenen PMO-Proben enthalten weniger resthaftendes Wasser als MCM-41-Proben, was durch TG/DTA-Untersuchungen an diesen Proben gezeigt werden konnte. Die Emission

des Akzeptors ist in den Poren vom Biphenyl-PMO am intensivsten. Dies ist ebenfalls auf die höhere Energietransfereffizienz im beladenen PMO und auf die geringere Menge an Wasser zurückzuführen. Im MCM-41 wurde außerdem eine stärkere Entstehung von Dibenzothiacarbocyanin-Aggregaten beobachtet, wobei die Emissionsbande der J-Aggregate des Farbstoffes (Maximum bei etwa 675 nm) und die Monomer-Bande (Maximum bei etwa 625 nm) gleiche Intensität aufweisen. Im Biphenyl-PMO beträgt die Emissionsintensität der J-Aggregat-Bande nur etwa zwei Drittel der Intensität der Monomer-Bande. Der effizientere Energietransfer und die intensivere Emission des Akzeptors in den Poren des PMOs sind folglich auch auf niedrigeren Aggregaten-Gehalt zurückzuführen.



**Abbildung 100:** Emission von Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (oben, entspricht dem Spektrum in Abbildung 88); Emission von mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin beladenen MCM-41- (links unten) sowie Biphenyl-PMO-Proben (rechts unten) mit den jeweils in der Legende dargestellten molaren Verhältnissen; gemessen bei Anregung von 414 nm. Emission von einer mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Probe (rechts oben), die bei einer Anregung von 325 nm gemessen wurde.

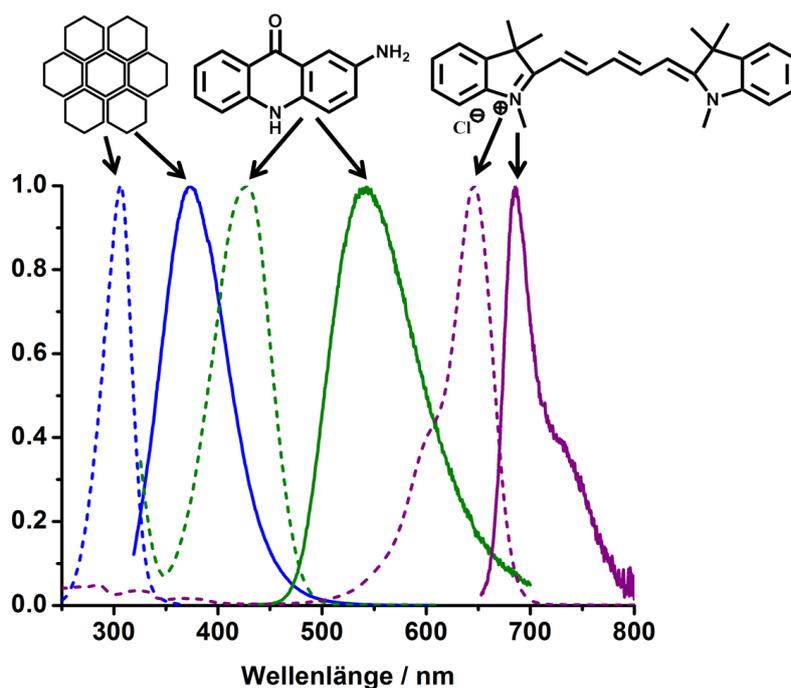
Wie die Emissionsspektren zeigen, liegen die Maxima der Emission von Aminoacridon bei einem vergleichbaren Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis bei der PMO-Probe

bei 500 nm und beim MCM-41-Material bei 490 nm (Abbildung 100). Dies ist möglicherweise auf die polarere Umgebung im MCM-41-Material zurückzuführen.

#### **4.3.3 Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Aminoacridon (1) und Indodicarbocyanin (4) als Akzeptoren**

Durch Einfügen unterschiedlichen Akzeptor-Farbstoffen kann die Emissionswellenlänge von beladenen PMO-Materialien eingestellt werden. Deshalb wurde der Biphenyl-verbrückte PMO-Material mit Vermittler-Farbstoff Aminoacridon und einem weiteren Akzeptor-Farbstoff (Indodicarbocyanin) beladen, welcher im anderen Wellenlängenbereich als Akzeptor-Farbstoff Dibenzothiacarbocyanin emittiert.

Indodicarbocyanin wurde als Akzeptor für Aminoacridon aufgrund der guten Überlappung seiner Absorptionsbande mit der Emissionsbande von Aminoacridon eingesetzt (Abbildung 101). Die Emission des Akzeptors mit einem Maximum bei 685 nm (Tabelle 19) ist im Vergleich zu Dibenzothiacarbocyanin um 60 nm weiter rotverschoben. Außer der starken Absorptionsbande mit einem Maximum bei 646 nm weist Indodicarbocyanin noch drei sehr schwache Absorptionsbanden im Bereich von 250 bis 400 nm auf. Deshalb besteht zusätzlich eine schwache Überlappung zwischen einer Absorptionsbande von Indodicarbocyanin im Bereich zwischen 350 und 400 nm und der Emissionsbande von Biphenyl-PMO, welche auch einen direkten Energietransfer vom Biphenyl-PMO zum Dibenzothiacarbocyanin ermöglicht.



**Abbildung 101:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphényl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von Aminoacridon (grün,  $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l, Anregung der Emission bei 420 nm) und Indodicarbocyanin (violett,  $4.30 \times 10^{-6}$  mol/l, Anregung der Emission bei 648 nm) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

Im Emissionsspektrum von Indodicarbocyanin wurde eine Schulter bei etwa 730 nm und im UV/Vis-Spektrum des Farbstoffes eine Schulter bei etwa 575 nm beobachtet, die der Emission bzw. der Absorption der J-Aggregate entspricht.

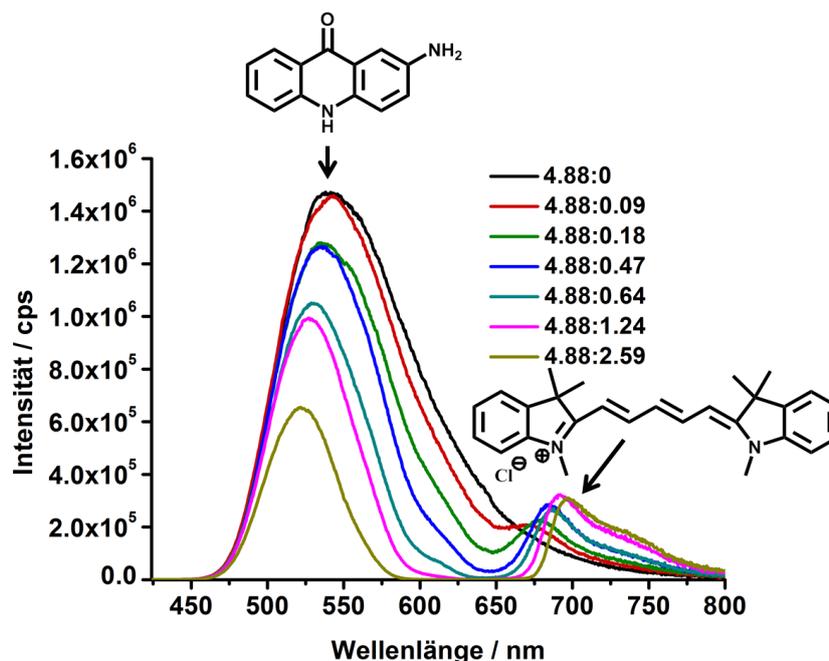
**Tabelle 19:** Maxima der Anregungs- bzw. Absorptionsbanden und der Emissionsbanden des Donators (Biphényl-PMO), des Vermittlers (Aminoacridon) und des Akzeptors (Indodicarbocyanin).

|                   | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| Biphényl-PMO      | 309                        | 374                      |
| Aminoacridon      | 425                        | 542                      |
| Indodicarbocyanin | 646                        | 685                      |

#### 4.3.3.1 Aminoacridon (1)/Indodicarbocyanin (4)-System

Zunächst wurde ein Aminoacridon/Indodicarbocyanin-System in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch untersucht. Der Anregungsenergietransfer von Aminoacridon auf Indodicarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O wurde durch den Vergleich der Emissionsspektren von den Gemischen der beiden Farbstoffe untersucht. Die Anregung erfolgte im Bereich der Absorption von Aminoacridon

(Abbildung 102). Eine Abnahme der Emissionsintensität des Donators mit steigender Menge an Akzeptor wird durch die Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors Indodicarbocyanin im Bereich zwischen 650 und 800 nm begleitet, was auf den Energietransfer von Aminoacridon auf Indodicarbocyanin hindeutet. Ab einem Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnis von 4.88:2.59 nimmt die Emissionsintensität des Akzeptors ab. Die Emissionsintensität des Akzeptors ist hier im Vergleich mit der des Donators, wie schon beim Aminoacridon/Dibenzothiocarbo-cyanin-System in OTAC/H<sub>2</sub>O, sehr schwach. Mögliche Gründe dafür sind dieselben (z. B. die Entstehung von Aggregaten). Auf die Entstehung von Indodicarbocyanin-J-Aggregaten deuten auch die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors und die Blauverschiebung der Emission des Donators.



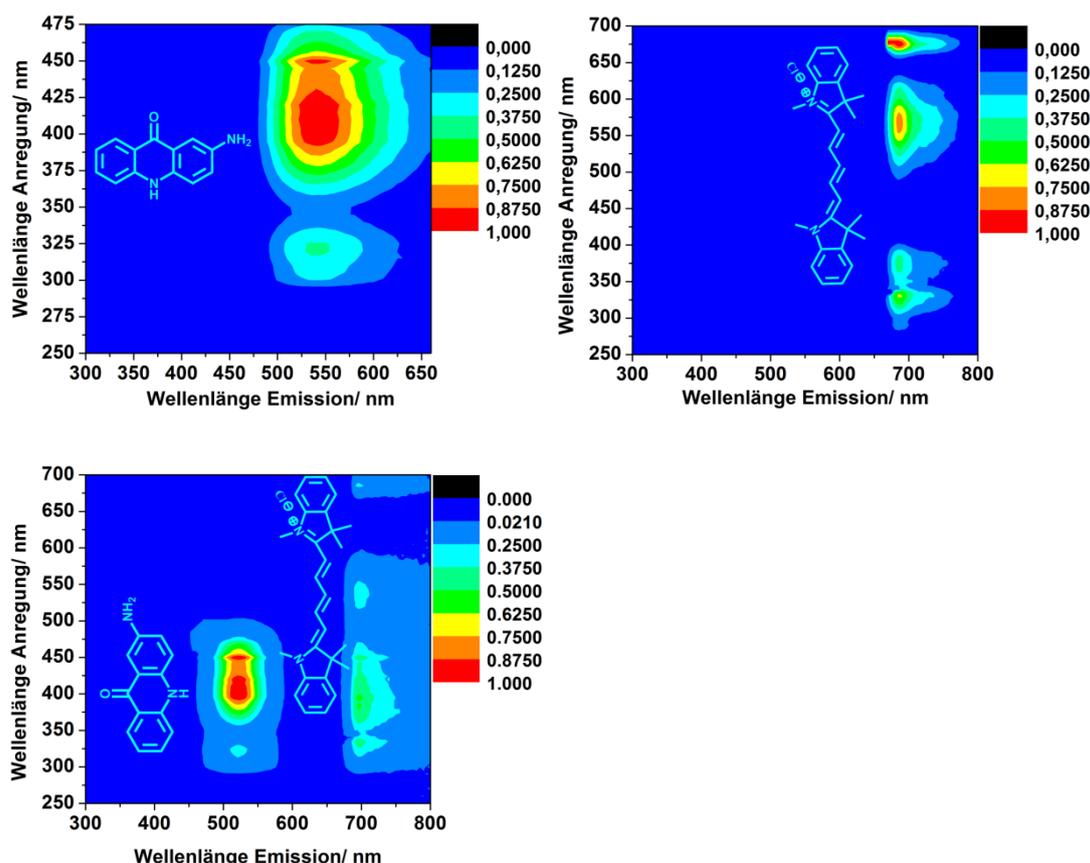
**Abbildung 102:** Emissionsspektren von Aminoacridon ( $1.90 \times 10^{-4}$  mol/l) und Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Proben in OTAC/H<sub>2</sub>O bei den jeweils angegebenen molaren Verhältnissen, gemessen bei Anregung von 414 nm.

Die tabellarische Zusammenfassung der Emissionsmaxima des Donators und des Akzeptors der Proben (Tabelle 20) zeigt, dass aufgrund der Entstehung der Aggregate des Akzeptors die Emission des Donators insgesamt um 18 nm blauverschoben und die des Akzeptors um 22 nm rotverschoben wird. Die Emissionsintensität von Aminoacridon in der Probe mit einem Verhältnis von 4.88:0 bei der Wellenlänge von 539 nm ist nur gering stärker als die bei der Wellenlänge von 543 nm.

**Tabelle 20:** Zusammenfassung der Verschiebung der Emission (angeregt bei 414 nm) des Donators und des Akzeptors im Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Gemisch in OTAC/H<sub>2</sub>O.

| molares Verhältnis<br>Aminoacridon/Indo-<br>dicarbocyanin | Maxima der Emission des<br>Donators/ nm | Maxima der Emission des<br>Akzeptors/ nm |
|---|---|--|
| 4.88:0  | 539                                     | -  |
| 4.88:0.09   | 543                                     | 675                                      |
| 4.88:0.18   | 538                                     | 680                                      |
| 4.88:0.47   | 536                                     | 684                                      |
| 4.88:0.64   | 530                                     | 687                                      |
| 4.88:1.24   | 527                                     | 691                                      |
| 4.88:2.59   | 521                                     | 697                                      |

Eine Bestätigung für den Energietransfer von Aminoacridon auf Indodicarbocyanin lieferten die 2D-Fluoreszenzspektren der einzelnen Farbstoffe sowie das des Gemisches der beiden in OTAC/H<sub>2</sub>O (Abbildung 103). Für die Emission von Indodicarbocyanin bei etwa 700 nm wurde dabei im Gemisch ein neuer Anregungsbereich zwischen 400 und 475 nm beobachtet, welcher der Absorption von Aminoacridon entspricht (Abbildung 103, unten). Die Emissionsintensität bei der Anregung im Bereich zwischen 350 und 400 nm hat ebenfalls durch den Beitrag von Aminoacridon zugenommen. Die Emission des Akzeptors, die im Bereich der Absorption von Aminoacridon angeregt wurde, ist intensiver als jene, welche im Bereich der eigenen Absorption von Indodicarbocyanin angeregt wird. Das belegt einen erfolgreichen Energietransfer.



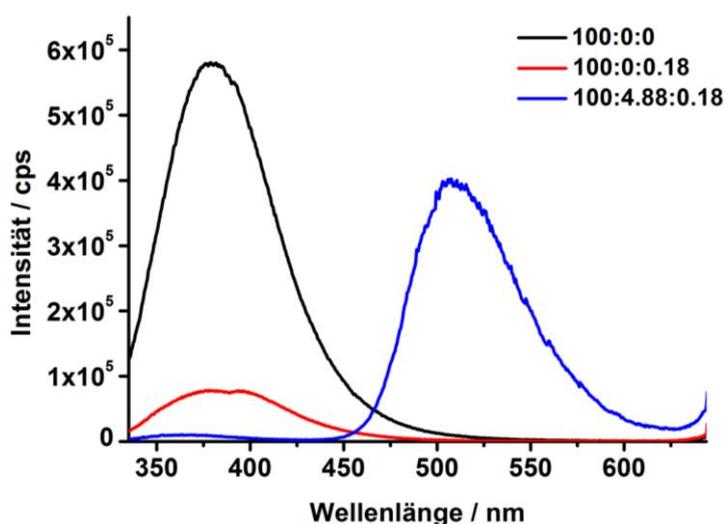
**Abbildung 103:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von Aminoacridon (oben links,  $4.66 \times 10^{-5}$  mol/l), Indodicarbocyanin (oben rechts,  $4.30 \times 10^{-6}$  mol/l) und einer Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Probe (unten) mit einem molaren Verhältnis von 4.88:2.59 in OTAC/H<sub>2</sub>O. Die geschweiften Klammern zeigen die Anregungs- und die Emissionsbanden der jeweiligen Substanzen.

#### 4.3.3.2 Biphenyl-PMO/Indodicarbocyanin (4)-System

Ein Biphenyl-verbrücktes PMO-Material wurde ohne den Vermittler-Farbstoff Aminoacridon mit dem Akzeptor-Farbstoff Indodicarbocyanin beladen (ein Biphenyl-PMO/Indodicarbocyanin-System) und das Emissionsspektrum dieses Systems mit dem des Systems mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin in den Poren des PMOs (ein Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-System) verglichen.

Der Typ des Drei-Chromophor-Systems Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin wurde wie für das vorherige System durch einen Vergleich der Emissionsspektren des reinen Biphenyl-PMOs, des Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin- und des Biphenyl-PMO/Indodicarbocyanin-Systems bestimmt. Die Emissionsspektren wurden wieder von Materialien mit einem ähnlichen Donator/Akzeptor-Verhältnis und bei gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Anregung erfolgte im Bereich der Absorption des Biphenyl-PMOs (325 nm) (Abbildung 104). Die im Vergleich zum nichtbeladenen PMO

(schwarz) schwächere Emissionsintensität vom Biphenyl-PMO (Maximum bei 374 nm) im System Biphenyl-PMO/Indodicarbocyanin (rot) weist auf einen Energietransfer zwischen dem Biphenyl-PMO und dem Indodicarbocyanin hin. Also erfolgt im System ein Ein-Schritt FRET zwischen Biphenyl-PMO und Indodicarbocyanin. Da aber die Emission des PMOs im System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin (blau) viel schwächer ist, deutet das auf ein Zwei-Schritt-FRET hin, von Biphenyl-Einheiten auf Aminoacridon und weiter auf Indodicarbocyanin, wobei die Energietransfereffizienz in Anwesenheit des Vermittler-Farbstoffes (Aminoacridon) höher ist. Also handelt es sich hier auch um einen parallelen Ein- und Zwei-Schritt-FRET. Die Emission von Indodicarbocyanin konnte aufgrund instrumenteller Begrenzungen nicht aufgenommen werden.



**Abbildung 104:** Emissionsspektren (Anregung bei Wellenlänge von 325 nm) von Biphenyl-PMO (schwarz); von mit Indodicarbocyanin (rot) und von mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin (blau) beladenen Biphenyl-PMO-Proben. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

#### 4.3.3.3 Biphenyl-PMO/Aminoacridon (1)/Indodicarbocyanin (4)-System

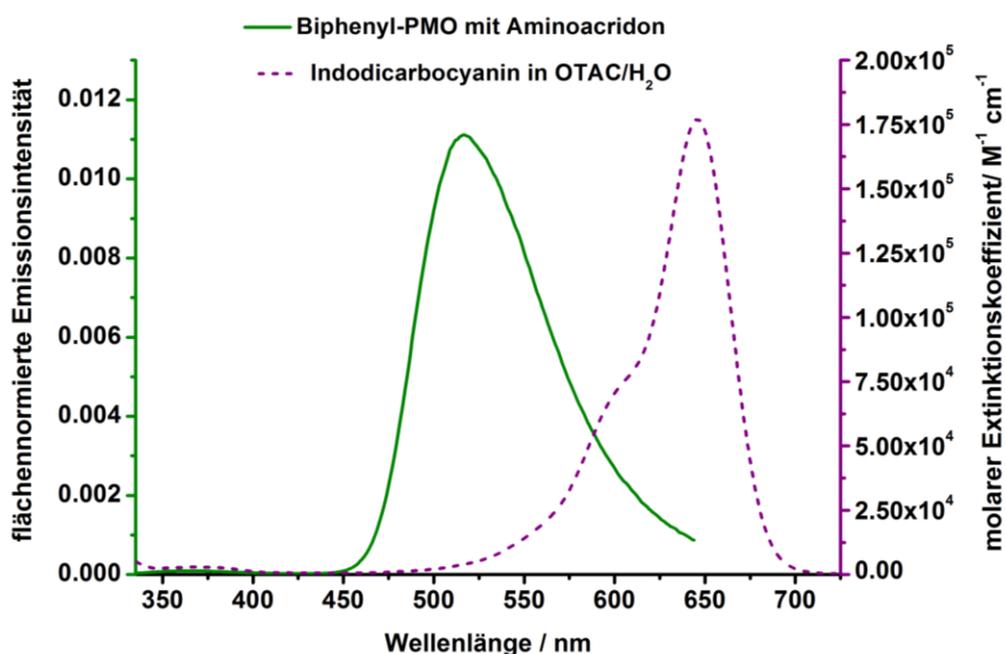
Zur Darstellung des Drei-Chromophor-Systems wurde wie für das System mit Dibenzothiacarbocyanin ein konstantes Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis 100:4.88 eingesetzt, wobei die Menge an Indodicarbocyanin variiert wurde.

Zur Berechnung des Förster-Abstandes für das Aminoacridon/Indodicarbocyanin Donator-Akzeptor-Paar wurde zuerst ein dazu erforderliches spektrales Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  bestimmt. Das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde im Bereich zwischen 500 und 644 nm berechnet, weil Aminoacridon bis 500 nm absorbiert und Indodicarbocyanin ab etwa 644 nm emittiert. Das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde nach der oben für

Biphenyl PMO/Aminoacridon-System beschriebenen Gleichung berechnet, wobei der erhaltene Wert  $2.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$  (Tabelle 21) fast identisch mit dem für das Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System ist.

Das Überlappungsintegral im Bereich von 500 bis 644 nm beträgt 99 % bezogen auf die Überlappung im gesamten gemessenen Emissionsbereich (von 335 bis 644 nm) des Vermittler-Farbstoffes (hier: Aminoacridon).

In Abbildung 105 sind das für die Berechnung eingesetzte flächennormierte Emissionsspektrum des Donators  $F(\lambda)$  (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO mit einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon-Verhältnis von 100:4.88) und das UV/Vis-Spektrum des Akzeptors Indodicarbocyanin als Extinktionskoeffizient  $\varepsilon(\lambda)$  dargestellt.



**Abbildung 105:** Flächennormiertes Emissionsspektrum von dem mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMO (gemessen als Feststoff bei Anregung von 325 nm) und UV/Vis-Spektrum als Extinktionskoeffizient des Akzeptors Indodicarbocyanin (gemessen in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

Der Förster-Abstand  $R_{01}$  und  $R_{02}$  für Aminoacridon und Indodicarbocyanin wurde aus dem erhaltenen Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  berechnet, ganz analog zum Paar Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin. Da das Überlappungsintegral fast so groß, die Quantenausbeute des Donators (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO) aber höher als im Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System war, ergaben sich hier noch höhere Werte für  $R_{01}$  und  $R_{02}$ . Zur Darstellung eines Drei-Chromophor-Systems mit verschiedenem Gehalt

an Akzeptor sowie zur Darstellung der Vergleichsproben für dieses System wurde immer ein PMO-Material eingesetzt, welches in einem Autoklav dargestellt wurde. Das Drei-Chromophor-System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin sowie die Vergleichsproben für dieses System wurden auf der Basis eines Biphenyl-PMOs dargestellt, das in einem anderen Autoklav synthetisiert wurde als das für Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-System und die jeweiligen Vergleichsproben (einschließlich nur mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO). Dadurch, dass trotz gleicher Synthesebedingungen die PMO-Materialien, die in verschiedenen Autoklaven synthetisiert wurden, einen unterschiedlichen Kondensationsgrad aufweisen können, können sich auch die Emissionseigenschaften und folglich die Quantenausbeute der dargestellten Materialien unterscheiden (siehe Diskussion in 1.5.3). Der Unterschied bzgl. der Quantenausbeute des Donators ist hier deshalb höchst wahrscheinlich auf den Unterschied im Kondensationsgrad des PMO-Materials zurückzuführen, welcher z. B. mittels  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie überprüft werden kann.

Der Porendurchmesser des extrahierten Biphenyl-PMOs (35 Å) ist kleiner als der Mittelwert des mit den Orientierungsfaktoren  $K_1$  und  $K_2$  berechneten Förster-Abstandes (39 Å), was eine gute Voraussetzung für eine effiziente Energieübertragung ist.

**Tabelle 21:** Die Förster-Abstände des Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators (mit Aminoacridon beladenes Biphenyl-PMO)  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

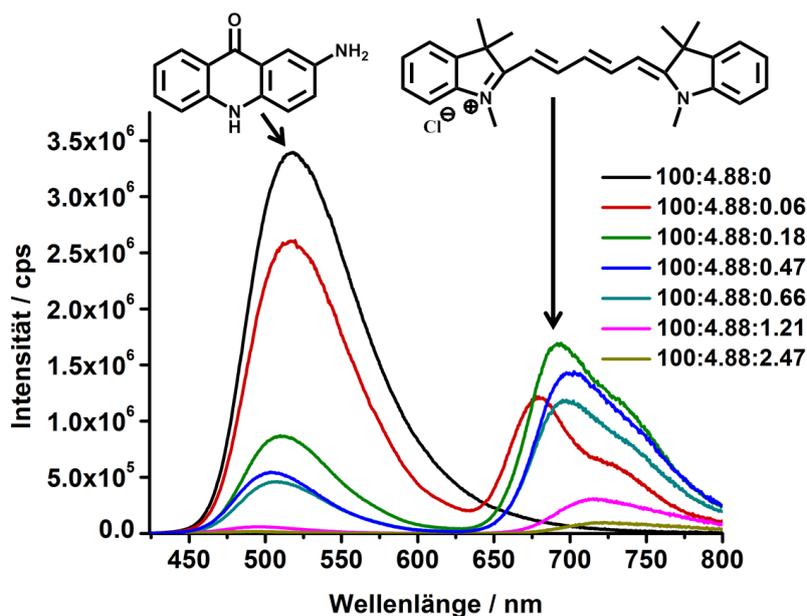
| Donator          | Vermittler        | Akzeptor               | $Q_0^{[a]}$ | $J^{[b]}/$<br>$\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}/$<br>Å | $R_{02}/$<br>Å |
|------------------|-------------------|------------------------|-------------|---|-------|-------|----------------|----------------|
| Biphenyl-<br>PMO | Amino-<br>acridon | Indodicarbo-<br>cyanin | 0.195       | $2.24 \times 10^{-13}$                    | 0.667 | 0.475 | 39.6           | 37.4           |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 500 und 644 nm.

Der Energietransfer von Aminoacridon auf Indodicarbocyanin in den Poren von Biphenyl-PMO wurde durch den Vergleich von Emissionsspektren der beladenen Proben untersucht, wobei die Emission im Bereich der Absorption von Aminoacridon (bei 414 nm)

angeregt wurde (Abbildung 106). Die Anregung erfolgte nicht bei 425 nm (das Maximum der Absorption von Aminoacridon in OTAC/H<sub>2</sub>O) sondern bei 414 nm, weil das Maximum der Absorption von Aminoacridon im Biphenyl-PMO-Material bei 414 nm liegt. Eine Abnahme der Emissionsintensität von Aminoacridon und eine gleichzeitige Zunahme der Emissionsintensität von Indodicarbocyanin mit einer steigenden Menge des Letzteren bis einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnis von 100:4.88:0.18 deuten auf eine Zunahme der Energietransfereffizienz. Ab einem Verhältnis von 100:4.88:0.47 sinkt die Emissionsintensität des Akzeptors, begleitet von einer Zunahme der J-Aggregat-Bande bei etwa 725 nm. Die Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors erfolgt hier bei einem vergleichbaren Anteil an Akzeptor-Farbstoff wie im Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System (ab einem Verhältnis von 100:4.88:0.50). Das bedeutet, dass ohne eine Aggregatbildung in die Poren von Biphenyl-PMO eine vergleichbare Menge von den beiden Cyanin-Farbstoffen eingelagert werden kann.



**Abbildung 106:** Emissionsspektren von den mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben, gemessen bei Anregung von 414 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

Die Emissionsspektren der beladenen PMO-Proben (Abbildung 106) zeigen auch in diesem System die Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Akzeptors bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Emissionswellenlänge des Vermittlers (Tabelle 22). Wie im Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System ist auch in diesem System das

Emissionsmaximum von Aminoacridon im Vergleich zum Emissionsmaximum in OTAC/H<sub>2</sub>O (542 nm) aufgrund unterschiedlicher Polarität der Umgebung blauverschoben (518 nm).

**Tabelle 22:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge (angeregt bei 414 nm) des Vermittlers Aminoacridon und des Akzeptors Indodicarbocyanin in den beladenen Biphenyl-PMO-Proben.

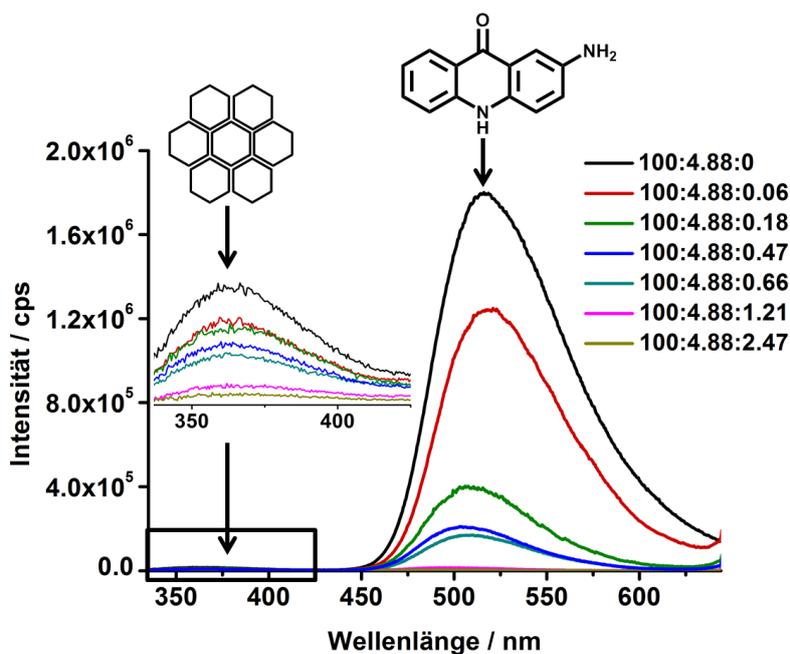
| molares Verhältnis Aminoacridon/<br>Indodicarbocyanin | Maxima der Emission des<br>Vermittlers/ nm | Maxima der Emission des<br>Akzeptors/ nm |
|---|--|--|
| 4.88:0  | 518  | -  |
| 4.88:0.06   | 517  | 680                                      |
| 4.88:0.18   | 510  | 692                                      |
| 4.88:0.47   | 505  | 701                                      |
| 4.88:0.66   | 508  | 697                                      |
| 4.88:1.21   | 497  | 715                                      |
| 4.88:2.47   | 497  | 715                                      |

Die Verschiebung der Emissionswellenlängen von Aminoacridon und von Dibenzothiacarbocyanin in den beladenen Proben erfolgt sprunghafter als im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch, mit sehr unterschiedlicher Schrittgröße. Obwohl die Blauverschiebung der Emission von Aminoacridon ähnlich der im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch ist, erfolgt die Rotverschiebung der Emission Dibenzothiacarbocyanin um 13 nm weiter zu größeren Wellenlängen. Das bedeutet, dass wahrscheinlich die in den Poren entstehenden Aggregate des Farbstoffes größer sind und dass die Größe der Aggregate hier stärker variiert.

Bei den Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Proben lag die Verschiebung der Emissionswellenlänge des Donators und des Akzeptors in den PMO-Poren sowie in dem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch dagegen im ähnlichen Wellenlängenbereich. Der mögliche Grund für die größere Rotverschiebung der Emission von Indodicarbocyanin in den Poren liegt deshalb nicht an der Umgebung, sondern an der Natur des Farbstoffmoleküls, der wahrscheinlich zu einer stärkeren Aggregatbildung als Dibenzothiacarbocyanin in den Poren neigt.

Beim Anregen von 1D-Spektren der beladenen Biphenyl-PMO-Proben im Absorptionsbereich des PMOs bei 325 nm konnte die Emission nur bis 644 nm aufgenommen werden, so dass nur eine Emission von Biphenyl-PMO und Aminoacridon beobachtet werden konnte

(Abbildung 107). Die aufgenommenen Emissionsspektren zeigen, dass mit steigender Menge an Akzeptor die Emissionsintensität des Vermittler-Farbstoffes und die des Biphenyl-PMOs sinken. Die Emission vom Biphenyl-PMO kann detektiert werden, weil die Energietransfereffizienz bei dem eingesetzten Biphenyl/Aminoacridon-Verhältnis von 100:4.88 nur 94.6 % beträgt.



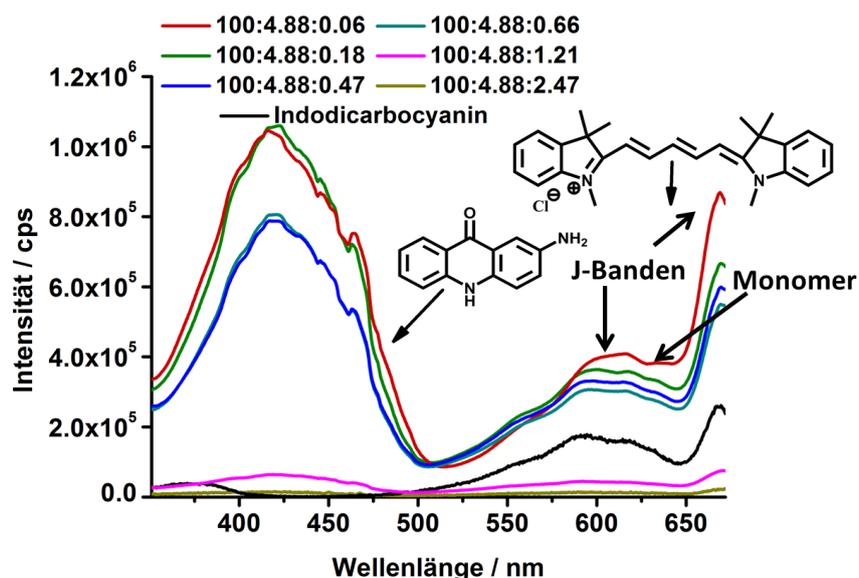
**Abbildung 107:** Emissionsspektren von den mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben, gemessen bei Anregung von 325 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin an.

Die Anregungsspektren für Emission von Indodicarbocyanin bei 682 nm in den beladenen PMO-Proben zeigen ebenfalls einen erfolgreichen Energietransfer von Aminoacridon auf den Akzeptor (Abbildung 108). Zum Vergleich wurde auch ein Anregungsspektrum nur von Indodicarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O aufgenommen (schwarz). Im Vergleich zu diesem zeigen die Anregungsspektren der beladenen PMO-Proben für die Emission des Akzeptors eine neue Anregungsbande mit einem Maximum bei 421 nm, die der Absorption von Aminoacridon entspricht, und deren Intensität stärker ist als die der Anregung von Indodicarbocyanin. Die Anregungsbande vom Biphenyl-PMO konnte hier aufgrund instrumenteller Begrenzungen (die Erklärung siehe in der Diskussion zu Anregungsspektren von Biphenyl-PMO/Aminoacridon/ Dibenzothiacarbocyanin-Proben) nicht detektiert werden.

Im Bereich der Absorption von Indodicarbocyanin wurden J-Aggregate des Farbstoffes detektiert, mit einer im Vergleich zu Monomer-Bande (Maximum bei 646 nm,

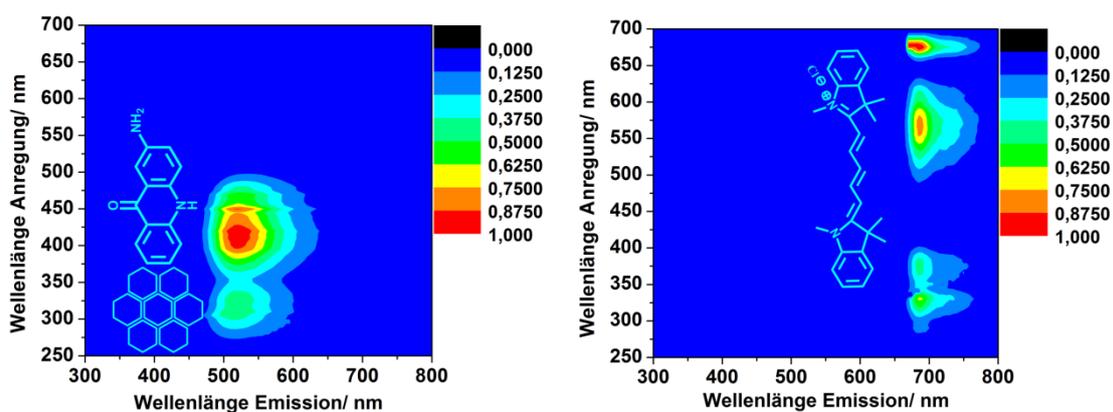
Abbildung 101) blauverschobenen Anregungsbande (bei etwa 600 nm, Abbildung 108) und einer viel intensiveren rotverschobenen Anregungsbande (Maximum bei 668 nm, Abbildung 108). Diese sind in dem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch und in allen beladenen PMO-Proben schon beim kleinsten Gehalt an Indodicarbocyanin zu sehen. Die Monomer-Bande war in allen beladenen Proben sehr schwach, was bedeutet, dass die Indodicarbocyanin-Moleküle schon bei sehr niedrigen Konzentrationen Aggregate bilden. Da die rotverschobene Anregungsbande viel intensiver ist, handelt es sich hier wahrscheinlich um ein Gemisch aus zueinander geneigten (besitzen blau- und rotverschobene Absorption), *head-to-tail* und gleichsinnig geneigten J-Aggregaten (beide zeigen nur eine rotverschobene Absorption). Das könnte auch die sprunghafte Änderung der Emissionswellenlänge der Aggregate mit steigender Konzentration des Farbstoffes erklären (Tabelle 22).

Beim Vergleich der Intensitäten der Anregungsbanden ist zu sehen, dass mit steigender Menge an Indodicarbocyanin die Absorptionsintensität von allen Banden abnimmt. Das deutet darauf hin, dass mit steigender Konzentration des Farbstoffes eine Vergrößerung der J-Aggregate und/oder die Umwandlung von J-Aggregaten zu nichtemittierenden H-Aggregaten stattfindet. Die gleiche Tendenz wurde auch bei den mit Dibenzothiocarboocyanin beladenen Proben beobachtet. Die starken Peaks in den Spektren sind elektronische Störsignale.

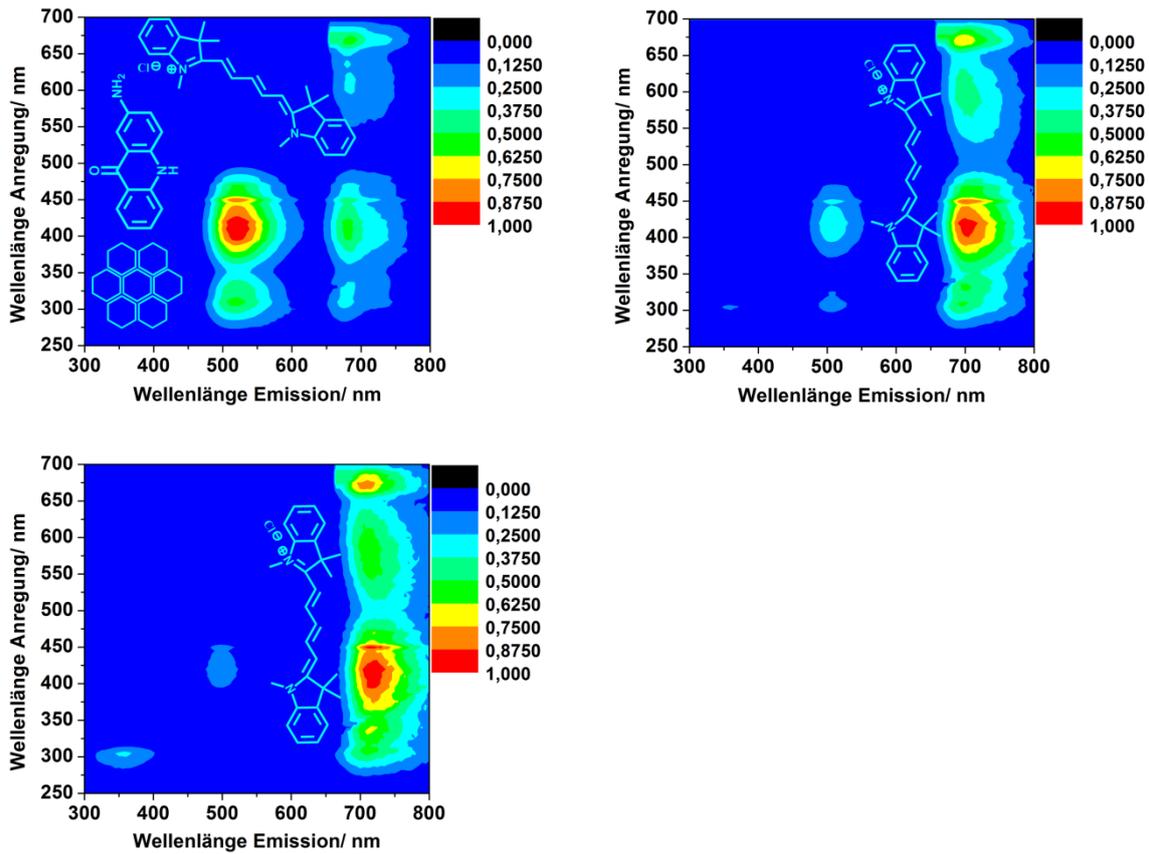


**Abbildung 108:** Anregungsspektren von den mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben und Indodicarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (die Konzentration des Farbstoffes ist gleich der von der Probe in grün:  $7.16 \times 10^{-6}$  mol/l). Die Emission wurde bei 682 nm detektiert. Die Kurven wurden geglättet.

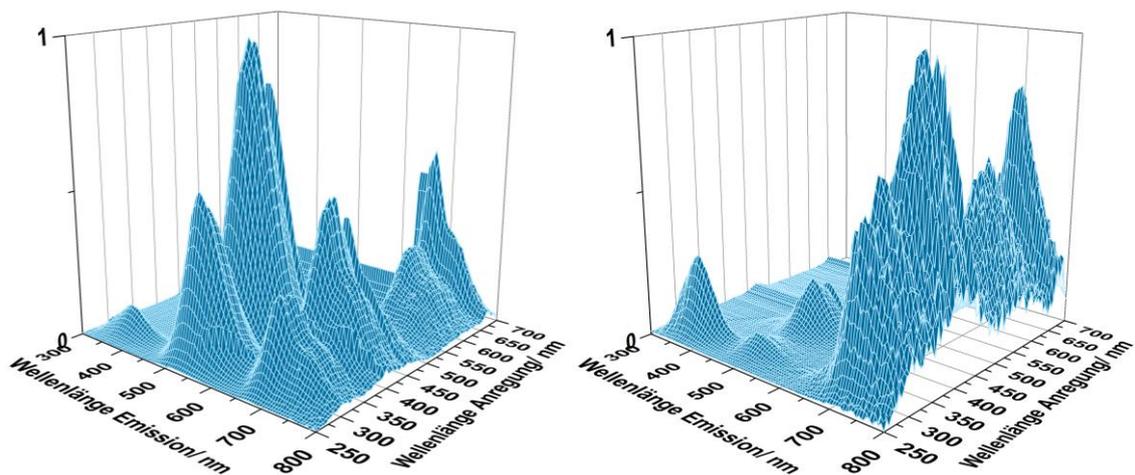
Durch einen Vergleich der 2D-Fluoreszenzspektren von den mit beiden Farbstoffen beladenen Proben (Abbildung 110 und Abbildung 111) mit den Spektren von mit der gleichen Menge an Aminoacridon beladenen PMO-Probe (Abbildung 109, links) und von Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O (Abbildung 109, rechts) konnte ein erfolgreicher Energietransfer bestätigt werden. So wurde bei den mit beiden Farbstoffen beladenen Proben ein neuer Anregungsbereich von 400 bis 500 nm für die Emission des Akzeptors bei etwa 700 nm detektiert, der der Absorption von Aminoacridon entspricht. Außerdem wurde eine Verstärkung der Emissionsintensität des Akzeptors im Anregungsbereich von 275 bis 400 nm festgestellt, die mit der Absorption vom Biphenyl-PMO und Aminoacridon korrespondiert. Die Emission des Akzeptors Indodicarbocyanin ist am intensivsten im Anregungsbereich von Aminoacridon, wobei diese mit steigender Menge des Akzeptors (kleinerer Donator/Akzeptor-Abstand) zunimmt. Die Emission des Donators nimmt dabei ab.



**Abbildung 109:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren des mit Aminoacridon beladenen Biphenyl-PMOs (links, Verhältnis 100:4.88) und von Indodicarbocyanin ( $4.30 \times 10^{-6}$  mol/l) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 110:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von den mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben. Die molaren Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnisse sind: 100:4.88:0.06 (links oben), 100:4.88:0.465 (rechts oben), 100:4.88:1.21 (unten).



**Abbildung 111:** 3D-Darstellungen der normierten Fluoreszenzspektren des mit Aminoacridon und Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMOs mit einem molaren Verhältnis Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin von 100:4.88:0.06 (links) bzw. 100:4.88:1.21 (rechts).

Die Energietransfereffizienz  $E_{23}$  zwischen dem Donator Aminoacridon und dem Akzeptor Indodicarbocyanin wurde in den beladenen PMO-Proben wie für das Biphenyl-PMO/

Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System bestimmt (Tabelle 23). Da ab einem Verhältnis von 100:4.88:0.47 die Emissionsintensität von Indodicarbocyanin aufgrund der Entstehung von J-Aggregaten abnimmt (beschrieben auf S.156, Abbildung 106), beträgt die maximale Energietransfereffizienz vor dem Auftreten des *Quenchings* der Emission des Akzeptors 78.4 % (Verhältnis von 100:4.88:0.18).

Die Abstände zwischen Donator und Akzeptor  $r_1$  und  $r_2$  wurden aus der Energietransfereffizienz  $E_{23}$  und den Förster-Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechnet (Tabelle 23). Der mittlere Donator/Akzeptor-Abstand  $r_2$  bei der niedrigsten Konzentration von Indodicarbocyanin liegt bei etwa 42 Å und ist damit etwas größer als Porendurchmesser des PMOs (35 Å). Das bedeutet, dass bei diesem Gehalt an Indodicarbocyanin die Farbstoff-Moleküle entlang der Poren vorliegen. Ab einem Verhältnis Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin von 100:4.88:0.47 tritt aufgrund der Entstehung von Aggregaten ein *Quenching* der Akzeptor-Emission auf. Die berechneten Werte für den mittleren Donator/Akzeptor-Abstand enthalten ab diesem Verhältnis einen größeren Fehler, weil das effektive mittlere Dipolmoment eines Akzeptor-Aggregates, was mit einem Donator-Molekül wechselwirkt, sich von den Dipolmomenten der einzelnen Aggregat-Bausteinen unterscheidet (siehe auch 1.1.2).

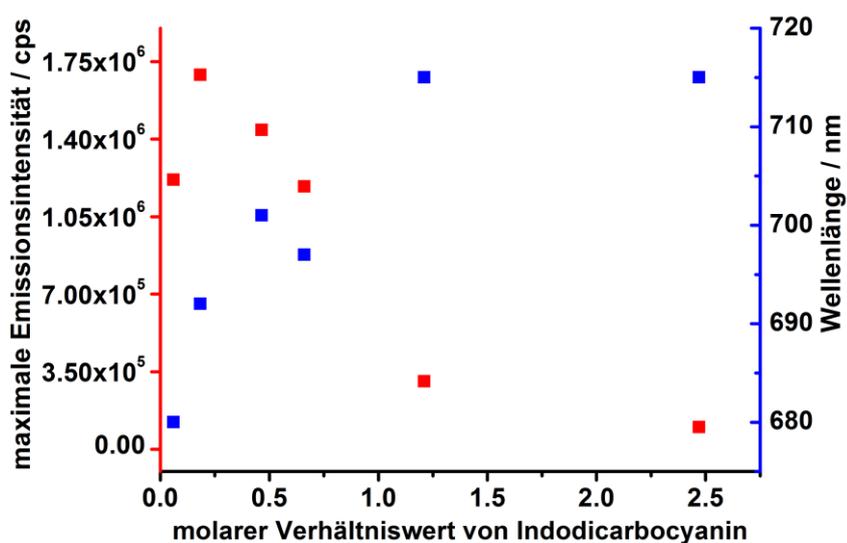
**Tabelle 23:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{23}$  zwischen dem Donator Aminoacridon und dem Akzeptor Indodicarbocyanin und die daraus berechneten mittlere Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ , sowie die berechnete Energietransfereffizienz  $E_{123}$  von Biphenyl-PMO über Aminoacridon auf Indodicarbocyanin.

| molares Verhältnis                              |             |              |                |                |
|---|-------------|--------------|----------------|----------------|
| Biphenyl-PMO/Aminoacridon/<br>Indodicarbocyanin | $E_{23}/\%$ | $E_{123}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
| 100:4.88:0.06                                   | 28.2        | 26.7         | 44.1           | 41.7           |
| 100:4.88:0.18                                   | 78.4        | 74.2         | 30.9           | 29.2           |
| 100:4.88:0.47                                   | 87.2        | 82.5         | 27.2           | 25.7           |
| 100:4.88:0.66                                   | 88.8        | 84.0         | 26.3           | 24.8           |
| 100:4.88:1.21                                   | 98.7        | 93.4         | 16.9           | 16.0           |
| 100:4.88:2.47                                   | 99.7        | 94.3         | 13.5           | 12.8           |

Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs von Biphenyl-PMO über Aminoacridon auf Indodicarbocyanin wurde wie oben berechnet (Tabelle 23).

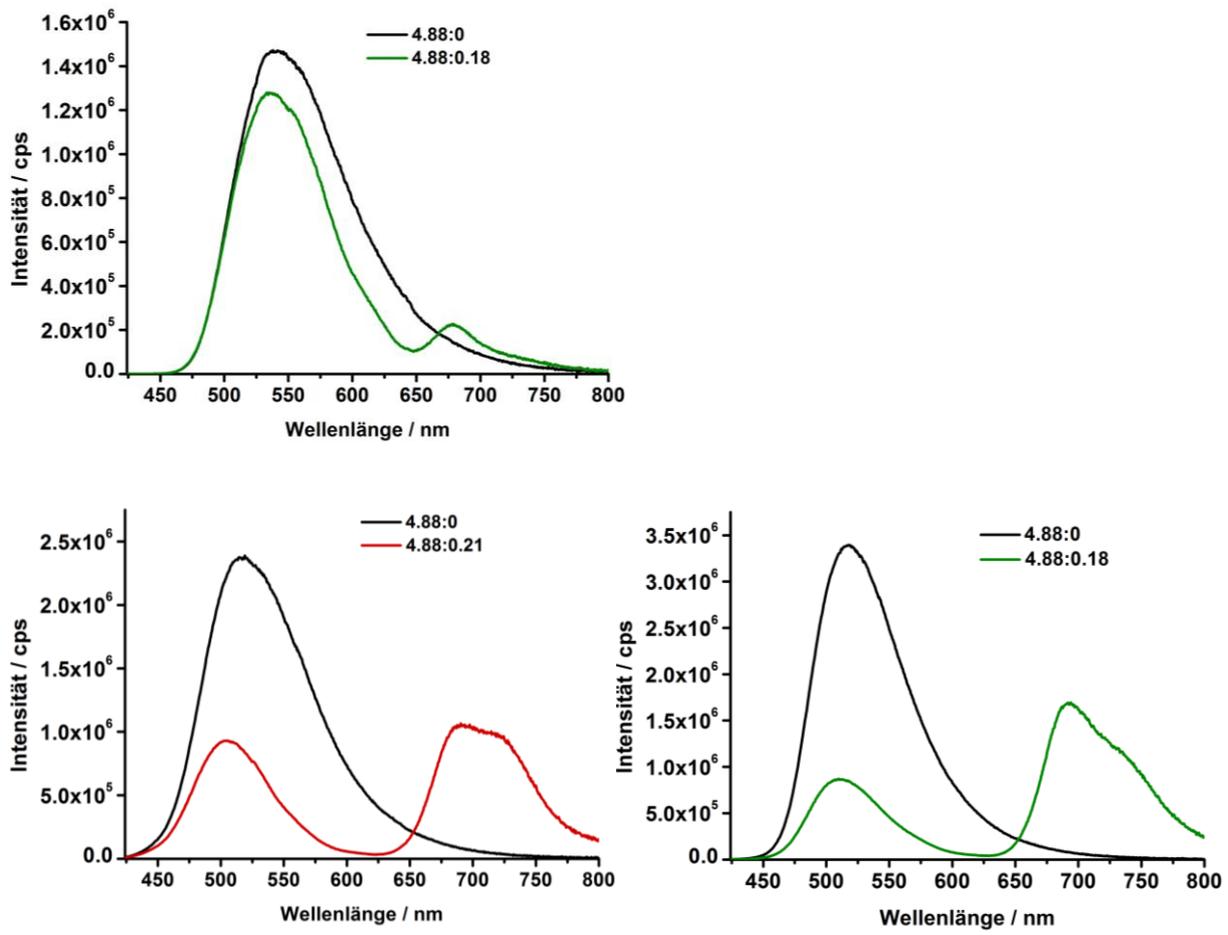
Wie die Tabelle 23 zeigt, wird bei einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnis von 100:4.88:1.21 eine Sättigungsgrenze der Energietransfereffizienz erreicht.

Eine Auftragung der maximalen Emissionsintensität von Indodicarbocyanin in den beladenen PMO-Proben (angeregt im Absorptionsbereich von Aminoacridon bei 414 nm) (Abbildung 112) zeigt eine schnelle Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors bis zu einem Verhältnis von 100:4.88:0.18. Für die Auftragung wurden die bei 414 nm und nicht die bei 325 nm (Absorptionsbereich des Biphenyl-PMOs) angeregten Emissionsspektren verwendet, weil beim Anregen bei 325 nm die Emission von Indodicarbocyanin nicht detektiert werden kann. Ab einem Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnis von 100:4.88:0.47 erfolgt eine schnelle Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors. Das bedeutet, dass – wie bei den mit Dibenzothiacarbocyanin beladenen Proben – zunächst bei einem kleinen Gehalt an Farbstoff die Anregungsenergie von Aminoacridon effizient als Emissionsenergie des Akzeptors freigesetzt wird. Bei einem größeren Gehalt an Indodicarbocyanin wird die Anregungsenergie des Donators (hier Aminoacridon) in einer anderen Form freigesetzt.



**Abbildung 112:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Maximum der Emissionsbande (blau) von Indodicarbocyanin in den mit Aminoacridon/Indodicarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit verschiedenem Gehalt an Indodicarbocyanin, angeregt bei 414 nm. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in der Abbildung 106 dargestellt.

Der Energietransfer von Aminoacridon auf Indodicarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O wurde nachfolgend mit dem in den Poren von MCM-41-Silica und Biphenyl-PMO verglichen (Abbildung 113). Die porösen Materialien wurden dabei mit den Farbstoffen im ähnlichen Verhältnis wie in den untersuchten OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemischen beladen. Die im Bereich der Absorption von Aminoacridon (bei 414 nm) angeregten Emissionsspektren zeigen, dass die aus der Abnahme der Aminoacridon-Emission (hier bei etwa 520 nm) bestimmte Energietransfereffizienz in den Poren von Biphenyl-PMO am größten ist. Die Energietransfereffizienz in MCM-41 mit einem molaren Verhältnis Aminoacridon/Indodicarbocyanin von 4.88:0.21 beträgt dabei 70 %. Beim Anregen der beladenen Biphenyl-PMO-Probe (Aminoacridon/Indodicarbocyanin-Verhältnis 4.88:0.184) bei gleicher Wellenlänge ist die Energietransfereffizienz 78 %. Im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch ist die Energietransfereffizienz beim ähnlichen Farbstoff-Verhältnis nur gering, wie aus der nur geringen Abnahme der Emissionsintensität von Aminoacridon ersichtlich ist (Abbildung 113, oben). Die effektivere Energieübertragung in den beladenen MCM-41-Silica- und Biphenyl-PMO-Materialien ist wie auch bei den Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Proben, auf die verringerte Donator-Akzeptor-Distanz beim Beladen in die Poren und auf eine bessere Isolierung von *Qeuncher*-Molekülen wie Wasser zurückzuführen. Der effizientere Energietransfer bei der beladenen Biphenyl-PMO-Probe im Vergleich zu der beladenen MCM-41-Probe kann auch hier durch den Beitrag der Energieübertragung von Biphenyl-Brücken und die wasserärmere Umgebung im PMO erklärt werden. Das angeregte im Absorptionsbereich des Biphenyl-PMOs (bei 325 nm) Emissionsspektrum wurde hier nicht dargestellt, weil bei dieser Anregung die Emission von Indodicarbocyanin im 1D-Spektrum nicht detektiert werden kann.



**Abbildung 113:** Emission von Aminoacridon und Indodicarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (oben); Emission von den mit Aminoacridon/Indodicarbocyanin beladenen MCM-41- (links unten) sowie Biphenyl-PMO-Proben (rechts unten) mit den jeweils in der Legende dargestellten molaren Verhältnissen, gemessen bei Anregung von 414 nm.

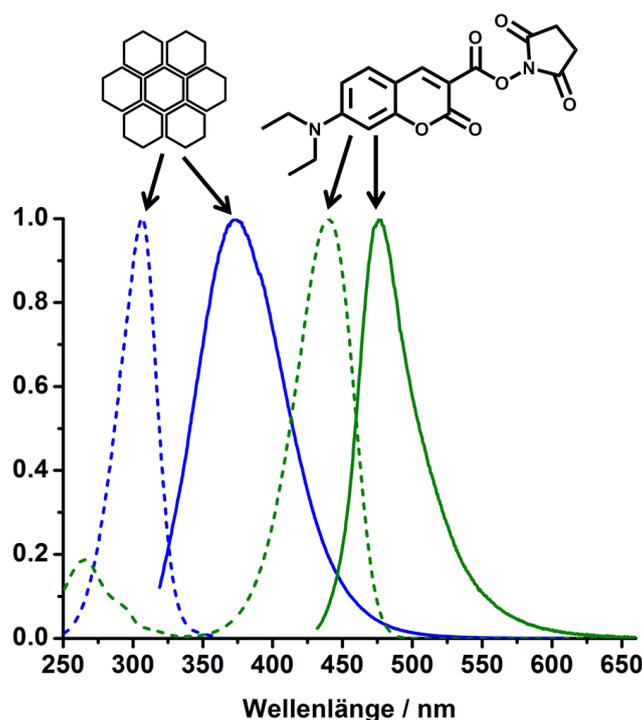
Verglichen mit der Emissionsintensität des Donators ist die Intensität der Emission des Akzeptors in den porösen Materialien bei diesem Donator/Akzeptor-Verhältnis in beiden Fällen um mehr als die Hälfte schwächer (Abbildung 113). Die Emissionsintensität des Akzeptors ist aber in den porösen Materialien viel höher als diese im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch aufgrund des effizienteren Energietransfers und der Isolierung von den *Quenching*-Molekülen. Die Emissionsintensität der J-Aggregate (Schulter bei etwa 725 nm) bei der beladenen MCM-41-Probe ist fast gleich mit der Intensität der Monomeren-Bande (Maximum bei Wellenlänge von 685 nm) und höher als die bei der beladenen PMO-Probe. Die intensivere Bildung von Aggregaten in den Poren von MCM-41 (was auch beim Beladen mit Dibenzothiacarbocyanin registriert wurde) ist wahrscheinlich ein weiterer Grund dafür, dass die Energietransfereffizienz im MCM-41- schwächer als diese im PMO-Material ist.

Im Drei-Chromophor-System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Indodicarbocyanin wurde eine um etwa 60 nm weiter rotverschobene Emission des Akzeptors im Vergleich zum Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System erzielt. Die Energietransfereffizienz zwischen den beiden eingelagerten Farbstoffen vor dem Auftreten des *Quenchings* der Akzeptor-Emission im System mit Indodicarbocyanin (78.4 %) war niedriger als die im System mit dem gleichen Donator-Farbstoff und Dibenzothiacarbocyanin als Akzeptor (86.8 %). Der Grund dafür ist eine größere Menge des eingelagerten Akzeptor-Farbstoffes ohne *Quenching* seiner Emission im System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin, was zum kleineren Donator/Akzeptor-Abstand führt. Da der Förster-Abstand für beide Donator-Akzeptor-Paare vergleichbar ist ( $R_{02} = 36.5 \text{ \AA}$  für Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin (Tabelle 16) und  $R_{02} = 37.4 \text{ \AA}$  für Aminoacridon/Indodicarbocyanin (Tabelle 21)), führt der kleinere Abstand zwischen dem Aminoacridon und dem Dibenzothiacarbocyanin zu einem effizienteren Energietransfer.

#### **4.3.4 Zwei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Diethylaminocumarin als Akzeptor**

Weiterhin sollte ein zweites Zwei-Chromophor-System auf der Basis des Biphenyl-verbrückten PMOs mit dem Farbstoff Diethylaminocumarin (**2**) als Akzeptor für Biphenyl-Einheiten dargestellt werden. Dabei sollte der Einfluss der Aggregatbildung dieses Farbstoffes auf die Energietransfereffizienz untersucht werden. Des Weiteren sollten auf der Basis des PMOs Drei-Chromophor-Systeme mit dem Diethylaminocumarin als Vermittler-Farbstoff dargestellt werden. Im Gegensatz zum Vermittler-Farbstoff Aminoacridon absorbiert Diethylaminocumarin in einem längeren und emittiert in einem kürzeren Wellenlängenbereich.

Die Absorptionsbande von Diethylaminocumarin mit einem Maximum bei Wellenlänge von 440 nm überlappt mit der Emissionsbande von Biphenyl-PMO (Abbildung 114). Im Vergleich zu Aminoacridon zeigt Diethylaminocumarin eine viel schwächere Absorption bei kleineren Wellenlängen im Bereich der Absorption des PMOs, wobei die Anregung in diesem Bereich (zwischen 250 und 325 nm) keine Emission liefert (siehe auch Abbildung 83, rechts und Abbildung 118, rechts).

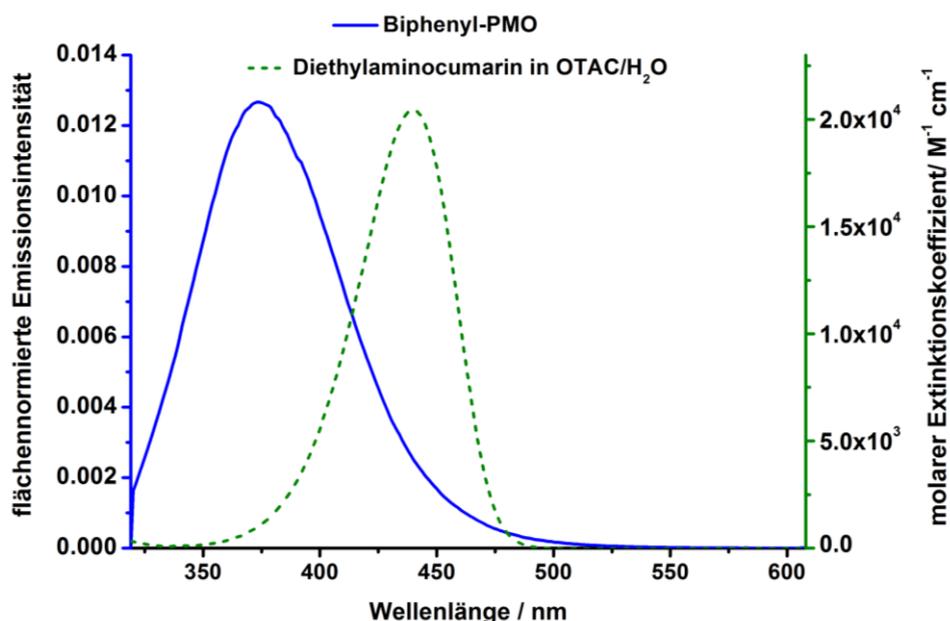


**Abbildung 114:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphenyl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 422 nm) von Diethylaminocumarin ( $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l) in OTAC/H<sub>2</sub>O (grün).

**Tabelle 24:** Maxima der Absorption bzw. Anregung sowie Emission des Donators (Biphenyl-PMO) und des Akzeptors (Diethylaminocumarin).

|                     | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| Biphenyl-PMO        | 309                        | 374                      |
| Diethylaminocumarin | 440                        | 476                      |

Das für die Berechnung des Förster-Abstandes  $R_0$  erforderliches Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde aus dem Extinktionskoeffizient von Diethylaminocumarin  $\epsilon(\lambda)$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  und der auf Eins normierten Fläche der Emissionsintensität von Biphenyl-PMO  $F(\lambda)$  bestimmt (Abbildung 115).



**Abbildung 115:** Flächennormiertes Emissionsspektrum des Donators Biphenyl-PMO (gemessen als Feststoff bei Anregung von 309 nm) und UV/Vis-Spektrum als Extinktionskoeffizient des Akzeptors Diethylaminocumarin (gemessen in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

Das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde im Bereich zwischen 350 und 425 nm berechnet, weil das Biphenyl-PMO bis 350 nm absorbiert und Diethylaminocumarin ab etwa 425 nm emittiert. Dieses wurde wie für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon Donator-Akzeptor-Paar berechnet, wobei der erhaltene Wert ( $7.23 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ) vergleichbar mit dem Wert für Biphenyl-PMO/Aminoacridon ( $6.49 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ) ist.

Das Überlappungsintegral im Bereich von 350 bis 425 nm beträgt 54 % bezogen auf die Überlappung im gesamten gemessenen Emissionsbereich des PMOs (von 319 bis 608 nm).

Die Förster-Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  für das Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin Donator-Akzeptor-Paar wurde aus dem oben berechneten Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  analog wie für das System Biphenyl-PMO/Aminoacridon berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Werte (Tabelle 25) sind mit den Werten des Förster-Abstandes für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System vergleichbar. Da auch für das Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Donator-Akzeptor-Paar der Porenradius des extrahierten PMOs (17.5 Å) kleiner ist als der Mittelwert des Förster-Abstandes (23.1 Å), kann auch hier schon bei sehr kleinen Konzentrationen des Akzeptors ein effizienter Energietransfer erzielt werden.

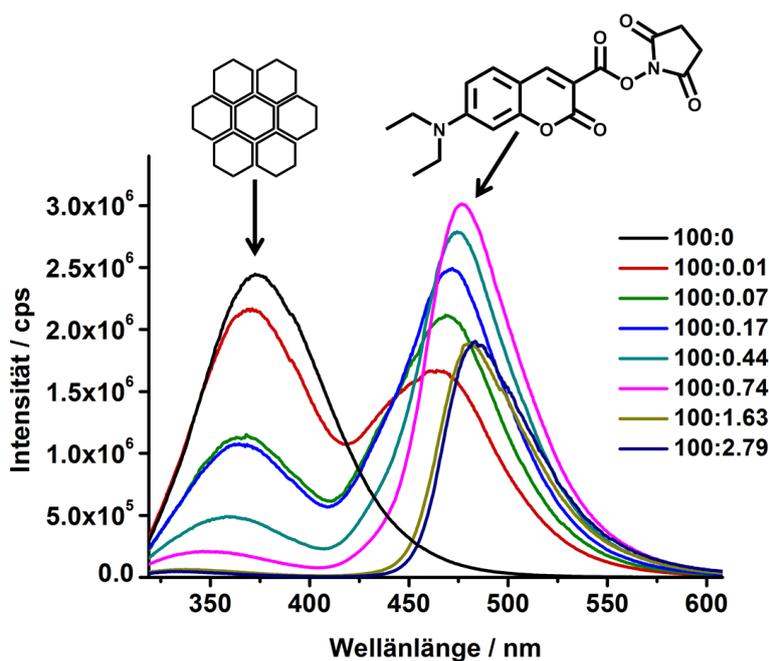
**Tabelle 25:** Die Förster-Abstände des Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

| Donator      | Akzeptor             | $Q_0^{[a]}$ | $J^{[b]}/\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}/\text{Å}$ | $R_{02}/\text{Å}$ |
|--------------|----------------------|-------------|-------------------------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| Biphenyl-PMO | Diethyl-aminocumarin | 0.278       | $7.23 \times 10^{-15}$              | 0.667 | 0.475 | 23.7              | 22.4              |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 350 und 425 nm.

Die mit verschiedenen Mengen von Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMO-Proben wurden im Bereich der Absorption vom Biphenyl-PMO angeregt, und die aufgenommenen Emissionsspektren wurden verglichen. Bei der Abnahme des Donator/Akzeptor-Abstandes durch die Erhöhung der Konzentration des Akzeptors, wurde wie auch in anderen Systemen, eine Abnahme der Emissionsintensität des Donators und eine gleichzeitige Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors beobachtet (Abbildung 116), was auf einen erfolgreichen Resonanzenergietransfer hindeutet. Ab einem Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:1.63 erfolgt die Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors. Im Vergleich zum Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System (Verhältnis von 100:12.3) findet hier das *Quenching* der Akzeptor-Emission schon bei einem um 7.5 Mal kleineren Gehalt an den Akzeptor-Farbstoff (Verhältnis von 100:1.63). Die Emissionsintensität des Akzeptors Diethylaminocumarin sinkt aber beim *Quenching* nicht so stark wie diese beim Aminoacridon, so dass die Emission des Akzeptors dabei nur etwas schwächer ist, als die Emission des nicht beladenen Donators.



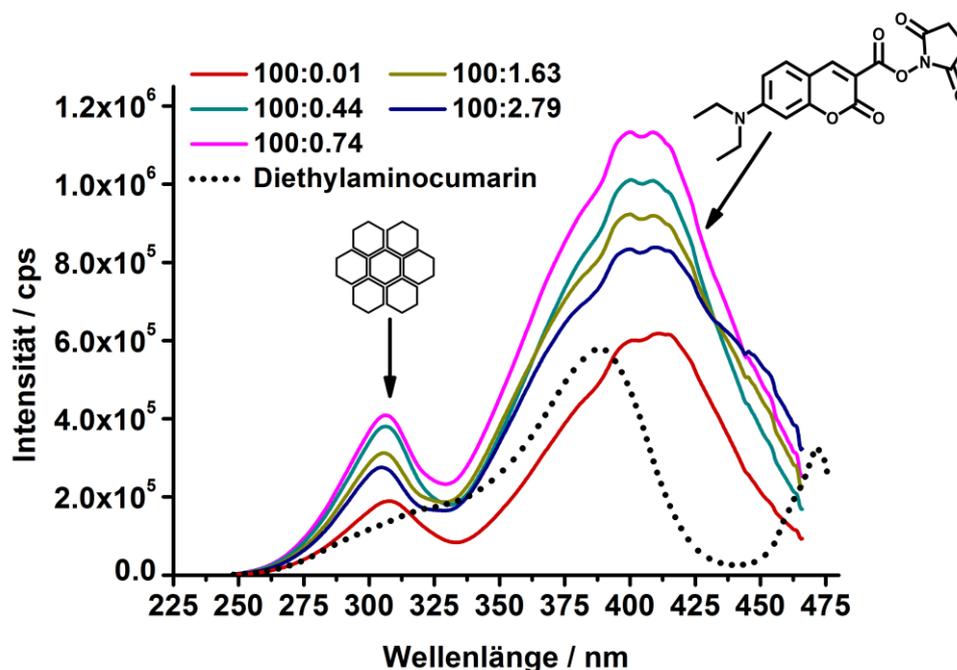
**Abbildung 116:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (gemessen bei Anregung von 309 nm). Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin an.

Wie bei den mit Aminoacridon beladenen PMO-Proben wurde auch hier eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Akzeptors bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Emissionswellenlänge des Donators mit zunehmender Konzentration des Akzeptors beobachtet, was auf die Entstehung von J-Aggregaten hindeutet. Die Zusammenfassung der Emissionsmaxima des Donators und Akzeptors in Tabelle 26 zeigt die Blauverschiebung der Emission des Donators um insgesamt 40 nm. Die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors erfolgt dabei um insgesamt 19 nm.

**Tabelle 26:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge des Donators Biphenyl-PMO und des Akzeptors Diethylaminocumarin (angeregt bei 309 nm).

| molares Verhältnis Biphenyl-PMO/<br>Diethylaminocumarin | Maxima der Emission<br>des Donators/ nm | Maxima der Emission<br>des Akzeptors/ nm |
|---|---|--|
| 100:0   | 374                                     | -  |
| 100:0.01  | 370                                     | 465                                      |
| 100:0.07  | 367                                     | 469                                      |
| 100:0.17  | 364                                     | 472                                      |
| 100:0.44  | 359                                     | 475                                      |
| 100:0.74  | 349                                     | 477                                      |
| 100:1.63  | 337                                     | 481                                      |
| 100:2.79  | 334                                     | 484                                      |

Die für die bei 476 nm liegende Emission von Diethylaminocumarin aufgenommenen Anregungsspektren der beladenen PMO-Proben bestätigen den Energietransfer auf den Akzeptor in den Poren (Abbildung 117). Durch einen Vergleich der Spektren mit dem Anregungsspektrum von Diethylaminocumarin in OTAC/H<sub>2</sub>O (cyan gestrichelt) ist zu sehen, dass bei den beladenen PMO-Proben eine neue Anregungsbande mit einem Maximum bei 310 nm auftritt. Diese Bande entspricht der Absorption von Biphenyl-PMO.



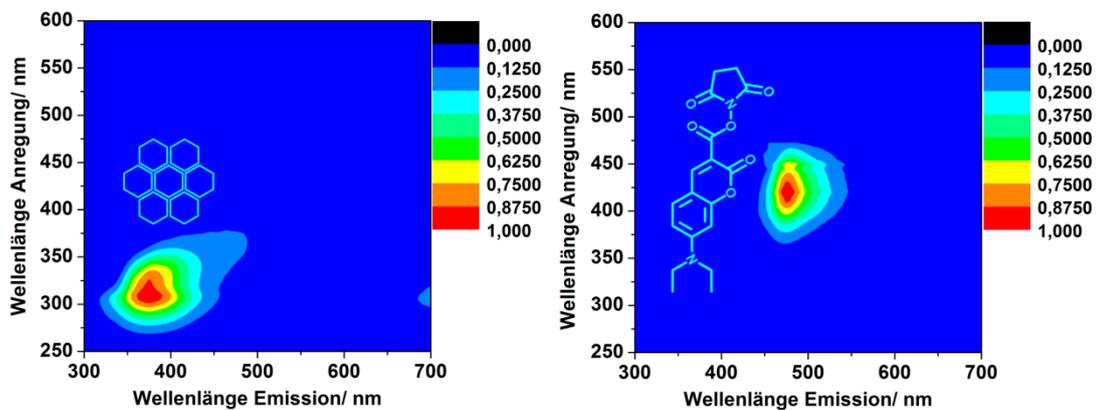
**Abbildung 117:** Anregungsspektren von den mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (durchgezogene Linie) und Diethylaminocumarin ( $4.52 \times 10^{-4}$  mol/l, 4fach größer als die Konzentration des Farbstoffes in der beladenen PMO-Probe mit einem Verhältnis von 100:2.79) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (gestrichelte Linie). Die untersuchte Emission lag bei der Wellenlänge von 476 nm für PMO-Proben und bei 486 nm für Farbstoff/OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch. Die Kurven wurden geglättet.

Um die Aggregation von Diethylaminocumarin in den Poren des PMOs zu untersuchen, wurden die Anregungsspektren der beladenen PMO-Proben mit einem Anregungsspektrum von Diethylaminocumarin in OTAC/H<sub>2</sub>O verglichen. Die Konzentration von Diethylaminocumarin in OTAC/H<sub>2</sub>O betrug dabei das 4fache der Konzentration des Farbstoffes in den Poren der PMO-Probe mit einem Verhältnis von 100:2.79, weil bei dieser Konzentration von Diethylaminocumarin in OTAC/H<sub>2</sub>O deutlich eine blau- und rotverschobene Anregungsbanden der J-Aggregate zu sehen sind.

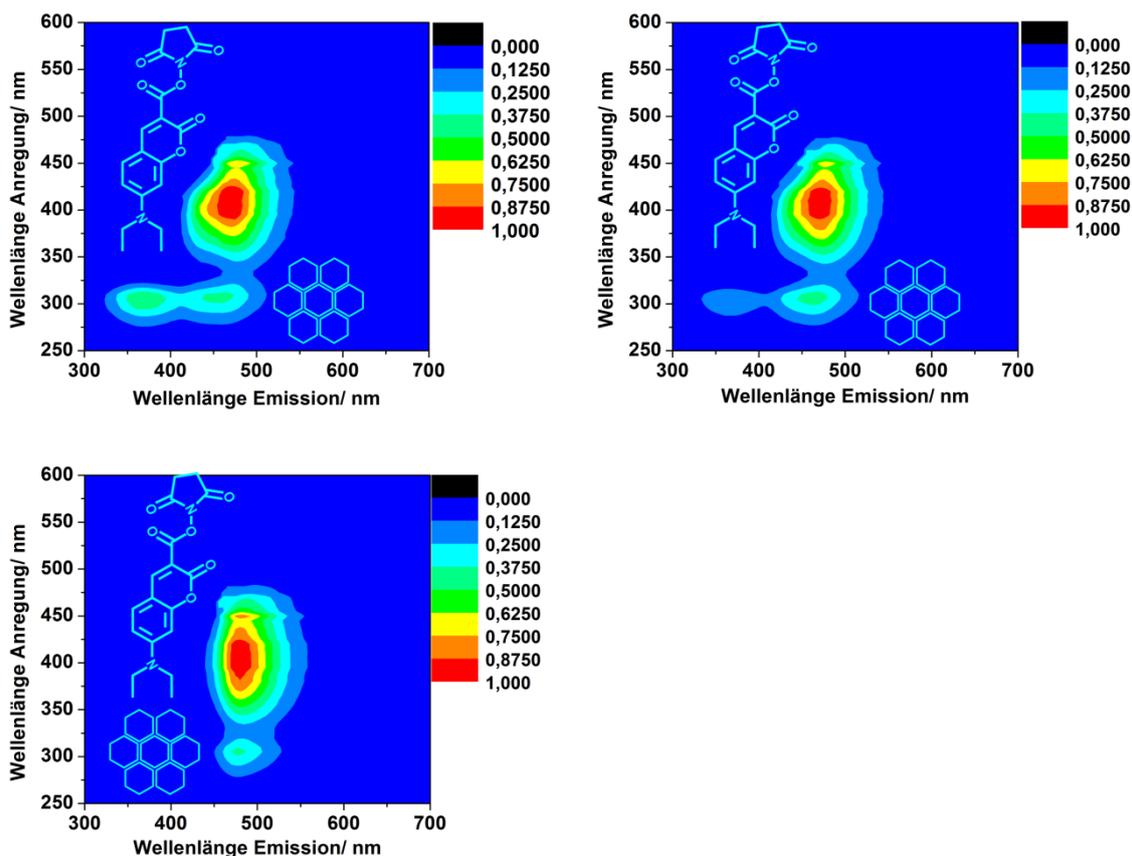
Beim Vergleich des Anregungsspektrums von Diethylaminocumarin in OTAC/H<sub>2</sub>O (cyan gestrichelt, Abbildung 117) mit dem der Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Proben mit Verhältnissen von 100:0.01 (rot) und 100:2.79 (marineblau) ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration des Farbstoffes in den Poren des PMOs die blau- (bei etwa 375 nm) und rotverschobenen Schulter (bei etwa 460 nm) zu der Monomeren-Bande (Maximum bei etwa 420 nm) stärker ausgeprägt sind. Das deutet auf die Entstehung der zueinander geneigten J-Aggregate in den Poren des PMOs, wobei die Monomere dominierend sind. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von Diethylaminocumarin als die

von Aminoacridon wurden die PMO-Proben mit höheren Mengen an Diethylaminocumarin nicht beladen.

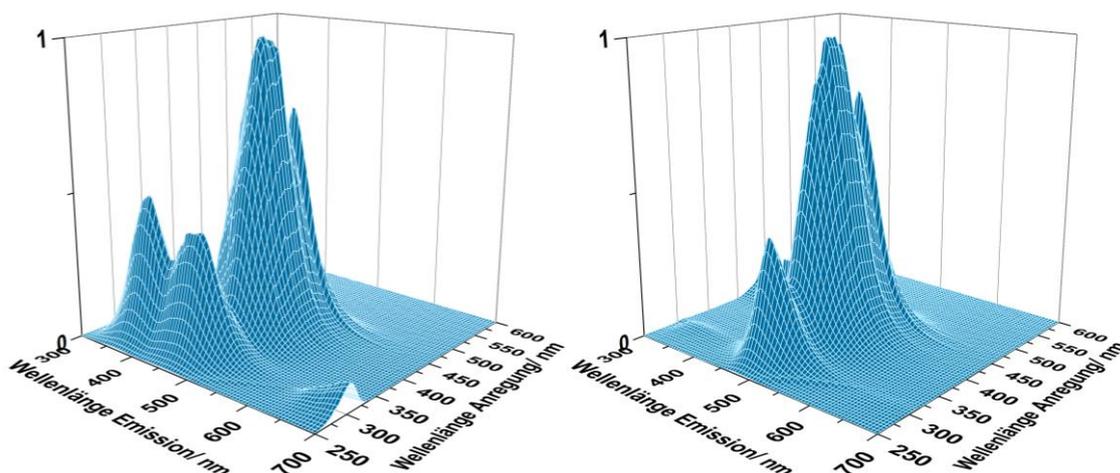
Durch den Vergleich der 2D-Fluoreszenz-Spektren der beladenen Proben (Abbildung 119 und Abbildung 120) mit denen nichtbeladener PMOs und dem von Diethylaminocumarin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (Abbildung 118) wurde ein erfolgreicher Energietransfer bestätigt. So wird ein neuer Anregungsbereich zwischen 275 und 350 nm für die Emission des Akzeptors bei etwa 480 nm beobachtet, welcher der Absorption von Biphenyl-PMO entspricht. Außerdem nimmt mit steigender Menge des Akzeptors die Emission des Donators ab, während die des Akzeptors zunimmt.



**Abbildung 118:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren vom Biphenyl-PMO (links) und Diethylaminocumarin ( $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 119:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von den mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit den molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnissen von: 100:0.01 (oben links), 100:0.07 (oben rechts) bzw. 100:1.63 (unten).



**Abbildung 120:** 3D-Darstellungen der normierten Fluoreszenzspektren der mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMOs mit einem molaren Biphenyl/Diethylaminocumarin-Verhältnis von: 100:0.01 (links) bzw. 100:1.63 (rechts).

Die Energietransfereffizienz  $E_{12}$  von Chromophor 1 auf Chromophor 2 wurde wie für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System berechnet (Tabelle 27). Die maximale

Energietransfereffizienz vor dem Auftreten des *Quenchings* beträgt 90.9 % bei einem Donator/Akzeptor-Verhältnis von 100:0.74, wobei der entsprechende Maximal-Wert für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System 94.6 % erreichte.

Die mittleren Abstände zwischen Donator und Akzeptor  $r_1$  und  $r_2$  wurden aus der Energietransfereffizienz  $E_{12}$  und den Förster-Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechnet (Tabelle 27). Die Werte beinhalten ab einem Donator/Akzeptor-Verhältnis von 100:1.63, aufgrund der Entstehung von Aggregaten, einen größeren Fehler. Die mittleren Donator/Akzeptor-Abstände  $r_2$  bei den ersten vier Proben sind höher als der mittlere Porenradius des extrahierten PMOs (17.5 Å).

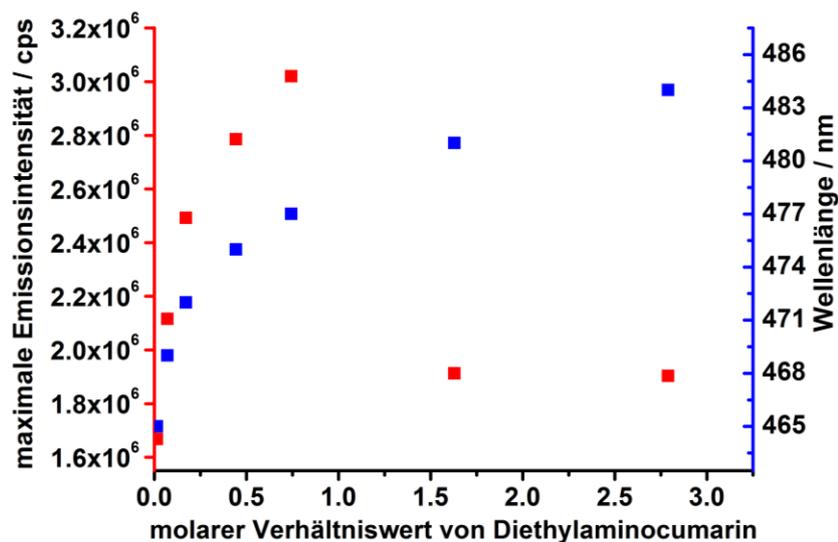
**Tabelle 27:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{12}$  zwischen dem Donator Biphenyl-PMO und Akzeptor Diethylaminocumarin und die daraus mit den Förster-Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechneten mittleren Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ .

| molares Verhältnis<br>Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin | $E_{12}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
|--|-------------|----------------|----------------|
| 100:0.01   | 9.7         | 34.3           | 32.4           |
| 100:0.07   | 51.3        | 23.5           | 22.2           |
| 100:0.17   | 53.8        | 23.1           | 21.8           |
| 100:0.44   | 78.6        | 19.1           | 18.0           |
| 100:0.74   | 90.9        | 16.1           | 15.2           |
| 100:1.63   | 97.7        | 12.7           | 11.9           |
| 100:2.79   | 98.4        | 11.9           | 11.2           |

Die Tabelle 27 zeigt, dass mit steigender Menge an Akzeptor eine steile Zunahme der Energietransfereffizienz bis zu einem Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74 mit einer Effizienz von 90.9 % erfolgt. Danach findet eine langsamere Zunahme der Energietransfereffizienz um 6.8 Prozentpunkte bis zu einem Verhältnis von 100:1.63 statt. Bei weiterer Erhöhung des Gehaltes an Farbstoff erfolgt nur noch eine kleine Zunahme der Energietransfereffizienz.

Die Emissionsintensität des Akzeptors der beladenen Proben nimmt bis zu einem Verhältnis von 100:0.74 steil zu (Abbildung 121), was auf eine effiziente Übertragung der Anregungsenergie des Donators in diesem Bereich hindeutet, die als Emission des Akzeptors

freigesetzt wird. Ab einem Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:1.63 erfolgt ein abrupter Abfall der Emissionsintensität des Akzeptors. Bei diesem Gehalt an Diethylaminocumarin wurde im Anregungsspektrum die Entstehung von J-Aggregaten vermutet (Abbildung 117). Es ist naheliegend, dass ab diesem Farbstoff-Gehalt *Quenching* auftritt, wobei die Anregungsenergie des Donators dann in einer anderen Form als durch Emission des Akzeptors (z. B. als Wärme) freigesetzt wird.



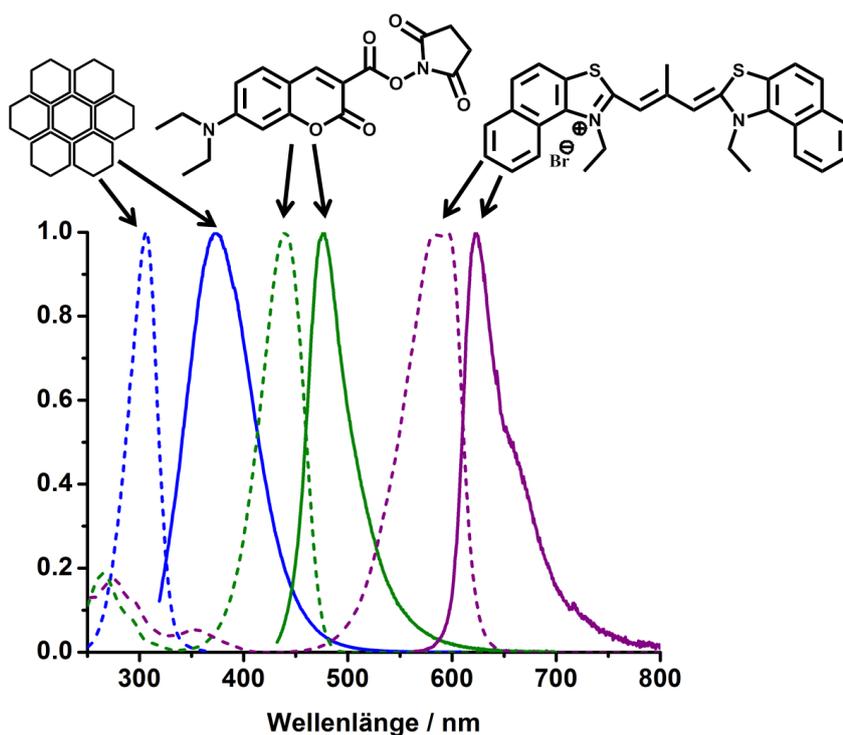
**Abbildung 121:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Maximum der Emissionsbande (blau) von Diethylaminocumarin in den beladenen Biphenyl-PMO-Proben, angeregt bei 309 nm. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 116 dargestellt.

Im Zwei-Chromophor-System mit Aminoacridon als Akzeptor wurde vor dem Auftreten des *Quenchings* der Emission des Akzeptors eine höhere Energietransfereffizienz (94.6 %) als im System mit Diethylaminocumarin (90.9 %) erreicht. Ein möglicher Grund dafür ist die größere Menge des Akzeptors, die im ersten Fall in die Poren eingebracht werden konnte. Durch eine größere Menge des eingelagerten Akzeptor-Farbstoffes im System Biphenyl-PMO/Aminoacridon wurde ein kleinerer Donator/Akzeptor-Abstand in diesem System erzielt. Da der Förster-Abstand für beide Donator-Akzeptor-Paare vergleichbar ist ( $R_{02} = 21.9 \text{ \AA}$  für Biphenyl-PMO/Aminoacridon und  $R_{02} = 22.4 \text{ \AA}$  für Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin), führt der kleinere Abstand zwischen dem Aminoacridon und den Biphenyl-Brücken durch die höhere Konzentration des Farbstoffes zu einem effizienteren Energietransfer. Das Zwei-Chromophor-System mit Aminoacridon weist auch eine um 42 nm weiter rotverschobene Emission des Akzeptors auf, während im System mit Diethylaminocumarin die Emissionsintensität des Akzeptors höher ist. Die Emission von

Aminoacridon ist dabei etwa um ein Drittel schwächer als die des Donators. Im Gegenteil zu dem System mit Aminoacridon ist die Absorption im kleinen Wellenlängen-Bereich, in dem das Biphenyl-PMO absorbiert, im System mit Diethylaminocumarin nur sehr schwach. Dadurch kann ein Energietransfer vom Biphenyl-PMO, und zwar durch die Detektion einer neuen Anregung für Emission des Akzeptors im Bereich der Absorption des PMOs, nachgewiesen werden. Im System mit Aminoacridon liegt eine teilweise Überlappung seiner Absorption mit dieser des PMOs vor, wodurch die Detektion der neuen Absorptionsbande erschwert ist.

#### **4.3.5 Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator und Diethylaminocumarin (2) sowie Dibenzothiacarbocyanin (3) als Akzeptoren**

Dibenzothiacarbocyanin wurde als Akzeptor für Diethylaminocumarin (Abbildung 122) ausgewählt, um den Energietransfer vom Biphenyl-PMO auf Dibenzothiacarbocyanin über zwei verschiedene Vermittler-Farbstoffe zu vergleichen. Wie für das Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System beschrieben, überlappt eine Absorptionsbande von Dibenzothiacarbocyanin auch mit der Emissionsbande von Biphenyl-PMO, was teilweise auch einen direkten Energietransfer vom Biphenyl-PMO auf Dibenzothiacarbocyanin ermöglicht.



**Abbildung 122:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphényl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von Diethylaminocumarin (grün,  $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l, Anregung der Emission bei 422 nm) und Dibenzothiacarbocyanin (violett,  $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l, Anregung der Emission bei 554 nm) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

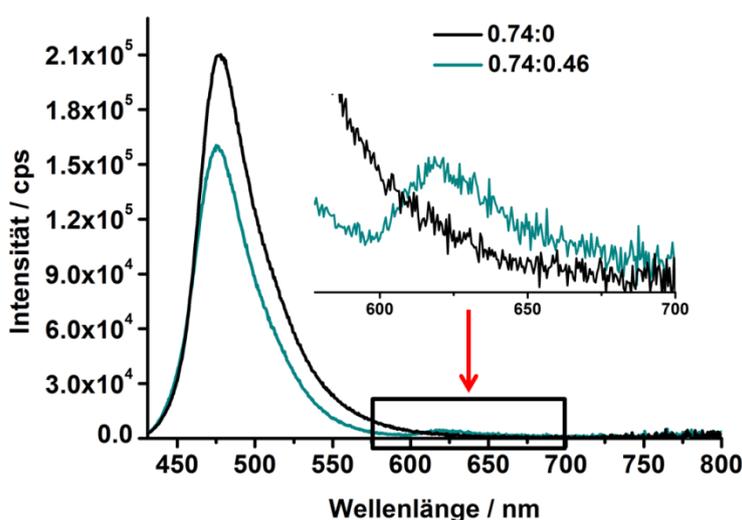
**Tabelle 28:** Maxima der Absorption bzw. Anregung sowie Emission des Donators Biphényl-PMO, des Vermittler-Farbstoffes Diethylaminocumarin und des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin.

|                        | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Biphényl-PMO           | 309                        | 374                      |
| Diethylaminocumarin    | 440                        | 476                      |
| Dibenzothiacarbocyanin | 589                        | 624                      |

#### 4.3.5.1 Diethylaminocumarin (2)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System

Aus dem Emissionsspektrum des Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Gemisches in OTAC/H<sub>2</sub>O mit dem höchsten untersuchten Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin ist zu sehen, dass beim Anregen des Donators Diethylaminocumarin bei 421 nm nur eine sehr schwache Emission des Akzeptors beobachtet wird (Abbildung 123). Die Emissionsintensität des Donators hat ebenfalls nur leicht abgenommen. Das weist darauf hin, dass bei diesem Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis kein effizienter Energietransfer zwischen dem Donator und Akzeptor in im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch stattfindet. Ein möglicher

Grund dafür ist eine kleine Konzentration von Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin und folglich ein großer Donator/Akzeptor-Abstand, der wahrscheinlich viel größer als der Förster-Abstand ist. Beim System Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch wurde schon bei der kleineren Konzentration von Dibenzothiacarbocyanin eine viel effektivere Energieübertragung registriert (Abbildung 88). Dabei wurde eine höhere Konzentration des Donator-Farbstoffes (Aminoacridon) eingesetzt (um 6.6 Mal höher) als die des Donator-Farbstoffes im System Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin, was zu einem kleineren Donator/Akzeptor-Abstand im System mit Aminoacridon und folglich zu einer effizienteren Energieübertragung führt.



**Abbildung 123:** Emissionsspektrum von Diethylaminocumarin ( $2.90 \times 10^{-5}$  mol/l) und Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch, gemessen bei Anregung von 421 nm.

#### 4.3.5.2 Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin (2)/Dibenzothiacarbocyanin (3)-System

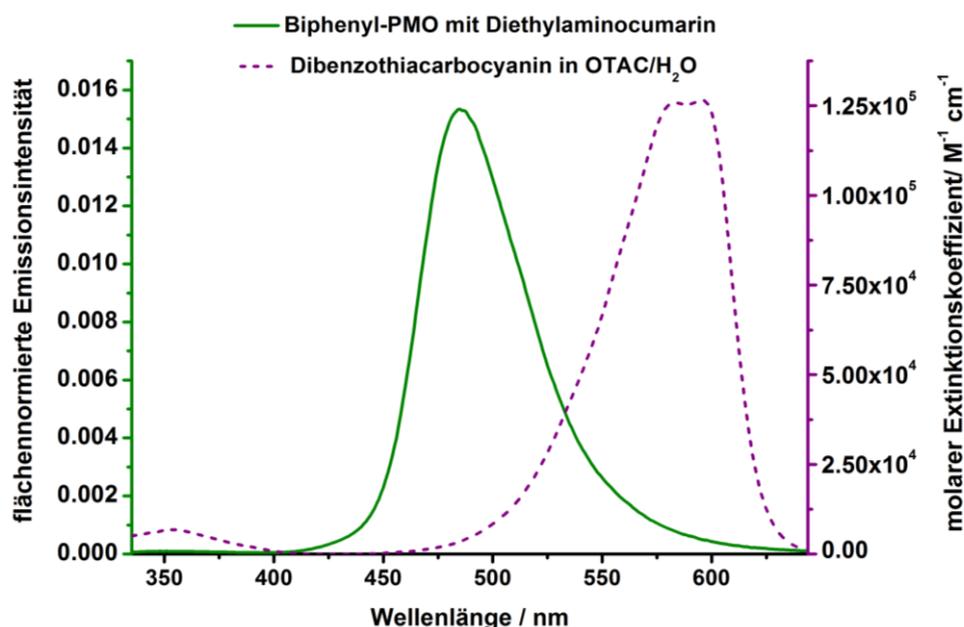
Zum Darstellen des Drei-Chromophor-Systems wurden unterschiedliche Konzentrationen von Dibenzothiacarbocyanin und ein konstantes Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.744 eingesetzt, weil bei diesem Verhältnis die Emissionsintensität von Diethylaminocumarin maximal und die Energietransfereffizienz vom Biphenyl-PMO hoch ist (90.9 %) (Abbildung 116).

Zunächst wurde das für die Berechnung des charakteristischen Förster-Abstandes erforderliche spektrale Überlappungsintegral bestimmt. Da Diethylaminocumarin bis 500 nm absorbiert und Dibenzothiacarbocyanin ab etwa 575 nm emittiert, wurde das

Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  im Bereich zwischen 500 und 575 nm berechnet. Die Berechnung erfolgte wie oben für Biphenyl-PMO/Aminoacridon-System. Der dabei erhaltene Wert  $1.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$  ist um 2.6 Mal kleiner als das Überlappungsintegral für das Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Donator-Akzeptor-Paar ( $2.75 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ ).

Das Überlappungsintegral der Emissionsbande von Diethylaminocumarin und der Absorptionsbande von Dibenzothiacarbocyanin im Wellenlängenbereich von 500 bis 575 nm betrug 71 %. Das Überlappungsintegral im Gesamtbereich der normierten Emissionsfläche des Donators (von 335 bis 644 nm) wurde dabei als 100 % gesetzt.

Das Überlappungsintegrals  $J(\lambda)$  wurde zwischen dem flächennormierten Emissionsspektrum von dem mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMO (Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74) und dem UV/Vis-Spektrum von Dibenzothiacarbocyanin (Abbildung 124) berechnet.



**Abbildung 124:** Flächennormiertes Emissionsspektrum des mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMOs (gemessen als Feststoff bei Anregung von 325 nm) und UV/Vis-Spektrum als Extinktionskoeffizient des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin (gemessen in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

Die mit den zwei Orientierungsfaktoren aus dem oben erhaltenen Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  berechneten Förster-Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  zwischen Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin (Tabelle 29) sind nur etwas kleiner als für das System Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin (Tabelle 16), obwohl das Überlappungsintegral hier

viel kleiner ist. Der Grund dafür ist die höhere Quantenausbeute  $Q_0$  des Donators (mit Diethylaminocumarin beladenes Biphenyl-PMO).

Der Mittelwert der beiden Förster-Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  beträgt etwa 34 Å und ist damit fast identisch mit dem Porendurchmesser des extrahierten PMOs (35 Å), so dass auch in diesem System ein effizienter Energietransfer schon bei sehr kleiner Konzentration der Farbstoffe erreicht werden kann.

**Tabelle 29:** Die Förster-Abstände des Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators (mit Diethylaminocumarin beladenes Biphenyl-PMO)  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

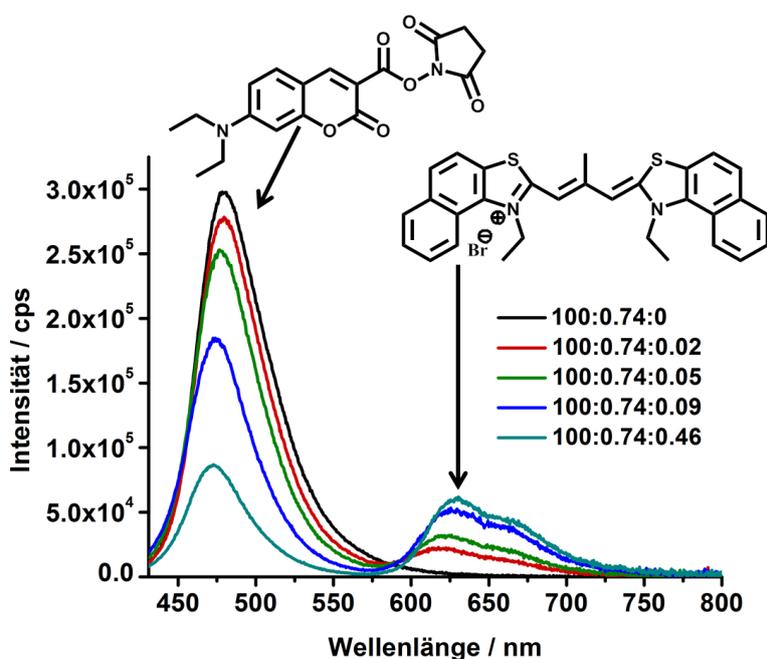
| Donator      | Vermittler                    | Akzeptor                         | $Q_0^{[a]}$ | $J^{[b]}/$<br>$\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}/$<br>Å | $R_{02}/$<br>Å |
|--------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------|---|-------|-------|----------------|----------------|
| Biphenyl-PMO | Diethyl-<br>amino-<br>cumarin | Dibenzo-<br>thiacarbo-<br>cyanin | 0.188       | $1.05 \times 10^{-13}$                    | 0.667 | 0.475 | 34.7           | 32.7           |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 500 und 575 nm.

Die im Absorptionsbereich von Diethylaminocumarin angeregten Emissionsspektren der mit verschiedenen Mengen von Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben zeigen, dass die Emissionsintensität des Akzeptors relativ zu Emissionsintensität des Donators (nur mit Diethylaminocumarin beladenes PMO) schwach ist (Abbildung 125). Die Energietransfereffizienz auf Dibenzothiacarbocyanin, die aus der Abnahme der Emissionsintensität des Donators bestimmt wurde, ist beim Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis von 100:0.46 mit Diethylaminocumarin als Vermittler kleiner (80.4 %) im Vergleich zu der mit Aminoacridon als Vermittler (91.8 %), wobei ein ähnliches Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis vorlag. Da in beiden Fällen der Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin im PMO ähnlich ist, entstehen in beiden Fällen im gleichen Maße Aggregate dieses Farbstoffes. Also ist der Grund für die schwache Emissionsintensität des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin bei diesen Proben nicht die leichtere Entstehung der Aggregate, sondern der weniger effiziente Energietransfer von

Diethylaminocumarin auf Dibenzothiacarbocyanin als von Aminoacridon auf diesen Farbstoff. Das ist zum einen wahrscheinlich die Folge des etwas kleineren Förster-Abstandes beim System mit Diethylaminocumarin (Mittelwert 31 Å) als beim System mit Aminoacridon (34 Å) und zum anderen die Folge des größeren Abstandes zwischen dem Donator Diethylaminocumarin und dem Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin. Der Unterschied im Donator/Akzeptor-Abstand wird hier durch verschiedene Konzentrationen der Donatoren in beiden Systemen verursacht. So ist der molare Verhältnis zwischen Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin 0.74:0.46 und zwischen Aminoacridon und Dibenzothiacarbocyanin 4.88:0.50. Da im zweiten Fall die Konzentration des Donators höher ist, wird der Abstand zwischen Donator und Akzeptor kleiner und die Energietransfereffizienz höher.

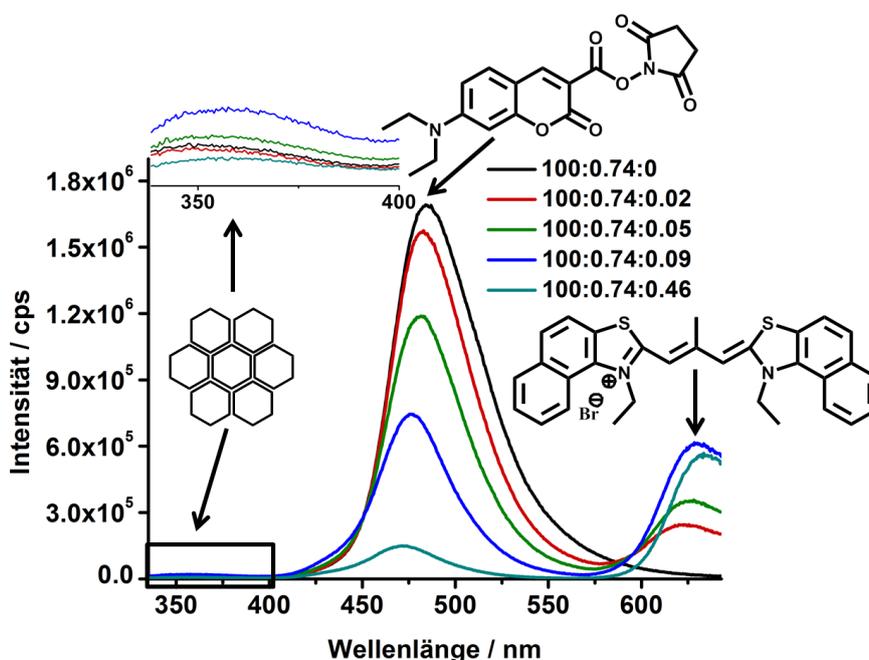


**Abbildung 125:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (gemessen bei Anregung von 421 nm) mit den in der Legende dargestellten molaren Biphenyl-PMO/ Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnissen.

Wie man aus den im Absorptionsbereich des Biphenyl-PMOs angeregten Emissionsspektren der beladenen PMO-Proben sieht, erfolgt beim Anregen der Biphenyl-Gruppen ein Energietransfer auf Diethylaminocumarin und weiter auf Dibenzothiacarbocyanin (Abbildung 126). Mit steigender Menge an Akzeptor sinkt aufgrund des Energietransfers die Emissionsintensität von Diethylaminocumarin und gleichzeitig nimmt die Emissionsintensität des Akzeptors bis zu einem Verhältnis von 100:0.74:0.092 zu. Danach sinkt die

Emissionsintensität des Akzeptors, die, wie beim Anregen im Absorptionsbereich von Diethylaminocumarin, relativ schwach ist. Im Ausschnitt (Abbildung 126) ist die nicht gequenchte Emission vom Biphenyl-PMO dargestellt, die durch nicht vollständige Energieübertragung auf Diethylaminocumarin übriggeblieben ist. Wie man sieht, entspricht hier die Veränderung der Emissionsintensität des PMOs nicht der Tendenz der steigender Konzentration des Akzeptors, was wahrscheinlich auf eine sehr schwache Emissionsintensität und daraus folgende größere Messfehler zurückzuführen ist.

Da die Emissionsintensität des Akzeptor-Farbstoffes schon ab dem Verhältnis von 100:4.88:0.46 sinkt und generell sehr niedrig ist, wurden keine weiteren Proben mit einem höheren Gehalt an den Akzeptor-Farbstoff dargestellt.



**Abbildung 126:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (gemessen bei Anregung von 325 nm) mit den in der Legende dargestellten molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/ Dibenzothiacyanin-Verhältnissen.

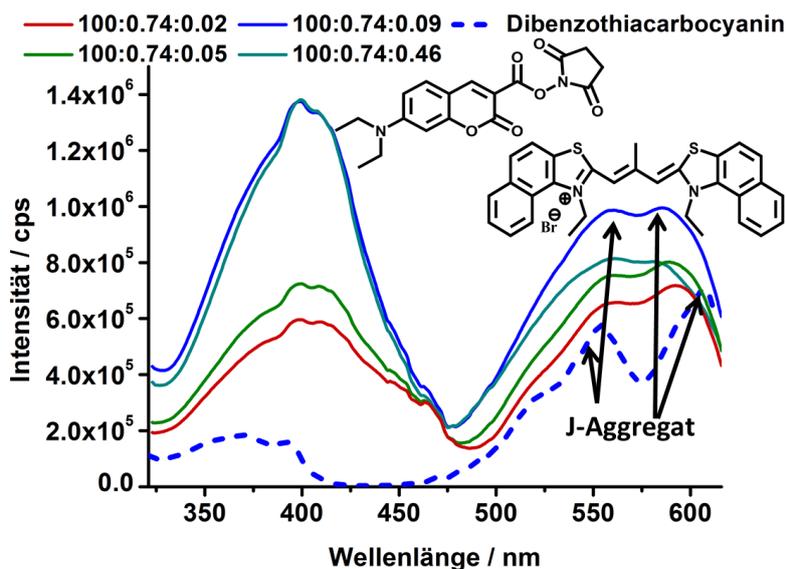
Die beladenen Biphenyl-PMO-Proben zeigen in den Emissionsspektren mit steigender Konzentration des Akzeptors, wie bei den anderen Systemen auch, eine Blauverschiebung der Emission des Donators (Diethylaminocumarin) und eine Rotverschiebung der Emission des Akzeptors (Dibenzothiacyanin) (Abbildung 126). Tabelle 30, in der die Emissionsmaxima zusammengefasst sind, zeigt, dass die Emission des Donators sich um insgesamt 13 nm verschiebt. Die Emission des Akzeptors verschiebt sich um insgesamt 10 nm.

**Tabelle 30:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge (angeregt bei 325 nm) des Donators Diethylaminocumarin und des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin in den beladenen Biphenyl-PMO-Proben.

| molares Verhältnis<br>Diethylaminocumarin/Dibenzothia-<br>carbocyanin | Maxima der<br>Emission des<br>Donators/ nm | Maxima der Emission<br>des Akzeptors/ nm |
|---|--|--|
| 0.74:0  | 485  | -  |
| 0.74:0.02   | 483  | 624                                      |
| 0.74:0.05   | 481  | 627                                      |
| 0.74:0.09   | 476  | 630                                      |
| 0.74:0.46   | 472  | 634                                      |

Durch die Aufnahme der Anregungsspektren für die Emission von Dibenzothiacarbocyanin bei 626 nm von den beladenen PMO-Proben wurde der Energietransfer von Diethylaminocumarin auf diesen Farbstoff bestätigt. Beim Vergleich dieser Anregungsspektren mit dem Anregungsspektrum von Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O (blau gestrichelt) wurde bei den beladenen PMO-Proben eine neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei 421 nm detektiert, die der Absorption von Diethylaminocumarin entspricht (Abbildung 127).

Im Absorptionsbereich von Dibenzothiacarbocyanin wurden bei allen beladenen PMO-Proben und im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch eine im Vergleich zu Monomer-Bande (Maximum bei 589 nm, Abbildung 122) blauverschobene (Maximum bei etwa 559 nm) und eine rotverschobene Bande (Maxima bei der kleinsten Beladung 593 nm und in OTAC/H<sub>2</sub>O bei 606 nm) detektiert. Das deutet auf Entstehung emissionsfähiger, zueinander geeigneter J-Aggregate. Die Intensität der Anregungsbanden nimmt mit steigendem Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin zu, was bedeutet, dass keine amorphen oder H-Aggregate entstehen, die nicht emissionsfähig sind. Die Abnahme der Emissionsintensität ab dem Verhältnis von 100:0.74:0.46, ist wahrscheinlich in diesem System mit Dibenzothiacarbocyanin auf Konzentrations-*Quenching* und auf eine steigende Größe der J-Aggregate zurückzuführen.

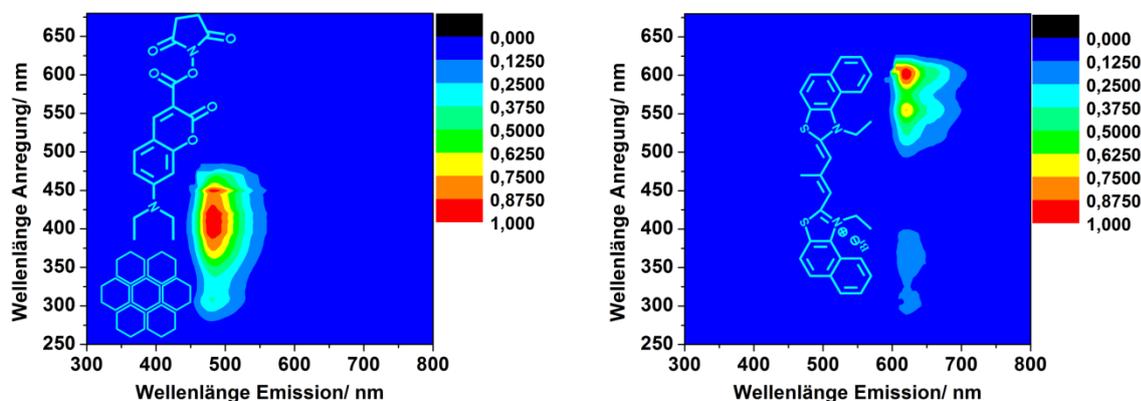


**Abbildung 127:** Anregungsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphenyl-PMO-Proben (durchgezogene Linie) und Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (gestrichelte Linie; die gleiche Farbe entspricht der gleichen Konzentration des Farbstoffes:  $3.57 \times 10^{-6}$  mol/l). Spektren gemessen für die Emission bei 626 nm (PMOs) und 622 nm (Farbstoff). Die Kurven wurden geglättet.

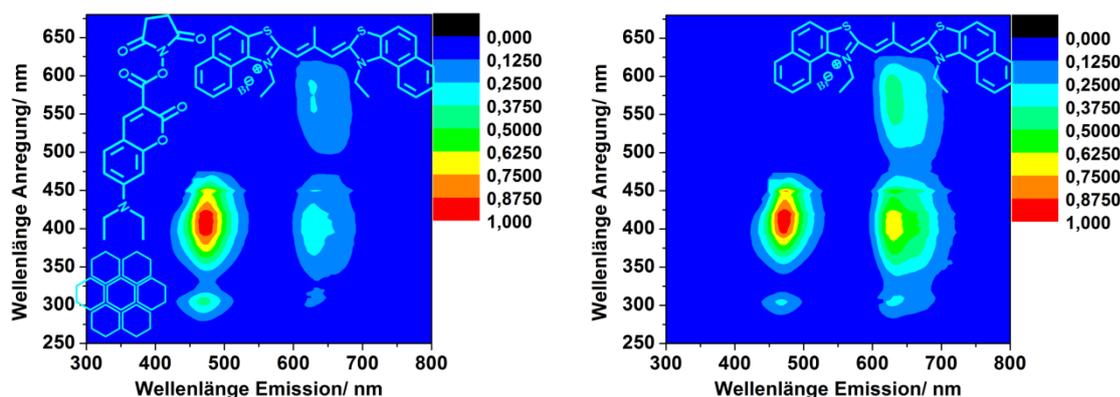
Wie oben beim Vergleich der Biphenyl-PMO/Dibenzothiacarbocyanin- und Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-Systeme festgestellt, erfolgt zwischen dem Biphenyl-PMO und Dibenzothiacarbocyanin ein Ein-Schritt-FRET (siehe 4.3.2.2). Da aus den oben aufgeführten Emissions- und Anregungsspektren (Abbildung 125, Abbildung 126 und Abbildung 127) folgt, dass im System mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin die Energie von den Biphenyl-Einheiten auf Diethylaminocumarin und weiter auf Dibenzothiacarbocyanin transportiert wird (Zwei-Schritt-FRET), gehört auch dieses System zum Typ mit parallelem Ein- und Zwei-Schritt-FRET.

Bei einem Vergleich der 2D-Fluoreszenz-Spektren der mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Proben mit denen der mit nur Diethylaminocumarin beladenen PMO-Probe (Abbildung 128, links) sowie mit denen von Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O (Abbildung 128, rechts) wurde eine verstärkte Emission von Dibenzothiacarbocyanin mit einem Maximum bei etwa 675 nm festgestellt, die im Bereich zwischen 275 und 400 nm angeregt wird. Der Grund dafür ist der Beitrag der Absorption von Biphenyl-PMO im Bereich von 275 bis 350 nm und der Beitrag der Absorption von Diethylaminocumarin ab 350 nm infolge des Energietransfers. Die im Bereich der Absorption von Biphenyl-PMO und Diethylaminocumarin angeregte Emission des Akzeptors nimmt mit

steigender Menge an Akzeptor zu, wobei die in diesem Bereich angeregte Emission stärker ist als die im Bereich der „eigenen“ Absorption des Akzeptors angeregte Emission. Das deutet auf einen erfolgreichen Energietransfer hin (Abbildung 129, rechts).



**Abbildung 128:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren des Biphényl-PMOs beladen mit Diethylaminocumarin mit einem molaren Biphényl/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74 (links) und von Dibenzothiacarbocyanin ( $6.03 \times 10^{-6}$  mol/l) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 129:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von den mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphényl-PMO-Proben. Die molaren Biphényl-PMO/Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnisse sind: 100:0.74:0.09 (links) bzw. 100:0.74:0.46 (rechts).

Die Energietransfereffizienz  $E_{23}$  zwischen dem Donator Diethylaminocumarin und Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin wurde wie für das Biphényl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin-System berechnet, wobei die Emission bei der Absorptionswellenlänge von Diethylaminocumarin (421 nm) angeregt wurde. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 31 aufgeführt. Die maximale Energietransfereffizienz vor Auftreten des *Quenchings* der Emission des Akzeptors beträgt beim Verhältnis von 100:0.74:0.46 80.4 %. Die maximale Energietransfereffizienz  $E_{23}$  im mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin beladenen PMO-Material mit dem molaren Verhältnis von

100:4.88:0.34 betrug 86.8 %, wobei auch erst bei diesem Verhältnis bei der Anregung der Emission im Bereich der Absorption von Biphenyl-PMO *Quenching* der Emission des Akzeptors festgestellt wurde. Der Energietransfer auf Dibenzothiacarbocyanin erfolgt also in den beladenen Biphenyl-PMO-Materialien bei den gegebenen Bedingungen effizienter von Aminoacridon ausgehend als von Diethylaminocumarin. Die Ursachen dafür wurden bereits oben diskutiert (kleinerer Förster-Abstand und größerer Donator/Akzeptor-Abstand beim Beladen mit Diethylaminocumarin).

Die Abstände  $r_1$  und  $r_2$  zwischen dem Donator Diethylaminocumarin und dem Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin wurden aus der Energietransfereffizienz  $E_{23}$  und den Förster-Abständen  $R_{01}$  und  $R_{02}$  berechnet (Tabelle 31). Bei den ersten zwei Proben mit kleinem Gehalt an Akzeptor sind die mittleren Abstände zwischen Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin  $r_2$  größer als Porendurchmesser des Biphenyl-PMOs (35 Å). Das bedeutet, dass bei diesen Konzentrationen die Farbstoff-Moleküle überwiegend entlang der Poren vorliegen.

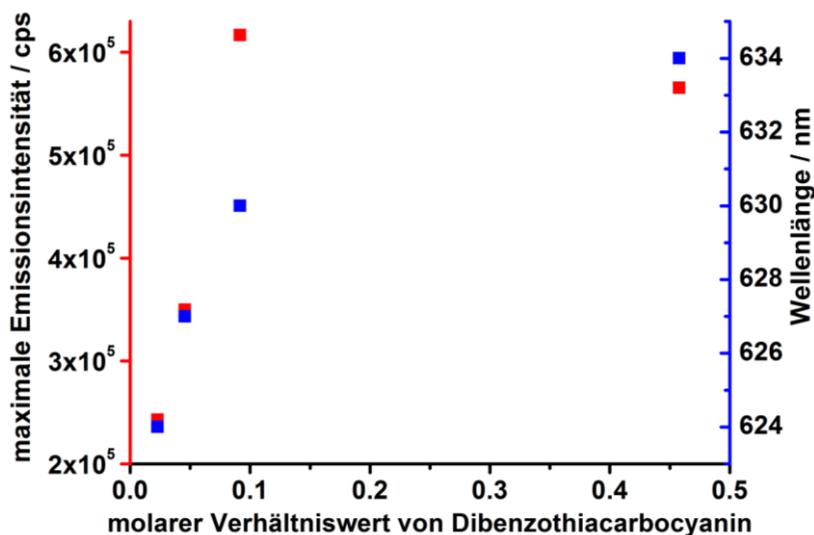
**Tabelle 31:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{23}$  zwischen dem Donator Diethylaminocumarin und dem Akzeptor Dibenzothiacarbocyanin und die daraus berechneten mittlere Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ , sowie die berechnete Energietransfereffizienz  $E_{123}$  von Biphenyl-PMO über Diethylaminocumarin auf Dibenzothiacarbocyanin.

| molares Verhältnis  |             |              |                |                |
|---|-------------|--------------|----------------|----------------|
| Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/<br>Dibenzothiacarbocyanin | $E_{23}/\%$ | $E_{123}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
| 100:0.74:0.02   | 13.1        | 11.9         | 47.4           | 44.8           |
| 100:0.74:0.05   | 26.9        | 24.5         | 40.9           | 38.6           |
| 100:0.74:0.09   | 54.0        | 49.1         | 33.7           | 31.8           |
| 100:0.74:0.46   | 80.4        | 73.1         | 27.3           | 25.8           |

Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs vom Biphenyl-PMO über Diethylaminocumarin auf Dibenzothiacarbocyanin ist in Tabelle 31 aufgeführt. Die für die Berechnungen eingesetzte Energietransfereffizienz  $E_{12}$  von Chromophor 1 (Biphenyl-PMO) auf Chromophor 2 (Diethylaminocumarin) für ein Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74 beträgt 90.9 %. Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  steigt steil bis zu einem Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis von

100:0.74:0.09, dann erfolgt eine langsame Zunahme wobei die maximale Effizienz 73.1 % beträgt.

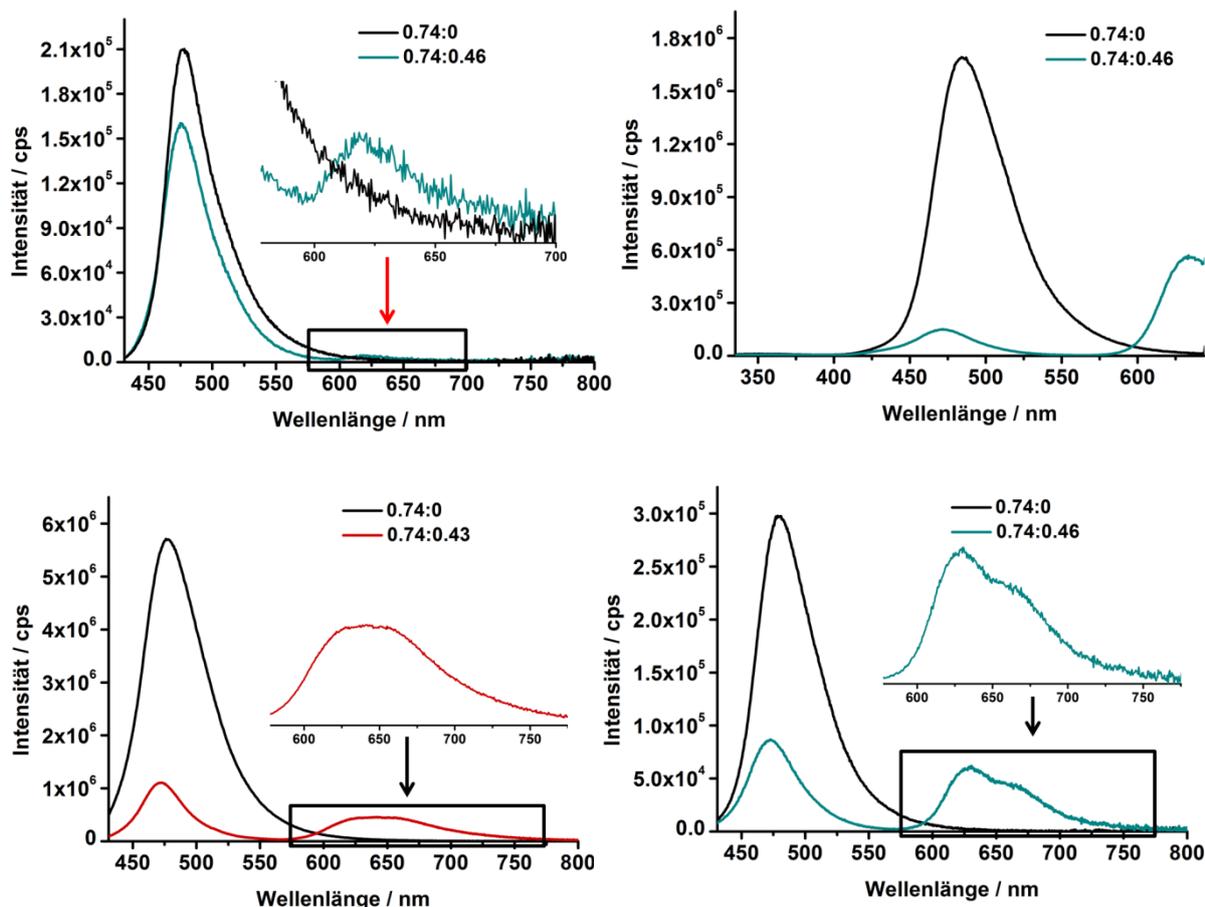
Die Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin (Abbildung 130) nimmt zunächst steil zu, was auf eine Freisetzung der Anregungsenergie des Donators (Biphenyl-PMO) als Emission des Akzeptors hindeutet. Danach erfolgt eine leichte Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors.



**Abbildung 130:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Wellenlängen des Maximums der Emissionsbande (blau) von Dibenzothiacarbocyanin in den beladenen mit Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin PMO-Proben mit verschiedenem Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin, Emission angeregt bei 325 nm. Auftragung für Proben in Abbildung 126.

Aufgrund einer schwachen Emissionsintensität von Dibenzothiacarbocyanin im Vergleich zu dieser von Diethylaminocumarin und der Abnahme von dieser schon bei dem niedrigen Gehalt an Dibenzothiacarbocyanin (Verhältnis 100:0.74:0.46) wurden nur wenige PMO-Proben mit diesem Farbstoff-Gemisch beladen.

Des Weiteren wurde der Energietransfer von Diethylaminocumarin auf Dibenzothiacarbocyanin in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit dem in den Poren von MCM-41-Silica und von Biphenyl-PMO bei vergleichbaren Farbstoff-Verhältnissen verglichen. Im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch wurde bei einem Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Verhältnis von 0.74:0.46 kein effizienter Energietransfer registriert. (Abbildung 131, oben).



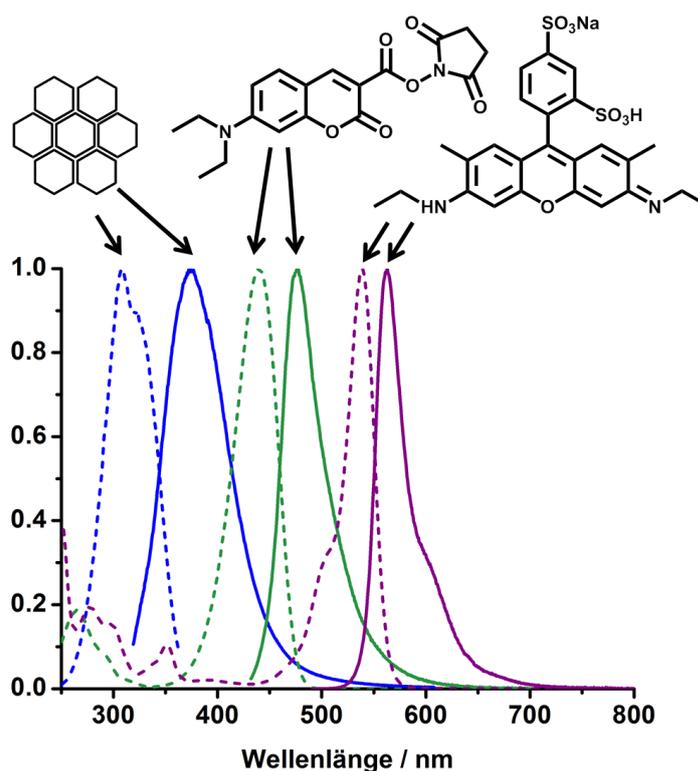
**Abbildung 131:** Emissionsspektren von Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin in OTAC/H<sub>2</sub>O (oben), mit Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin beladenen MCM-41- (links) und Biphényl-PMO-Proben (rechts), gemessen bei Anregung von 421 nm. Emission von einer mit Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin beladenen Biphényl PMO-Probe (rechts oben), die bei einer Anregung von 325 nm gemessen wurde.

Beim Einlagern in die Poren von MCM-41-Silica und von Biphényl-PMO werden Diethylaminocumarin und Dibenzothiacarbocyanin näher zueinander gebracht, wobei bei einem ähnlichen Donator/Akzeptor-Verhältnis wie im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch ein effizienter Energietransfer in den Poren der beladenen Materialien registriert wird (Abbildung 131, unten). Die Energietransfereffizienz beträgt in der beladenen MCM-41-Probe (Donator/Akzeptor-Verhältnis von 0.74:0.43) bzw. in der beladenen Biphényl-PMO-Probe (Donator/Akzeptor-Verhältnis von 0.74:0.46) jeweils 88 % und 80 %. Die Emissionsintensität des Akzeptor-Farbstoffes in der beladenen PMO-Probe ist beim Anregen im Bereich der Absorption des Biphényl-PMOs (bei 325 nm) höher (Abbildung 131, Emissionsspektrum rechts oben) als die beim Anregen im Absorptionsbereich des Vermittler-Farbstoffes (bei 421 nm). Dies ist wahrscheinlich auf den Beitrag der Energieübertragung von Biphényl-Einheiten auf den Vermittler- und weiter auf den Akzeptor-Farbstoff und auf den Beitrag der

direkten Energieübertragung von Biphenyl-Einheiten auf den Akzeptor-Farbstoff zurückzuführen. Die Intensität der Emissionsbande der J-Aggregate (Maximum bei etwa 675 nm) ist bei der MCM-41-Probe vergleichbar mit der der Monomer-Bande (Maximum bei etwa 625 nm). Bei der beladenen Biphenyl-PMO-Probe ist die J-Bande schwächer als die Monomer-Bande. Das gleiche wurde auch bei den mit Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin und mit Aminoacridon/Indodicarbocyanin beladenen MCM-41-Proben beobachtet. Wahrscheinlich können die Cyanin-Farbstoffmoleküle, die ein positiv geladenes N-Atom enthalten, in der im Vergleich zum Biphenyl-PMO polarerer Umgebung von MCM-41 näher zu Porenwand gelangen und dort eher als beim PMO Aggregate bilden.

#### **4.3.6 Drei-Chromophor-System mit Biphenyl-PMO als Donator, Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G als Akzeptoren**

Aufgrund der guten Überlappung der Absorptionsbande von Sulforhodamin G mit der Emissionsbande von Diethylaminocumarin wurde auch Sulforhodamin G als Akzeptor für Diethylaminocumarin ausgesucht (Abbildung 132), um den Energietransfer von Biphenyl-PMO über Diethylaminocumarin auf zwei verschiedenen Akzeptor-Farbstoffe zu vergleichen. Auch in diesem System überlappt die Emissionsbande von Biphenyl-PMO (blau durchgezogen) mit der Absorptionsbande des Chromophors 3 (Sulforhodamin G, lila gestrichelt) im Bereich der kleinen Wellenlängen, was auch teilweise einen direkten Energietransfer von PMO auf dieses Farbstoff ermöglicht.



**Abbildung 132:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphényl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). UV/Vis- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von Diethylaminocumarin (grün,  $3.48 \times 10^{-5}$  mol/l, Anregung der Emission bei 422 nm) und Sulforhodamin G (violett,  $7.92 \times 10^{-6}$  mol/l, Anregung der Emission bei 480 nm) in OTAC/H<sub>2</sub>O.

**Tabelle 32:** Maxima der Absorption bzw. Anregung sowie der Emission des Donators Biphényl-PMO, des Vermittlers Diethylaminocumarin und des Akzeptors Sulforhodamin G.

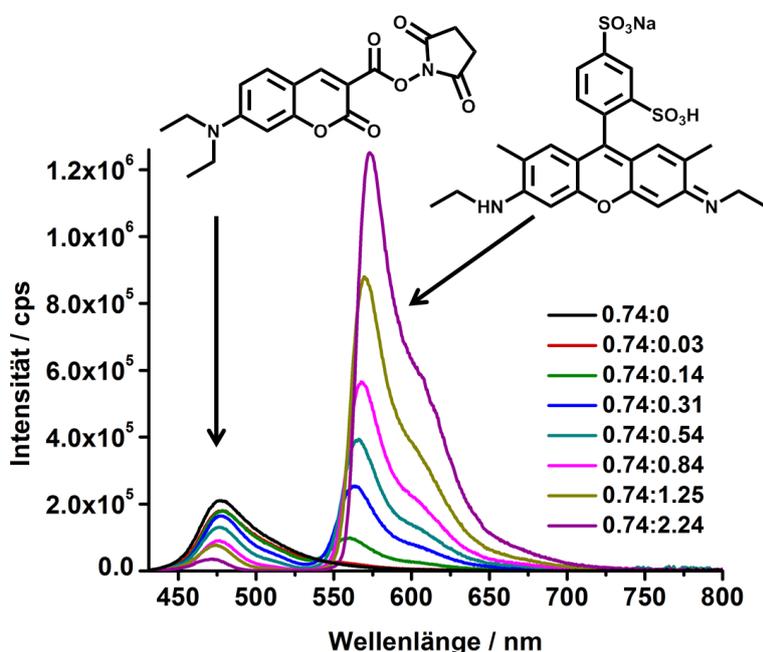
|                     | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| Biphényl-PMO        | 309                        | 374                      |
| Diethylaminocumarin | 440                        | 476                      |
| Sulforhodamin G     | 540 / 504                  | 563                      |

#### 4.3.6.1 Diethylaminocumarin (2)/Sulforhodamin G (5)-System

Die Emissionsspektren von dem Gemisch Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G in OTAC/H<sub>2</sub>O zeigen ein effektives Anregungsenergietransfer (Abbildung 133). Die Emissionsintensität von Sulforhodamin G ist dabei viel höher als die des Donators. Eine erhebliche Verstärkung der Emissionsintensität in Tensiden wurde bereits bei anderen Rhodamin-Farbstoffen beobachtet.<sup>[195]</sup> Der Grund dafür ist eine verhinderte intramolekulare Rotation eines aromatischen Ringes um eine Einfachbindung. Dadurch wird die Relaxation

des angeregten Zustandes durch die Rotation verringert. Bei dem eingesetzten Sulforhodamin G spielt die elektrostatische Wechselwirkung der negativ geladenen Sulfonsäure-Gruppe mit positiv geladenen Stickstoff-Atomen von Tensid-Micelle eine zusätzliche positive Auswirkung auf Emissionseigenschaften des eingelagerten Farbstoffes. Die elektrostatischen Wechselwirkungen führen dabei dazu, dass das Farbstoff-Molekül tiefer in den Stern-Schicht der Micelle eingezogen und durch Tensid-Moleküle auch separiert eingelagert wird.<sup>[194]</sup> Dadurch, dass die Farbstoff-Moleküle aus einer wässrigen Lösung in eine wasserarme micellare Umgebung gelangen und mit einer kleineren Menge der als *Quencher* fungierenden Wasser-Molekülen in einen Kontakt kommen, wird die Emissionsintensität des Farbstoffes verstärkt.

Weiterhin zeigen die aufgenommenen Emissionsspektren, dass sogar bei sehr hohen Konzentrationen an Sulforhodamin G kein *Quenching* der Emission auftritt, was wahrscheinlich auf eine Isolierung von Wasser-Molekülen in der Mizelle zurückzuführen ist (Abbildung 133). Auch in diesem System wurde eine Rotverschiebung der Emission des Akzeptors und eine Blauverschiebung der Emission des Donators beobachtet.



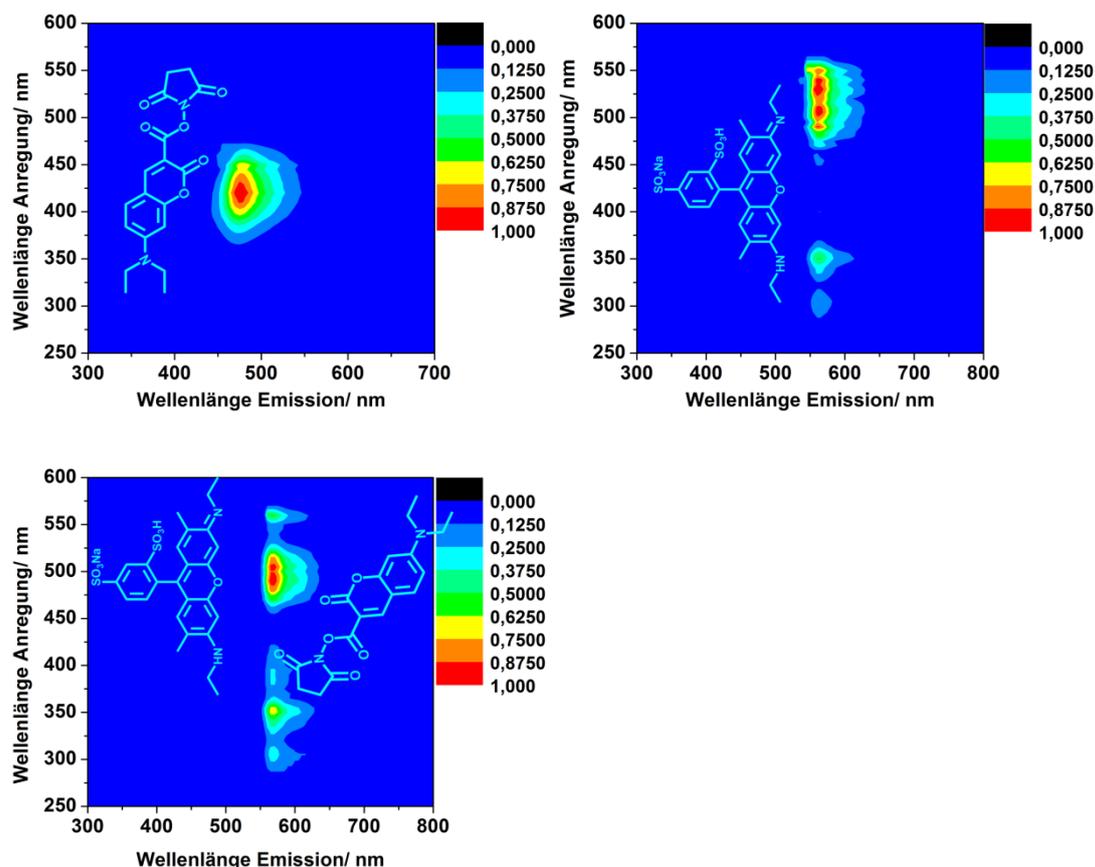
**Abbildung 133:** Emissionsspektren von Diethylaminocumarin ( $2.90 \times 10^{-5}$  mol/l) und Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Proben in OTAC/H<sub>2</sub>O bei den jeweils angegebenen molaren Verhältnissen, gemessen bei Anregung von 421 nm.

Die Rotverschiebung der Emission des Akzeptors erfolgt um insgesamt 20 nm und die Blauverschiebung der Emission des Donators um insgesamt 5 nm (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** Verschiebungen der Emissionswellenlänge (angeregt bei 421 nm) des Donators und des Akzeptors im Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Gemisch in OTAC/H<sub>2</sub>O.

| molares Verhältnis Diethylamino-<br>cumarin/ Sulforhodamin G | Maxima der Emission<br>des Donators/ nm | Maxima der Emission des<br>Akzeptors/ nm |
|--|---|--|
| 0.74:0   | 477                                     | -  |
| 0.74:0.03  | 477                                     | 553                                      |
| 0.74:0.14  | 477                                     | 558                                      |
| 0.74:0.31  | 477                                     | 563                                      |
| 0.74:0.54  | 476                                     | 565                                      |
| 0.74:0.84  | 475                                     | 568                                      |
| 0.74:1.25  | 473                                     | 570                                      |
| 0.74:2.24  | 472                                     | 573                                      |

Die 2D-Fluoreszenzspektren (Abbildung 134) der Farbstoff-Gemische zeigen eine neue Anregungsbande im Bereich zwischen 375 und 425 nm, welche der Absorption von Diethylaminocumarin entspricht und für die Emission von Sulforhodamin G bei Wellenlänge von 570 nm detektiert wird. Die Emissionsintensität des Akzeptors bei der Anregung im Bereich der Absorption von Diethylaminocumarin ist im Vergleich mit der bei der Anregung im Bereich der „eigenen“ Absorption des Akzeptors sehr schwach. Der schwache Energietransfer ist wahrscheinlich auf eine kleine Konzentration der beiden Farbstoffe und folglich einen großen Donator/Akzeptor-Abstand zurückzuführen.

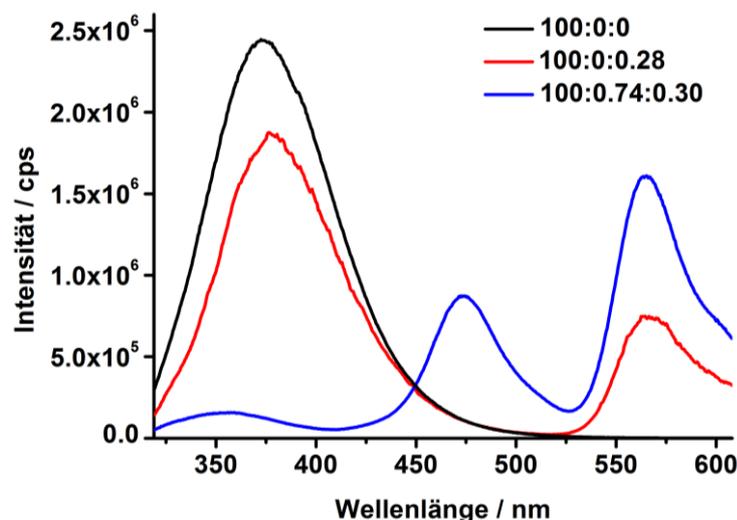


**Abbildung 134:** Kontur-Plot-Darstellung der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von Diethylaminocumarin (oben links,  $3,48 \times 10^{-5}$  mol/l), Sulforhodamin G (oben rechts,  $7,92 \times 10^{-6}$  mol/l) und von einer gemischten Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Probe (unten) im molaren Verhältnis von 0.74:0.84 in OTAC/H<sub>2</sub>O.

#### 4.3.6.2 Biphenyl-PMO/Sulforhodamin G (5)-System

Weiterhin wurde ein Biphenyl-verbrücktes PMO-Material mit dem Akzeptor-Farbstoff Sulforhodamin G ohne den Vermittler-Farbstoff Diethylaminocumarin beladen (ein Biphenyl-PMO/Sulforhodamin G-System). Die Emissionsspektren von dem nichtbeladenen Biphenyl-PMO (schwarz) und von den mit Sulforhodamin G (rot) bzw. mit Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G (blau) beladenen Biphenyl-PMO-Proben wurden verglichen (Abbildung 135). Die Proben wurden mit einem ähnlichen Verhältnis der Farbstoffe beladen, wobei die Anregung der Emission im Bereich der Absorption vom Biphenyl-PMO erfolgte. Da die Emissionsintensität vom Biphenyl-PMO (Maximum bei 374 nm) im Biphenyl-PMO/Sulforhodamin G-System abgenommen hat, kann ein Energietransfer von den Biphenyl-Einheiten auf den Farbstoff (ein Ein-Schritt FRET) bestätigt werden. Eine viel stärkere Abnahme der Emissionsintensität vom Biphenyl-PMO und viel intensivere Emission vom Sulforhodamin G im Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-System (grün) deuten auf den viel effizienteren Energietransfer in der Anwesenheit des

Vermittler-Farbstoffes Diethylaminocumarin (ein Zwei-Schritt-FRET). Also handelt es sich bei dem System um ein Drei-Chromophor-System mit den parallelen Ein- und Zwei-Schritt-FRETs.



**Abbildung 135:** Emissionsspektren (Anregung bei Wellenlänge von 309 nm) von Biphenyl-PMO (schwarz), von mit Sulforhodamin G (rot) sowie von mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G (blau) beladenen Biphenyl-PMO-Proben. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G an.

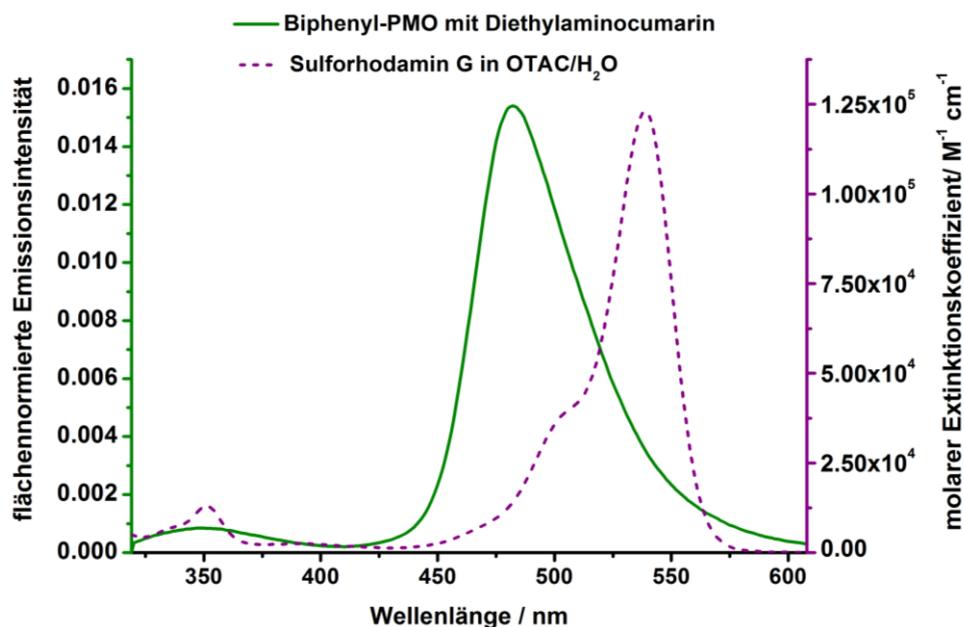
#### 4.3.6.3 Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin (2)/Sulforhodamin G (5)-System

Das Drei-Chromophor-System mit Sulforhodamin G wurde ebenfalls mit Biphenyl/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74 und verschiedenen Mengen an Chromophor 3 aufgebaut.

Für die Berechnung des Förster-Abstandes für Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Donator-Akzeptor-Paar erforderliches Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wurde wie oben beschrieben bestimmt. Da Diethylaminocumarin bis 500 nm absorbiert und Sulforhodamin G ab etwa 525 nm emittiert, wurde das Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  im Bereich zwischen 500 und 525 nm berechnet (Abbildung 132). Der dabei erhaltene Wert  $7.30 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$  (Tabelle 34) ist etwa 1.4fach kleiner als der Wert des Überlappungsintegrals für das Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-System. Der Grund dafür ist, dass während Extinktionskoeffizienten von Dibenzothiacarbocyanin und Sulforhodamin G vergleichbar sind, absorbiert Sulforhodamin G bei kleineren Wellenlängen.

Das Überlappungsintegral von 500 bis 525 nm betrug 34 %, wobei das Überlappungsintegral im Gesamtbereich der normierten Emissionsfläche des Donators (von 319 bis 608 nm) als 100 % gesetzt wurde.

Das für die Berechnung des Überlappungsintegrals eingesetzte flächennormierte Emissionsspektrum des Donators  $F(\lambda)$  (mit Diethylaminocumarin beladenes Biphenyl-PMO) und UV/Vis-Spektrum des Akzeptors Sulforhodamin G sind in Abbildung 136 dargestellt.



**Abbildung 136:** Flächennormiertes Emissionsspektrum des Donators (mit Diethylaminocumarin beladenes Biphenyl-PMO, gemessen als Feststoff bei Anregung von 309 nm) und UV/Vis-Spektrum als Extinktionskoeffizient des Akzeptors Sulforhodamin G (gemessen in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch).

Die Förster-Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  für das Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Donator-Akzeptor-Paar wurden aus dem oben erhaltenen Überlappungsintegral  $J(\lambda)$  wie oben beschrieben berechnet. Da das Überlappungsintegral kleiner ist als das für das Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Donator-Akzeptor-Paar, sind die Förster-Abstände  $R_{01}$  und  $R_{02}$  für das Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-System ebenfalls kleiner (Tabelle 34).

Da der mittlere Förster-Abstand etwa 30 Å beträgt und damit nur etwas kleiner als der Porendurchmesser des extrahierten PMOs (35 Å) ist, kann auch in diesem System ein effizienter Energietransfer schon bei einer sehr kleinen Konzentration der Farbstoffe erreicht werden.

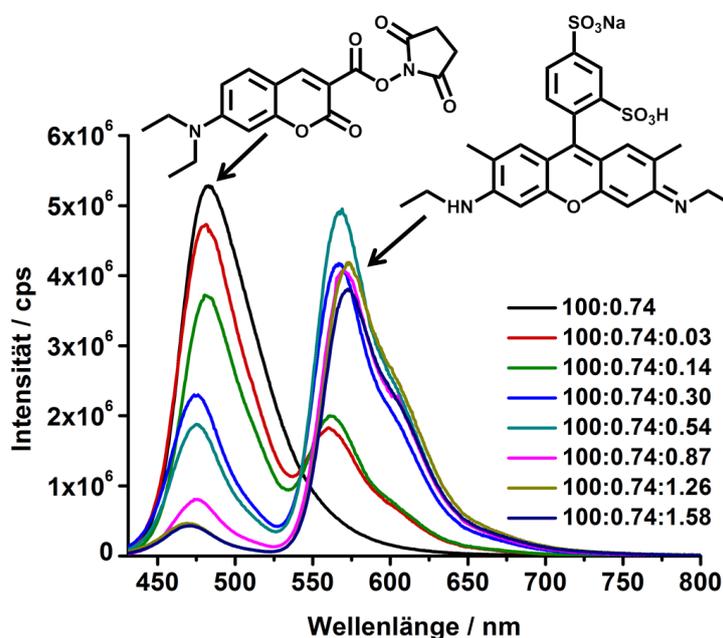
**Tabelle 34:** Die Förster-Abstände des Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Paars mit den für die Berechnungen eingesetzten Werten von der Quantenausbeute des Donators (mit Diethylaminocumarin beladenes Biphenyl-PMO)  $Q_0$ , dem Überlappungsintegral  $J$  und den Orientierungsfaktoren  $K_1$  sowie  $K_2$ .

| Donator      | Vermittler                    | Akzeptor             | $Q_0^{[a]}$ | $J^{[b]}/$<br>$\text{cm}^3 \text{M}^{-1}$ | $K_1$ | $K_2$ | $R_{01}/$<br>$\text{Å}$ | $R_{02}/$<br>$\text{Å}$ |
|--------------|-------------------------------|----------------------|-------------|---|-------|-------|-------------------------|-------------------------|
| Biphenyl-PMO | Diethyl-<br>amino-<br>cumarin | Sulfo-<br>rhodamin G | 0.134       | $7.30 \times 10^{-14}$                    | 0.667 | 0.475 | 30.8                    | 29.1                    |

[a] eine dimensionslose Größe, die bei der Multiplikation mit 100 als Prozent zu interpretieren ist.

[b] Das Überlappungsintegral  $J$  im Bereich zwischen 500 und 525 nm.

Wie die Emissionsspektren der mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben zeigen, erfolgt beim Anregen des Donators Diethylaminocumarin bei 421 nm ein effizienter Energietransfer auf Akzeptor (Abbildung 137).

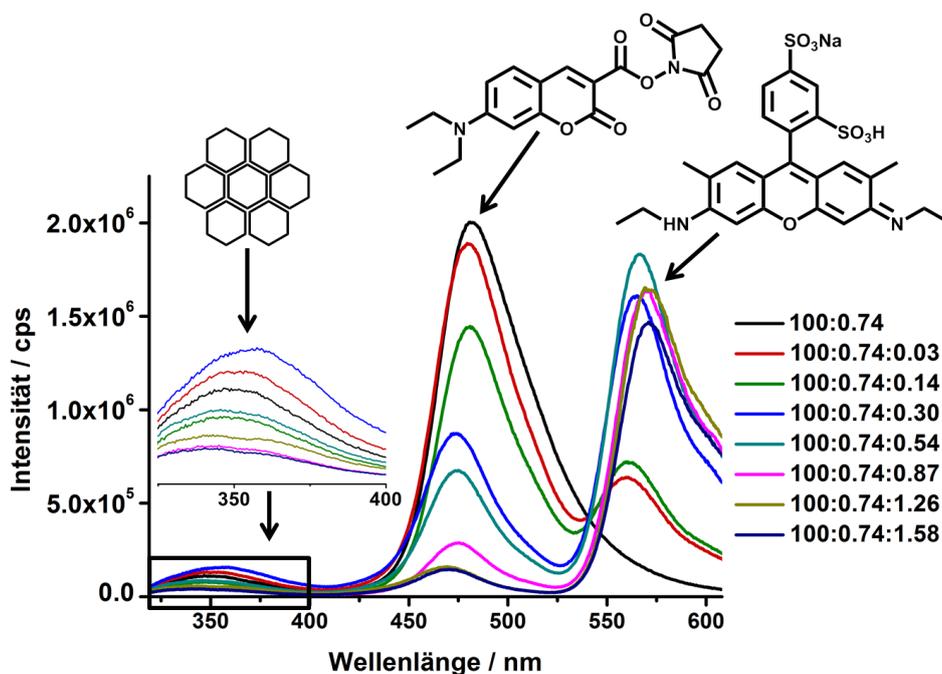


**Abbildung 137:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben (gemessen bei Anregung von 421 nm) mit den in der Legende dargestellten molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnissen.

Die im Absorptionsbereich des Biphenyl-PMOs (309 nm) angeregten Emissionsspektren zeigen, dass beim Anregen von den Biphenyl-Gruppen die Energie weiter auf

Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G transferiert wird, wobei die Emission von den beiden Farbstoffen detektiert wird (Abbildung 138). Dabei steigt die Emissionsintensität des Akzeptor-Farbstoffes Sulforhodamin G bis zu einem Verhältnis von 100:0.74:0.54. Die nachfolgende Abnahme der Emissionsintensität beim Erhöhen des Gehaltes an den Farbstoff ist relativ klein und die Emissionsintensität des Akzeptors bleibt stets fast so hoch wie die des alleinigen Donators. Das bedeutet, dass die Proben mit einer relativ hohen Konzentration von Sulforhodamin G ebenfalls sehr gute Energietransfer- und Emissionseigenschaften aufweisen. Ein möglicher Grund dafür kann eine nicht so stark wie bei Cyanin-Farbstoffen ausgeprägte Aggregatbildung sein, wobei Farbstoff-Moleküle wahrscheinlich überwiegend als Monomere vorliegen.

Der im Ausschnitt dargestellte Emissionsbereich vom Biphenyl-PMO zeigt, dass bei kleinen Konzentrationen von Sulforhodamin G keine Tendenz zu erkennen ist, was wahrscheinlich aufgrund sehr niedriger Emissionsintensität auf einen großen Fehler bei der Messung zurückzuführen ist. Nur die Emissionskurven der Proben mit den drei größten Konzentrationen von Sulforhodamin G zeigen eine Abnahme der Emissionsintensität des Donators Biphenyl-PMO mit dem zunehmenden Gehalt des Akzeptor-Farbstoffes Sulforhodamin G.



**Abbildung 138:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben (gemessen bei Anregung von 309 nm) mit den in der Legende dargestellten molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnissen.

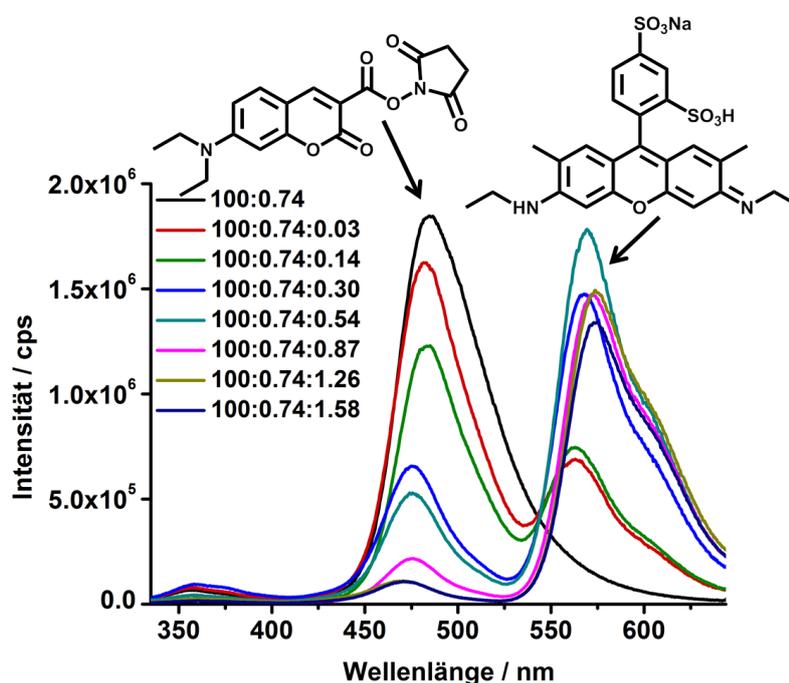
Mit einer zunehmenden Konzentration von Sulforhodamin G wurden auch bei diesem System aufgrund einer Vergrößerung von Aggregaten eine Blauverschiebung der Emission des Donators und eine Rotverschiebung der Emission des Akzeptors beobachtet (Abbildung 138). Die Emission des Donators verschiebt sich um insgesamt 12 nm, wobei bei den Proben mit den Verhältnissen von 100:0.74:0.14, 100:0.74:0.54 sowie 100:0.74:0.87 keine Verschiebung der Emissionsmaxima festgestellt wurde (Tabelle 35), was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich die Größe von Akzeptor-Aggregaten und folglich die Wellenlänge der nicht quenchten Emission des Donators (hier Diethylaminocumarin) nur langsam verändert. Die Probe mit der höchsten Konzentration von Sulforhodamin G zeigt dagegen eine leichte Rotverschiebung der Emission des Donators. Im Vergleich zu den Verschiebungen der Emissionsmaxima des Donators in OTAC/H<sub>2</sub>O (um insgesamt 5 nm) findet hier eine stärkere Blauverschiebung seiner Emission, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Donator und dem Akzeptor in den beladenen PMO-Proben hindeutet. Die Emission des Akzeptors wird aber ohne Ausnahmen um insgesamt 13 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

**Tabelle 35:** Verschiebung der Emission (angeregt bei 309 nm) des Vermittlers (Diethylaminocumarin) und des Akzeptors (Sulforhodamin G) in den beladenen Biphenyl PMO-Proben.

| molares Verhältnis Diethylamino-<br>cumarin/ Sulforhodamin G | Maxima der Emission<br>des Donators/ nm | Maxima der Emission des<br>Akzeptors/ nm |
|--|---|--|
| 0.74:0   | 482                                     | -  |
| 0.74:0.03  | 480                                     | 559                                      |
| 0.74:0.14  | 480                                     | 560                                      |
| 0.74:0.30  | 474                                     | 564                                      |
| 0.74:0.54  | 474                                     | 567                                      |
| 0.74:0.87  | 474                                     | 569                                      |
| 0.74:1.26  | 469                                     | 571                                      |
| 0.74:1.58  | 470                                     | 572                                      |

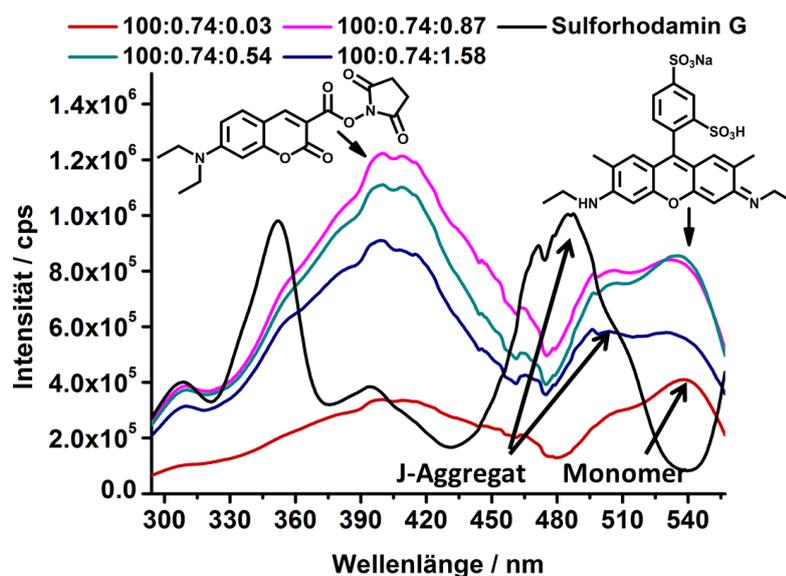
Da Sulforhodamin G ebenfalls bei 309 nm absorbiert (etwa 10 %, Abbildung 132), wurden die Emissionsspektren von den beladenen PMO-Proben auch bei der Anregung von 325 nm aufgenommen (die Absorption von Sulforhodamin G beträgt in diesem Bereich etwa 2.5 %),

um die Abnahme der Emissionsintensität des Donators und die Zunahme der Emissionsintensität des Akzeptors durch Anregungsenergietransfer zu bestätigen (Abbildung 139). Die bei 325 nm angeregten Emissionsspektren beladenen Proben haben einen ähnlichen Intensitätsverhältnis der Banden und eine ähnliche Verschiebung der Maxima wie beim Anregen bei 309 nm. Dadurch wird bestätigt, dass die in diesem Bereich angeregte Emission des Akzeptors Sulforhodamin G nicht nur durch eine direkte Anregung des Farbstoffes sondern auch durch den Resonanzenergietransfer vom Donator Biphenyl-PMO erfolgt.



**Abbildung 139:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben, gemessen bei Anregung von 325 nm.

Die Anregungsspektren von den beladenen PMO-Proben, bei welchen die Emission von Sulforhodamin G (567 nm) detektiert wurde (Abbildung 140), zeigen eine neue Anregungsbande, welche der Absorption von Diethylaminocumarin mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 421 nm entspricht. Die Anregungsbande mit einem Maximum bei 310 nm kann nicht eindeutig der Absorption vom Biphenyl-PMO zugeordnet werden, weil Sulforhodamin G ebenfalls eine Absorptionsbande in diesem Bereich besitzt.

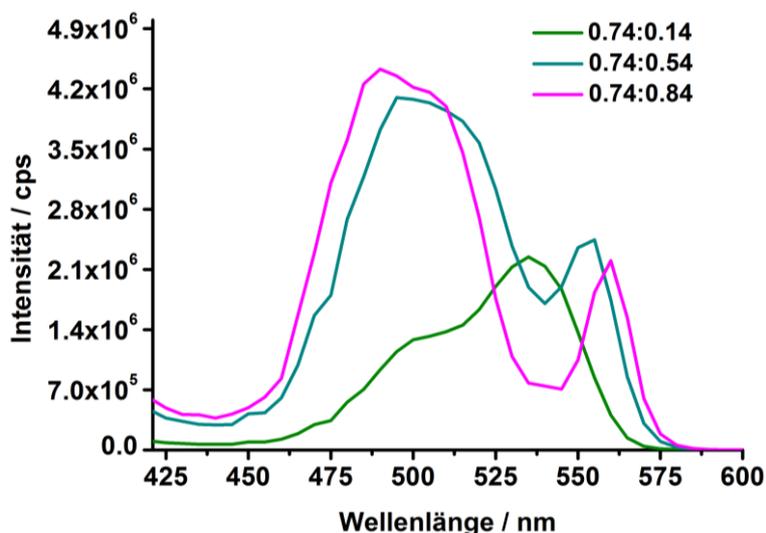


**Abbildung 140:** Anregungsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben bzw. von Sulforhodamin G in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (die magenta und schwarze Farben entsprechen der gleichen Konzentration des Farbstoffes im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch:  $3,42 \times 10^{-5}$  mol/l). Die untersuchte Emission lag bei der Wellenlänge von 567 nm. Die Legende zeigt das molare Verhältnis von Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G an. Die Kurven wurden geglättet.

Die Intensität der Anregungsbanden von Sulforhodamin G nimmt mit dem zunehmenden Gehalt an den Farbstoff bis zu einem Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnis von 100:0.74:0.87 zu, wobei ab einem Verhältnis von 100:0.74:1.58 eine Abnahme der Anregungsintensität stattfindet (Abbildung 140), was auf eine Entstehung von H-Aggregaten hindeutet. Bei den Anregungsbanden von Sulforhodamin G handelt es sich um die Banden von zueinander geneigten J-Aggregaten mit einem Maximum der blauverschobenen Bande bei etwa 505 nm. Die dominierende Bande in den Spektren der beladenen PMO-Proben ist aber die Anregungsbande der Monomere von Sulforhodamin G (Maximum bei etwa 540 nm), wobei mit einer steigenden Menge an Sulforhodamin G die blauverschobene Bande von J-Aggregaten intensiver wird. Bei einem Verhältnis von 100:0.74:1.58 sind die Intensitäten der Monomeren-Bande bei 540 nm und der Bande der J-Aggregate bei etwa 505 nm annähernd gleich.

Zum Vergleich wurde das Anregungsspektrum von Sulforhodamin G in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (schwarz) auf die Anwesenheit der Anregungsbanden von Aggregaten untersucht. Aufgrund oben geschilderter instrumenteller Begrenzungen konnte das Anregungsspektrum von Sulforhodamin G in OTAC/H<sub>2</sub>O nur bis 557 nm aufgenommen werden. In dem untersuchten Bereich konnte nur eine blauverschobene Absorptionsbande des Farbstoffes

(ein Maximum bei etwa 480 nm und eine Schulter bei etwa 510 nm) vollständig aufgenommen werden. Deshalb wurden die Anregungsspektren aus den 2D-Fluoreszenzspektren von Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Proben in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch extrahiert (weil hier der Primärstrahl maskiert werden kann), wobei die Emission bei 565 nm detektiert wurde (Abbildung 141).



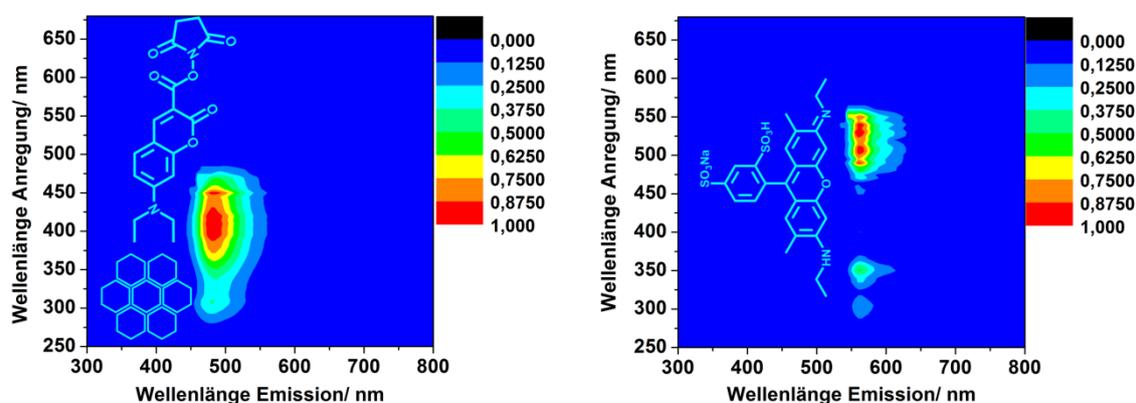
**Abbildung 141:** Ein Ausschnitt aus den Anregungsspektren (detektierte Emission bei 565 nm) von Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Proben in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch. Die Spektren wurden aus den 2D-Fluoreszenzspektren extrahiert. Die Kurven wurden geglättet.

Die aus 2D-Aufnahmen extrahierten Anregungsspektren für die Proben mit einem verschiedenen Gehalt an Sulforhodamin G in OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (Abbildung 141) zeigen, dass die Probe mit dem niedrigen Gehalt an Sulforhodamin G (grün, Verhältnis von 0.74:0.14) ein Anregungsspektrum mit einer stärker ausgeprägten Monomer-Bande (Maximum bei etwa 535 nm) liefert. Mit einem zunehmenden Gehalt an Sulforhodamin G (Verhältnis von 0.74:0.54) wurden zwei neue Banden beobachtet, wobei eine rot- (Maximum bei Wellenlänge von 560 nm) und eine blauverschoben (Maximum bei Wellenlänge von 480 nm) liegen, was auf eine Entstehung von zueinander geneigten J-Aggregate hindeutet.

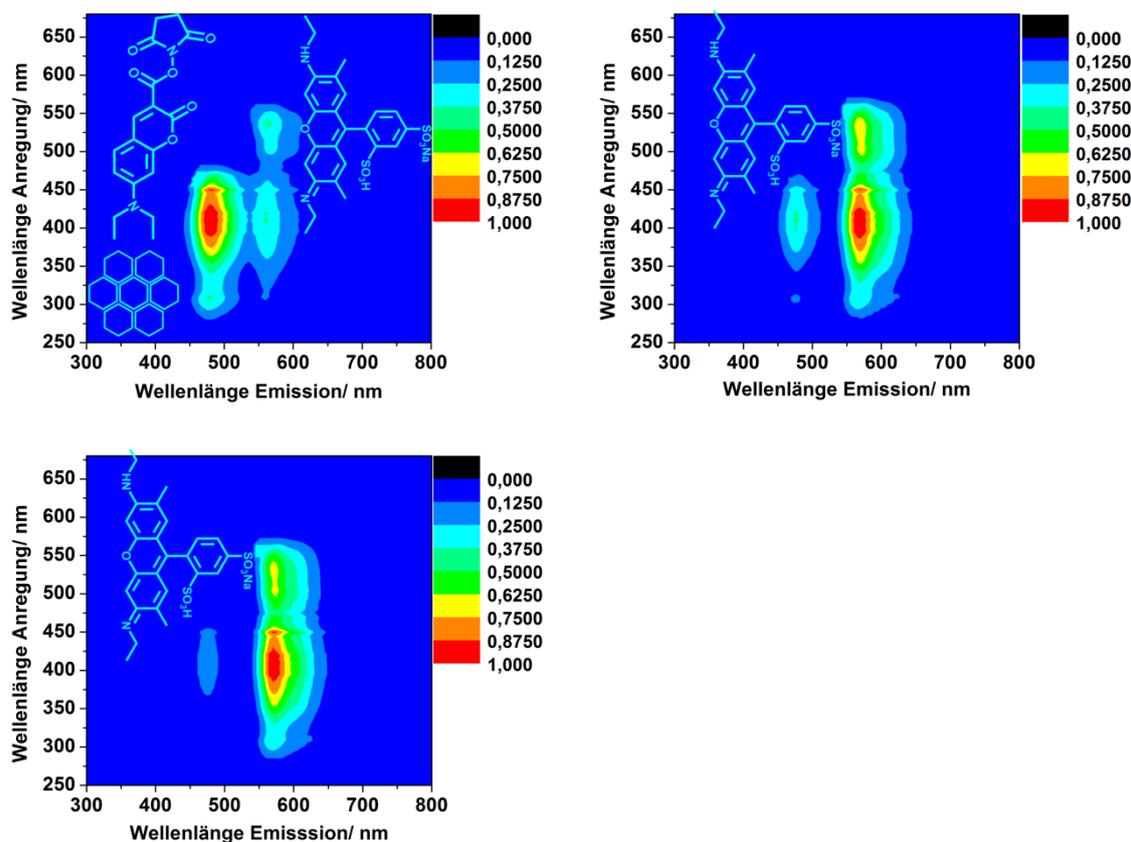
Die 2D-Fluoreszenzspektren von den Proben (Abbildung 142, Abbildung 143 und Abbildung 144) zeigen, dass die im Bereich von 275 bis 375 nm angeregte Emission des Akzeptors (bei etwa 570 nm) durch die Absorption vom Biphenyl-PMO verstärkt wird. Weiterhin wurde ein neuer Anregungsbereich zwischen 375 und 475 nm beobachtet, welcher für die Emission des Akzeptors detektiert wurde und der Absorption von Diethylaminocumarin entspricht. Die in diesem Bereich angeregte Emission von

Sulforhodamin G ist viel intensiver als die, die im Bereich der „eigenen“ Absorption angeregt wurde.

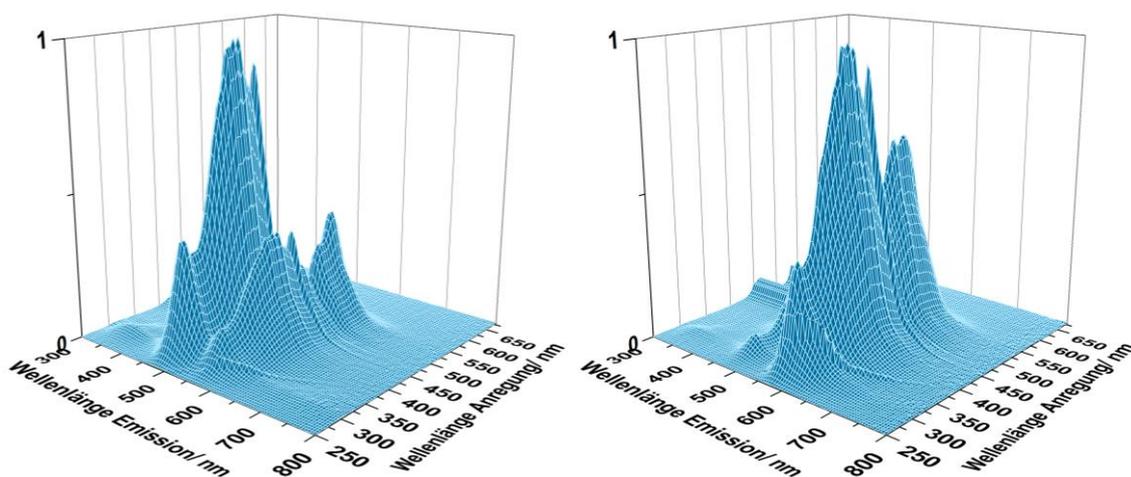
Bei dem Vergleich der 2D-Fluoreszenzspektren von den mit beiden Farbstoffen beladenen PMO-Proben (Abbildung 143) mit 2D-Fluoreszenzspektren von den Farbstoffgemischen in OTAC/H<sub>2</sub>O (Abbildung 134) wurde in den PMO-Poren eine viel intensivere Emission des Akzeptor-Farbstoffes Sulforhodamin G bei den vergleichbaren Farbstoff-Verhältnissen beobachtet, die im Bereich der Absorption des Donator-Farbstoffes Diethylaminocumarin angeregt wurde. Damit kann eine viel effizientere Energieübertragung von Diethylaminocumarin auf Sulforhodamin G in den Poren des PMOs bestätigt werden.



**Abbildung 142:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren des mit Diethylaminocumarin beladenen Biphenyl-PMOs (links, Biphenyl/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74) sowie von Sulforhodamin G ( $7.92 \times 10^{-6}$  mol/l) in einem OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch (rechts).



**Abbildung 143:** Kontur-Plot-Darstellungen der normierten 2D-Fluoreszenzspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit den molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnissen von 100:0.74:0.03 (oben links), 100:0.74:0.54 (oben rechts) sowie 100:0.74:0.87 (unten).



**Abbildung 144:** 3D-Darstellungen der normierten Fluoreszenzspektren des mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMOs mit molaren Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnissen von 100:0.74:0.03 (links) und 100:0.74:0.87 (rechts).

Die Energietransfereffizienz  $E_{23}$  von Diethylaminocumarin auf Sulforhodamin G wurde wie oben beschrieben bestimmt (Tabelle 36). Die maximale Energietransfereffizienz vor dem

Auftreten des *Quenchings* der Fluoreszenz beträgt 75.9 % beim Verhältnis von 100:0.74:0.54. Die mittleren Abstände  $r_1$  und  $r_2$  zwischen Donator Diethylaminocumarin und Akzeptor Sulforhodamin G wurden wie oben berechnet. Der mittlere Donator/Akzeptor-Abstand  $r_2$  bei der niedrigsten Konzentration von Sulforhodamin G liegt bei 36.9 Å und ist damit etwas größer als der Porendurchmesser des PMOs (35 Å), was bereits bei dem System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin diskutiert wurde.

**Tabelle 36:** Energietransfereffizienz-Werte  $E_{23}$  zwischen dem Donator Diethylaminocumarin und dem Akzeptor Sulforhodamin G und die daraus berechneten mittlere Donator/Akzeptor-Abstände  $r_1$  und  $r_2$ , sowie die berechnete Energietransfereffizienz  $E_{123}$  von Biphenyl-PMO über Diethylaminocumarin auf Sulforhodamin G.

| molares Verhältnis                                   |             |              |                |                |
|--|-------------|--------------|----------------|----------------|
| Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/<br>Sulforhodamin G | $E_{23}/\%$ | $E_{123}/\%$ | $r_1/\text{Å}$ | $r_2/\text{Å}$ |
| 100:0.74:0.03  | 19.2        | 17.4         | 39.1           | 36.9           |
| 100:0.74:0.14  | 36.8        | 33.4         | 33.7           | 31.8           |
| 100:0.74:0.30  | 70.0        | 63.6         | 27.7           | 25.3           |
| 100:0.74:0.54  | 75.9        | 68.9         | 25.4           | 24.0           |
| 100:0.74:0.87  | 90.4        | 82.2         | 21.2           | 20.0           |
| 100:0.74:1.26  | 95.6        | 86.8         | 18.5           | 17.5           |
| 100:0.74:1.58  | 95.7        | 86.9         | 18.4           | 17.4           |

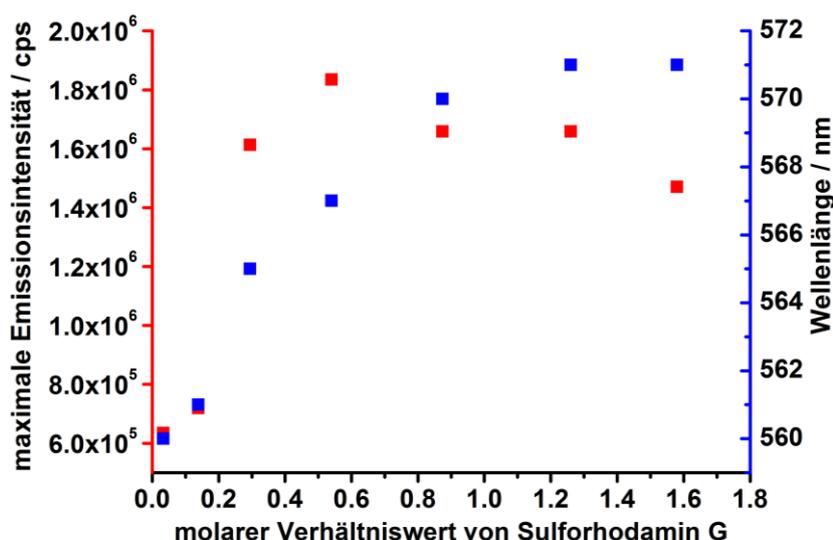
Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs wurde wie oben berechnet (Tabelle 36). Die für Berechnung verwendete Energietransfereffizienz  $E_{12}$  von Donator Biphenyl-PMO auf Akzeptor Diethylaminocumarin (Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin-Verhältnis von 100:0.74) beträgt 90.9 %. Die maximale Energietransfereffizienz  $E_{123}$  vor dem Auftreten des *Quenchings* der Akzeptor-Emission beträgt 68.9 % (Verhältnis von 100:0.74:0.54).

Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs für die Probe mit dem Verhältnis von 100:0.74:0.30 beträgt 63.6 %. Die aus der relativen Emissionsintensität des Biphenyl-PMOs berechnete Energietransfereffizienz  $E_{13}$  (ein Ein-Schritt FRET von Biphenyl-PMO auf Sulforhodamin G ohne Vermittler-Farbstoff Diethylaminocumarin) für die Probe mit einem vergleichbaren Gehalt an Sulforhodamin G beträgt 25.7 %. Die Energietransfereffizienz des

Zwei-Schritt-FRETs ist demzufolge höher als die des Ein-Schritt FRETs. Die totale Energietransfereffizienz im System, die durch die Addition von  $E_{123}$  und  $E_{13}$  erhalten wird, steigt durch den Beitrag von  $E_{13}$  und beträgt bei diesem Verhältnis 89.6 %.

Die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  zeigt eine steile Zunahme bei den Verhältnissen zwischen 100:0.74:0.03 und 100:0.74:0.30 (Tabelle 36). Danach erfolgt bis zum Verhältnis von 100:0.74:1.26 eine langsame Zunahme der Energietransfereffizienz, wobei bei diesem Verhältnis ein Sättigungspunkt erreicht wird.

In diesem System erfolgt eine Steigerung der Emissionsintensität des Akzeptor-Farbstoffes Sulforhodamin G bis zu einem Verhältnis von 100:0.74:0.54 (Abbildung 145). Bei einer weiteren Zunahme des Anteils an Sulforhodamin G erfolgt eine nur schwache Abnahme der Emissionsintensität des Akzeptors. Die übertragene Anregungsenergie wird also als Emission des Akzeptors freigesetzt.

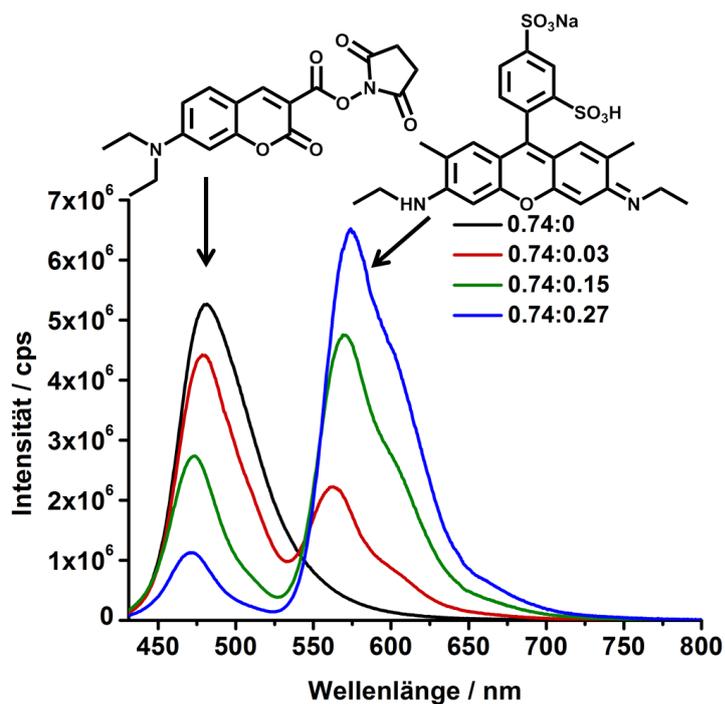


**Abbildung 145:** Maximale Emissionsintensität (rot) und Wellenlängen des Maximums der Emissionsbande (blau) von Sulforhodamin G in den mit Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G beladenen Biphenyl-PMO-Proben mit verschiedenem Gehalt an Sulforhodamin G; Emission angeregt bei 309 nm. Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 138 dargestellt.

In diesem Drei-Chromophor-System wurde eine etwas niedrigere Energietransfereffizienz von Chromophor 2 auf Chromophor 3 vor dem Auftreten des *Quenchings* der Akzeptor-Emission (75.9 %) als die im System Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin (80.4 %) erhalten. Die Menge der eingelagerten Akzeptor-Farbstoffe vor dem Auftreten des *Quenchings* der Akzeptor-Emission und folglich der Akzeptor-Donator-Abstand war in beiden Systemen ähnlich. Der Grund für die unterschiedliche

Energietransfereffizienz ist der größere Förster-Abstand für das Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-Paar ( $R_{02} = 32.7 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu dem für das Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Paar ( $R_{02} = 29.1 \text{ \AA}$ ). Im System mit Sulforhodamin G ist die Emissionsintensität des Akzeptors viel höher, wobei diese gleich mit der Emissionsintensität des alleinigen Donators ist. Die Emissionsintensität des Akzeptors im Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin-System beträgt nur ein Viertel von der des alleinigen Donator-Farbstoffes, wobei die Emission des Akzeptors in diesem System um 67 nm weiter rotverschoben ist.

Des Weiteren wurden die Emissions- und Energietransfereigenschaften der Chromophor-Systeme mit einem vergleichbaren Gehalt an Farbstoffe im OTAC/H<sub>2</sub>O, MCM-41-Silica und Biphenyl-PMO verglichen. In den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen MCM-41-Proben (Abbildung 146) wurde ein effizienterer Energietransfer als im OTAC/H<sub>2</sub>O-Gemisch registriert. Die Energietransfereffizienz beträgt bei einem Donator/Akzeptor-Verhältnis von 0.74:0.27 88.6 %, wobei die Energietransfereffizienz bei einem ähnlichen Verhältnis in OTAC/H<sub>2</sub>O nur 33.1 % erreicht. Das bestätigt, dass in den Poren von MCM-41 der Donator und der Akzeptor näher zusammen kommen. Die Energietransfereffizienz in den Poren von MCM-41 bei diesem Donator/Akzeptor-Verhältnis ist ebenfalls höher als die zwischen den Farbstoffen mit einem vergleichbaren Verhältnis in den PMO-Poren (70 %). Auch die Emissionsintensität des Akzeptors in den Poren des PMOs ist etwas niedriger als die in den Poren vom MCM-41. Eine Entstehung von Sulforhodamin G-Aggregaten durch eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der aromatischen Ringe der Farbstoffmoleküle mit den Biphenyl-Gruppen in den Porenwänden kann ein möglicher Grund für die etwas niedrigere Energietransfereffizienz und Emissionsintensität sein.



**Abbildung 146:** Emissionsspektren von den mit Diethylaminocumarin und Sulforhodamin G beladenen MCM-41-Proben (gemessen bei Anregung von 421 nm) bei den jeweils angegebenen molaren Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G-Verhältnissen.

#### 4.4 Charakterisierung der mit Farbstoffen beladenen Biphenyl PMO- und MCM-41-Materialien mit anderen Methoden

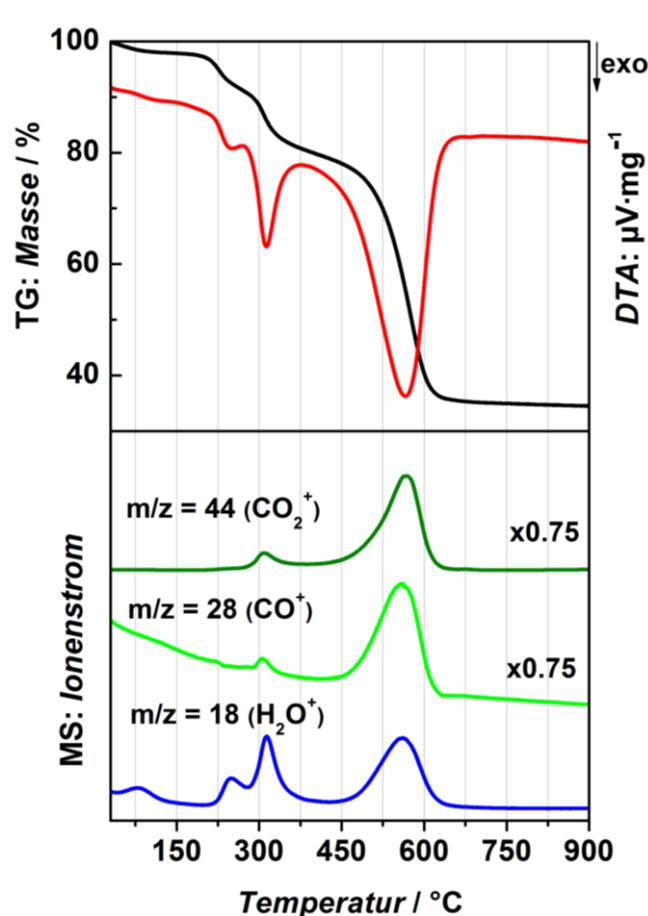
##### 4.4.1 Thermoanalyse

Die thermische Analyse (TG/DTA/MS), des mit OTAC/Diethylaminocumarin-beladenen Biphenyl-PMOs (Abbildung 147) zeigt, dass zuerst wie beim extrahierten PMO (Abbildung 61) eine Desorption (Massenänderung von 0.2 %) von Wasser ( $m/z = 18$ ) erfolgt. Im Unterschied zum unbeladenen Biphenyl-PMO wurden hier zwei weitere exotherme Zersetzungsstufen (Maxima der DTA-Kurve bei 250 und 313 °C), im Bereich bis 410 °C beobachtet. Wie man aus den MS-Kurven sieht, werden bei diesen beiden exothermen Prozessen Wasser, CO und CO<sub>2</sub> frei und werden durch eine Massenänderung von 7.5 und 12.1 % begleitet. Ein thermoanalytischer Vergleich des beladenen mit OTAC/Diethylaminocumarin Biphenyl-PMOs mit einer OTAC Probe zeigt, dass OTAC sich im ähnlichen Bereich exotherm zersetzt, wo beim beladenen PMO zwei neue Stufen auftreten (Maxima der DTA-Kurve von OTAC bei 199 und 325 °C). Die etwas spätere Zersetzung des OTACs in den Poren des PMOs ist auf die isolierende Wirkung der Porenwände und verlangsamte Entweichung der Zersetzungsprodukte aus den Poren als beim freiliegenden

OTAC zurückzuführen. Dementsprechend können die zwei zusätzlichen Stufen der Zersetzung des in die Poren eingebrachten OTACs zugeordnet werden.

Die exotherme Zersetzung des organischen Bestandteils des Gerüsts beginnt laut DTA-Kurve schon ab 410 °C, wobei gleichzeitig die Entstehung von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> im MS detektiert werden konnte (Massenverlust 44.6 %).

Die Zersetzung des organischen Teils des Organosilica-Gerüsts beginnt 30 °C früher als die des extrahierten Materials, erfolgt allerdings nur einstufig und ist schon bei 675 °C vollständig abgeschlossen. Das Maximum der DTA-Kurve bei 580 °C für diesen Zersetzungsprozess entspricht dabei der ersten Zersetzungsstufe des extrahierten nicht beladenen Materials.

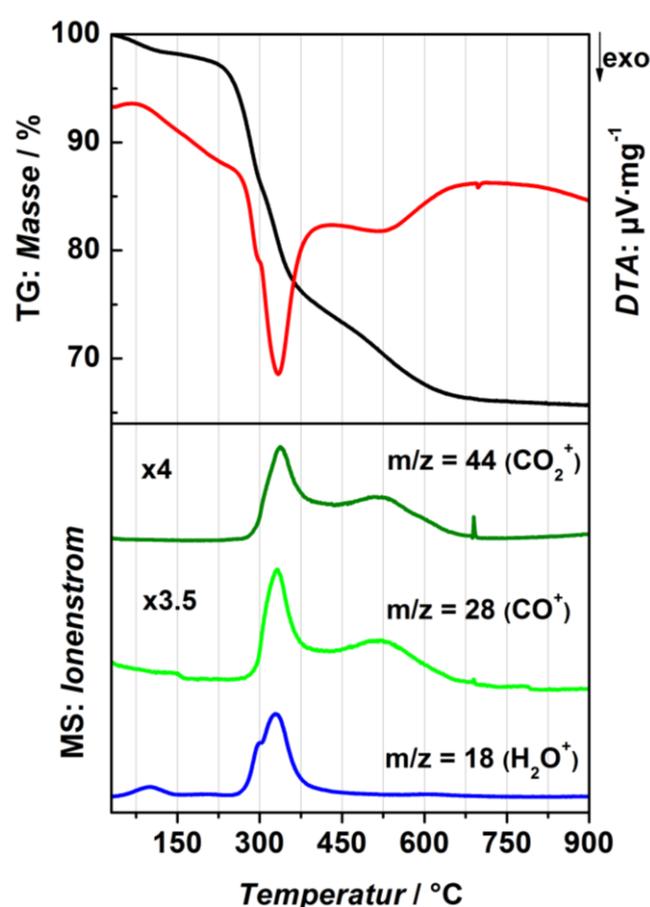


**Abbildung 147:** TG und DTA, gekoppelt mit MS-Analyse der Emissionsgase von Biphenyl-PMO nach dem Extrahieren und Beladen mit OTAC/Diethylaminocumarin-Gemisch.

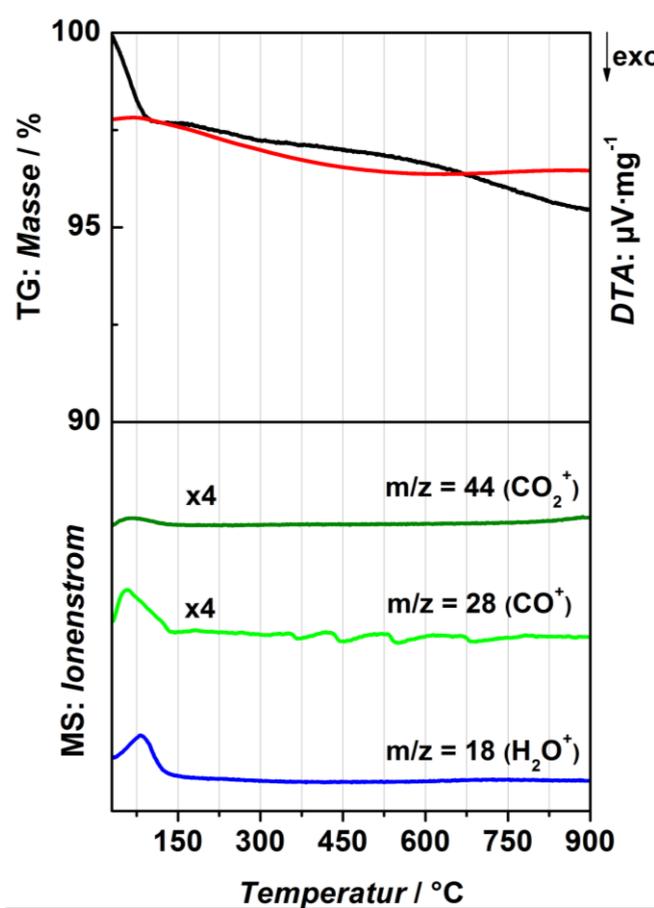
Die thermische Analyse des mit OTAC/Diethylaminocumarin-beladenen MCM-41-Materials (Abbildung 148) zeigt, dass in der Probe ebenfalls zuerst die Desorption des Wassers mit Maximum der MS-Kurve bei 100 °C erfolgt (Massenverlust 1.8 %). Danach findet auch hier

eine exotherme ineinander übergehende zweistufige Zersetzung von OTAC statt (Bereich bis 400 °C). Dabei wurde die Entstehung von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> detektiert (die Maxima der DTA-Kurve 299 und 334 °C). Die Masseänderung bei diesem zweistufigen Prozess beträgt 23,4 %. Von 400 bis 700 °C erfolgt eine weitere exotherme Zersetzung, wobei CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstehen (die Massenänderung 9,3 %). Ein thermoanalytischer Vergleich mit dem für Beladung hergestellten kalzinierten nicht beladenen MCM-41-Material (Abbildung 149) hat gezeigt, dass dieser Zersetzungsprozess im Temperaturbereich auftritt, wo in vergleichenden Thermoanalyse-Messungen die Zersetzung von OTAC festgestellt wurde, und somit auch hier der Zersetzung vom restlichen OTAC entspricht. Demzufolge ist der Gewichtsanteil des OTACs in der Probe insgesamt 32,7 %.

Der höhere Beladungsgrad des MCM-41 im Vergleich mit Biphenyl-PMO (Gewichtsanteil an OTAC im PMO 19,6 %) ist auf höhere spezifische Oberfläche des ersten zurückzuführen.



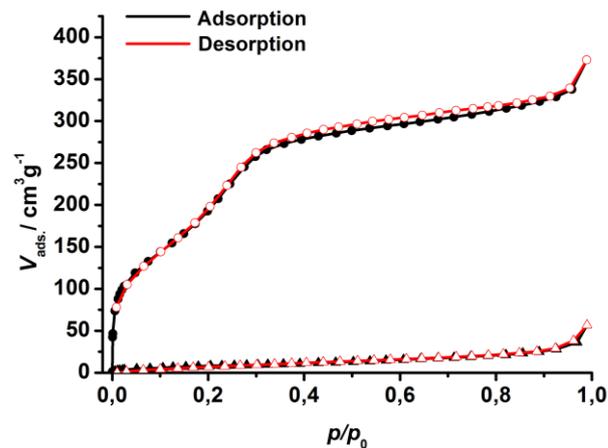
**Abbildung 148:** TG und DTA von MCM-41 nach dem Calcination und Beladen mit OTAC/Diethylaminocumarin-Gemisch, gekoppelt mit MS-Analyse der Emissionsgase.



**Abbildung 149:** TG und DTA von MCM-41 nach der Calcination, gekoppelt mit MS-Analyse der Emissionsgase.

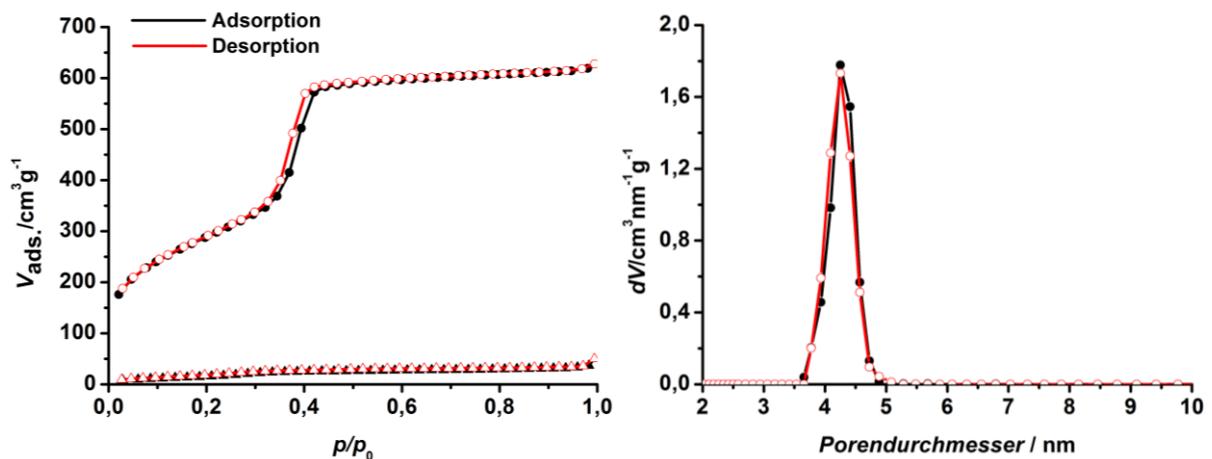
#### 4.4.2 Stickstoff-Physisorption

Die Isotherme der Physisorptionsmessung des mit OTAC/Aminoacridon beladenen PMO-Materials zeigt einen typischen Verlauf für Isothermen des Typs II, was einem unporösen Material entspricht (Abbildung 150). Die spezifische Oberfläche beträgt nur  $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Das bedeutet, dass das Beladen des PMOs mit dem OTAC/Aminoacridon-Gemisch erfolgreich durchgeführt wurde.



**Abbildung 150:** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) des extrahierten Biphenyl-PMOs vor der Beladung (Kreise) und nach der Beladung (Dreiecke) mit OTAC/Aminoacridon.

Die Isotherme der Physisorptionsmessung des calcinierten MCM-41-Materials zeigt einen typischen Typ IV-Verlauf, was auf Mesoporen hindeutet (Abbildung 151). Die spezifische Oberfläche beträgt  $1049 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und der mittlere Porendurchmesser ist 4.2 nm.



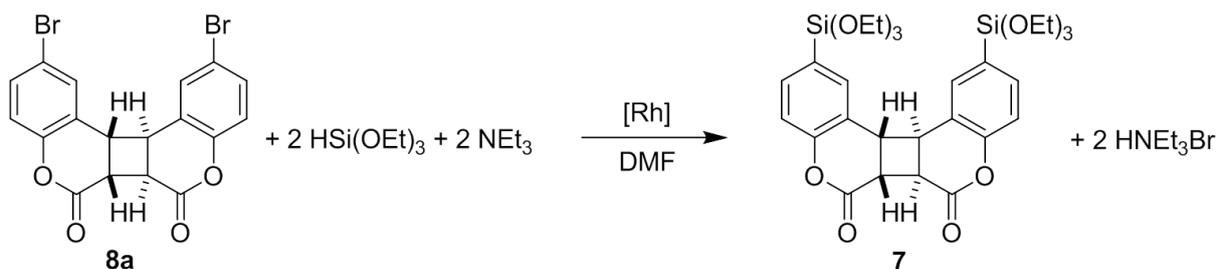
**Abbildung 151:** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (gemessen bei 77 K) des calcinierten MCM-41-Materials vor der Beladung (Kreis) und nach der Beladung (Dreieck) mit OTAC/Diethylaminocumarin (links). Porendurchmesserverteilung (rechts) der calcinierten Probe berechnet auf Grundlage des Adsorptionsastes (schwarz) und Desorptionsastes (rot) nach DFT.

Die Physisorptionsisotherme des mit OTAC/Diethylaminocumarin beladenen MCM-41-Materials weist wie beim beladenen PMO-Material einen für unporöse Materialien typischen Verlauf (Abbildung 151). Die spezifische Oberfläche beträgt  $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Das bedeutet, dass auch MCM-41-Material erfolgreich beladen wurde.

#### 4.5 Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial

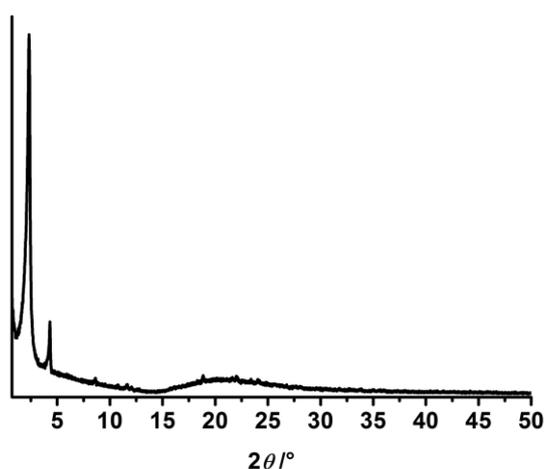
Zwecks einer Untersuchung der optischen Eigenschaften und der Brauchbarkeit der Cumarin-Dimer-Brücken als Akzeptor für Biphenyl-Brücken in einem PMO-Material wurde zunächst ein rein Cumarin-Dimer-verbrücktes PMO dargestellt.

##### 4.5.1 Synthese des Präursors (6a $\alpha$ ,6b $\beta$ ,12b $\beta$ ,12c $\alpha$ )-6a,6b,12b,12c-Tetrahydro-2,11-bis(triethoxysilyl)-dibenzo[*b,b'*]cyclobuta[1,4-*d*;2,3-*d'*]bispyran-6,7-dione



##### 4.5.2 Synthese und Charakterisierung des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials

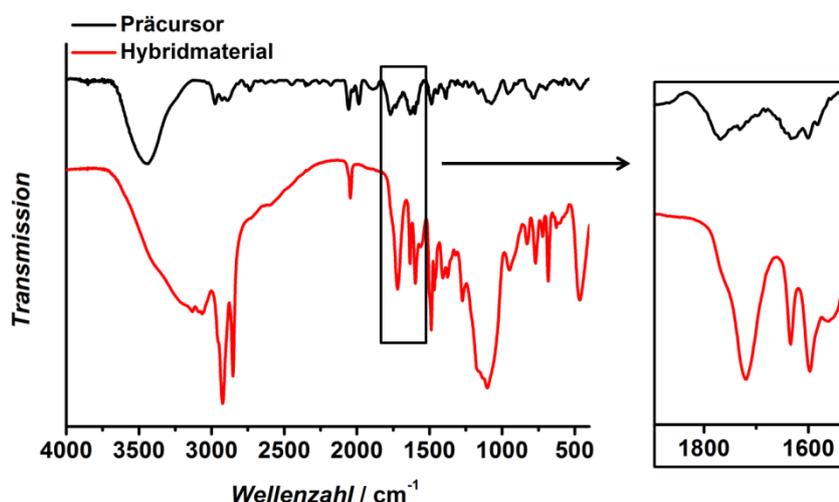
Die Synthese wurde unter sauren/neutralen Bedingungen mit Cetylpyridiniumchlorid (CPC) als SDA durchgeführt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des nicht extrahierten PMOs (Abbildung 152) zeigt im Kleinwinkelbereich einen relativ scharfen Reflex bei  $2\theta = 2.33^\circ$  mit  $d = 37.8 \text{ \AA}$ . Die exakte Struktur des Materials konnte trotz des relativ scharfen zweiten Reflexes bei  $2\theta = 4.33^\circ$  ( $d = 20.4 \text{ \AA}$ ) nicht bestimmt werden. Möglich wäre ein lamellar angeordnetes Material, wenn der zweite Reflex dem Wert von  $d = 18.9 \text{ \AA}$  entsprechen würde.



**Abbildung 152:** Röntgenpulverdiffraktogramm des Cumarin-Dimer-verbrückten PMOs (Komposit-Probe mit Tensid) im Winkelbereich von  $0.5$  bis  $50^\circ 2\theta$ .

Mittels IR-Spektren (Abbildung 153) wurde zum einen die Anwesenheit der Cumarin-Dimer-Brücke im Hybrid-Material und zum anderen die Unversehrtheit des Vierringes der

organischen Brücke überprüft. Im Hinblick darauf wurden charakteristische Schwingungen im Bereich zwischen 400 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  betrachtet und zugeordnet (Tabelle 37). Die C=O-Streckschwingung mit zwei Maxima bei 1769 und 1731  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf die Unversehrtheit des Vierringes im Cumarin-Dimer-Präcursor. Die Spaltung der C=O-Streckschwingung in zwei Banden erfolgt aufgrund der Entstehung einer neuen nicht konjugierten Lacton-C=O-Gruppe bei der Dimerisierung von Cumarin-Monomeren<sup>[199]</sup>. Im Hybridmaterial gehen zwei Maxima in diesem Bereich ineinander über, wobei, bei etwa 1765  $\text{cm}^{-1}$ , nur eine Schulter zu beobachten ist. Das deutet darauf hin, dass bei der Synthese der Vierring teilweise aufgeht.



**Abbildung 153:** IR-Spektren des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors (gemessen als Film zwischen zwei KBr-Presslingen) und des aus diesem Präcursor dargestellten Hybrid-Materials (gemessen als KBr-Pressling) mit vergrößertem Ausschnitt im Bereich von 1900 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

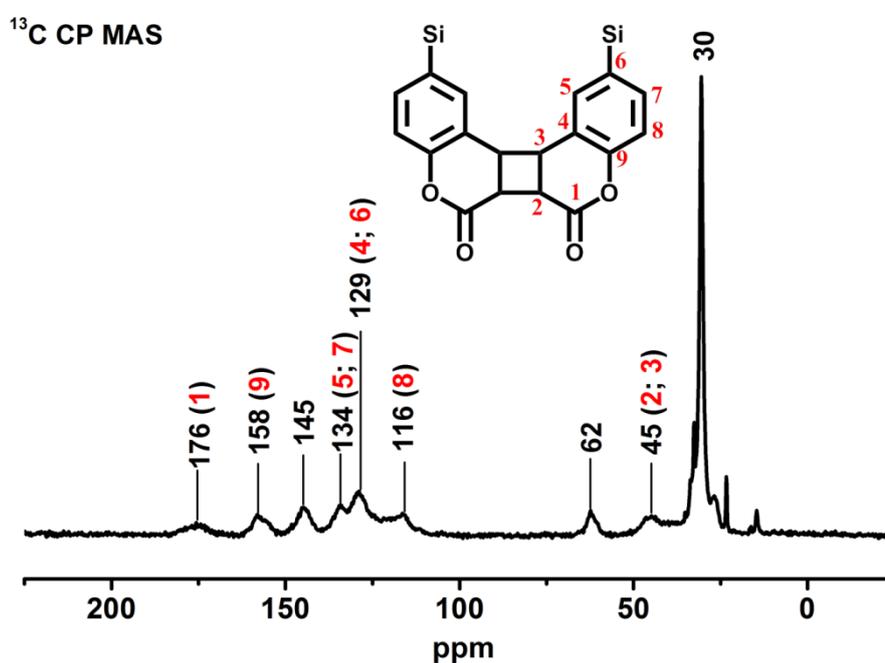
**Tabelle 37:** Zusammenfassung der relevanten IR-Banden des Cumarin-Dimer-Präcursors und des daraus dargestellten Hybridmaterials mit der Zuordnung.

| Wellenzahl/ $\text{cm}^{-1}$ |                 | Strukturelement            |
|------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Präcursor                    | Hybridmaterial  |                            |
| 1769                         | 1765 (Schulter) | $\nu$ (C=O)                |
| 1731                         | 1719            | $\nu$ (C=O)                |
| 1633                         | 1634            | $\nu$ (C=C in Lacton-Ring) |
| 1074                         | 1102            | $\nu$ (Si-O)               |

<sup>199</sup> S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059.

Wie Hoffmann *et al.*<sup>[200]</sup> anhand der IR-Spektren von verschiedenen Organosilica-Präkursoren und PMO-Materialien bewiesen haben, liefert IR keinen Aufschluss über die Anwesenheit der Si-C-Bindung in diesen Materialien. Um zu zeigen, dass die organische Brücke ein integraler Teil des Gerüsts ist, wurden Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 154) wurden Signale der organischen Brücke bei  $\delta = 176, 158, 134, 129, 116, 45$  ppm detektiert. Dabei wurden auch Signale des bei der Synthese eingesetzten Tensids CPC bei  $\delta = 145, 129, 62$  und  $30$  ppm beobachtet, die den Literaturdaten entsprechen.<sup>[201]</sup>



**Abbildung 154:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum eines nicht extrahierten Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials.

Zwecks Überprüfung der Unversehrtheit der organischen Brücke nach der Synthese des PMOs wurden die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome im PMO mit den chemischen Verschiebungen im Coumarin-Dimer-verbrückten Präcursor verglichen (Tabelle 38). Aus diesem Vergleich geht hervor, dass die Signale der <sup>13</sup>C-Atome im Hybridmaterial mit den jeweiligen Signalen im Präcursor gut übereinstimmen und dass folglich die Coumarin-Dimer-Einheiten nach der Synthese des Hybridmaterials intakt geblieben sind. Die

<sup>200</sup> F. Hoffmann, M. Gungerich, P.J. Klar, M. Froba, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5648-5660.

<sup>201</sup> AIST: RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.

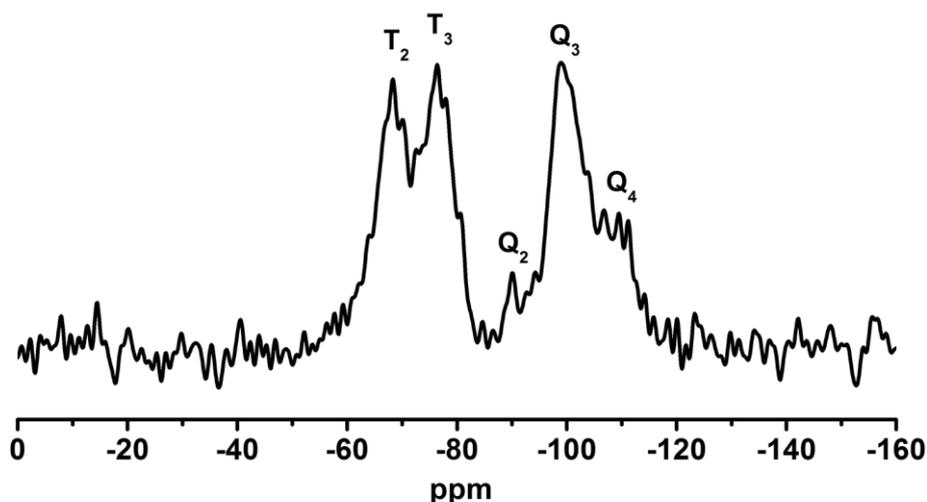
[http://sdb.s.riondb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=1966](http://sdb.s.riondb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=1966)  
(abgerufen am 10. Mai 2013)

ins tiefere Feld verschobene chemische Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms im Hybrid-Material (176 ppm) ist, verglichen mit Präcursor (166.5 ppm), darauf zurückzuführen, dass das Hybridmaterial noch eine relativ große Menge an Wasser beinhaltet (mittels simultaner thermischer Analyse wurde 3.1 % von dem anhaftenden Wasser detektiert), welches Wasserstoff-Brückenbindungen mit der Carbonyl-Gruppe ausbildet. Dies führt zur stärkeren Entschirmung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms.

**Tabelle 38:** Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome im Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursor und Hybridmaterial.

| $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial $\delta$ / ppm | Strukturelement | $^{13}\text{C}$ -NMR Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor $\delta$ / ppm |
|---|-----------------|---|
| 176   | C=O             | 166.5   |
| 158   | C9              | 154.0   |
| 134   | C7              | 136.5   |
| 134   | C5              | 135.6   |
| 129   | C6              | 129.4   |
| 129   | C4              | 122.0   |
| 116   | C8              | 117.8   |
| 45  | C2              | 44.2  |
| 45  | C3              | 40.9  |

Die  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren ermöglichen, den Kondensationsgrad im Netzwerk zu untersuchen und die Spaltung von Si-C-Bindungen nach der Kondensation zu detektieren.<sup>[84]</sup> Deswegen wurde ein  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials aufgenommen (Abbildung 155).

<sup>29</sup>Si CP MAS


**Abbildung 155:** <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum des Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials.

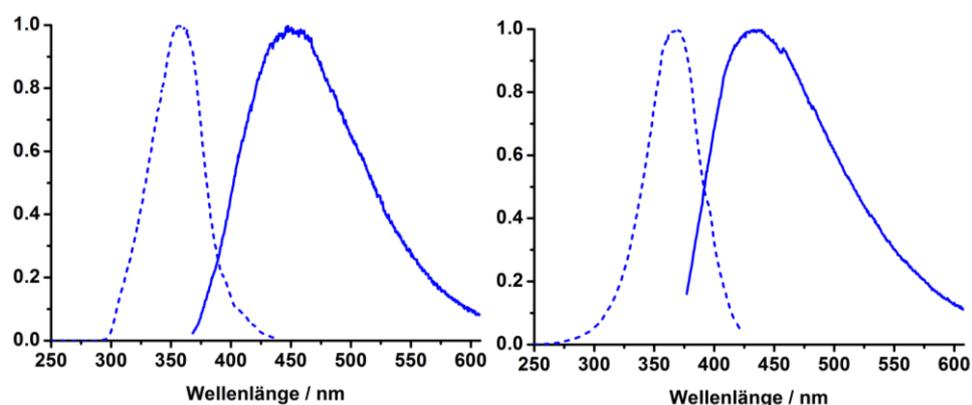
Zum einen, wurden T<sub>2</sub>- (bei -68 ppm) und T<sub>3</sub>-Signale (bei -76 ppm) detektiert. Hierbei handelt es sich bei dem ersten Signal um die <sup>29</sup>Si-Atome mit einer OH-Gruppe sowie mit zwei Siloxan-Bindungen (RSi(OSi)<sub>2</sub>(OH)) und beim zweiten Signal um die Atome mit drei Siloxan-Bindungen (RSi(OSi)<sub>3</sub>). Zum anderen, wurden auch nach der Spaltung der Si-C-Bindung entstehende Q-Signale beobachtet. Wobei die Q<sub>2</sub>-Signale (bei -90 ppm) den Silicaspezies mit zwei OH-Gruppen und mit zwei Siloxan-Bindungen, die Q<sub>3</sub>-Signale (bei -99 ppm) den Silicaspezies mit einer OH-Gruppe und drei Siloxan-Bindungen und die Q<sub>4</sub>-Signale (bei etwa -109 ppm) den Silicaspezies mit vier Siloxan-Bindungen entsprechen. Das Verhältnis zwischen T- und Q-Signalen liegt ungefähr bei 1:1. Folglich findet während der Hydrolyse und Kondensation des Coumarin-Dimer-Präcursors eine stark ausgeprägte Spaltung der Si-C-Bindung statt. Die Hälfte der Si-C-Bindungen bleibt intakt, was auf eine teilweise kovalente Bindung der Coumarin-Dimer-Brücken zum Silica-Gerüst hindeutet.

#### 4.5.3 Fluoreszenz-Eigenschaften der Coumarin-Dimer-verbrückten Materialien

Die Lage der Emissionsbanden der Coumarin-Dimer-Einheit im Präcursor und im Hybridmaterial entspricht den Literaturdaten.<sup>[202]</sup> Aus dem Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren vom Coumarin-Dimer-verbrückten Präcursor und dem Hybridmaterial (Abbildung 156) geht hervor, dass die Maxima der Absorption beim Hybridmaterial (367 nm) rotverschoben im Vergleich mit Präcursor (358 nm), während sie bei der Emission blauverschoben sind (435 nm beim Hybridmaterial und 450 nm beim Präcursor). Das

<sup>202</sup> Y. Chen, R.-T. Hong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2999-3008.

bedeutet, dass im Hybrid-Material die organischen Brücken keine dichte lamellare Anordnung wie im Biphenyl-PMO (wobei bei der Anregung mit Lichtenergie ein Exciton-Zustand mit rotverschobener Emission entsteht) bilden. Die organischen Brücken liegen wahrscheinlich gut isoliert voneinander, so dass bei der Anregung keine Excimere entstehen. Die Bestätigung für eine relativ isolierte Lage der Cumarin-Dimer-Einheiten im Hybridmaterial liefert die rotverschobene Absorption, welche wahrscheinlich der Absorption der Monomere entspricht. Möglicherweise erfolgt aufgrund Diffusion in der Lösung eine stärkere Wechselwirkung der Cumarin-Dimer-Einheiten als im Hybridmaterial, wobei bei der Anregung Excimere mit der blauverschobenen Absorption und rotverschobenen Emission entstehen.



**Abbildung 156:** Links: Normierte Anregungs- (gestrichelt; detektierte Emission bei 450 nm) und Emissionsspektren (durchgezogen; gemessen bei Anregung von 358 nm) von Cumarin-Dimer-Präcursor in Acetonitril. Rechts: Normierte Anregungs- (gestrichelt; detektierte Emission bei 435 nm) und Emissionsspektren (durchgezogen; gemessen bei Anregung von 367 nm) vom Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial.

#### 4.6 Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterialien

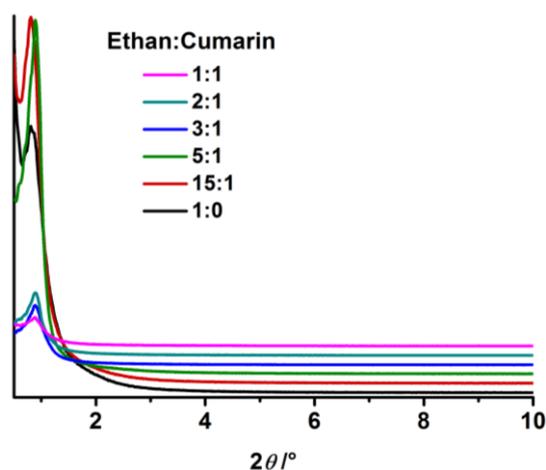
Zur Untersuchung der Veränderung der spektralen Eigenschaften von Cumarin-Dimer-Einheiten bei einer weiteren Isolierung der Cumarin-Dimer-Brücken voneinander wurden Organosilica-Materialien mittels Cokondensation des Cumarin-Dimer- und Ethan-verbrückten Präkursoren dargestellt.

##### 4.6.1 Synthese und Charakterisierung der Hybridmaterialien

Die Darstellung erfolgte unter sauren Bedingungen mit dem Tensid P123 nach einer modifizierten Vorschrift für die Synthese des Ethan-verbrückten PMOs von Muth *et al.*<sup>[98]</sup>

Die Reflexlage im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 157) des Ethan-verbrückten PMOs ( $2\theta = 0.812^\circ$ ) (Abbildung 157) entspricht den Literaturdaten<sup>[98]</sup> ( $2\theta = 0.812^\circ$ ). Mit einem steigenden Anteil an Cumarin-Dimer wird  $2\theta$  immer größer und der d-Wert wird entsprechend immer kleiner (Tabelle 39), was auf kleinere Poren hindeutet. Die Intensität der Reflexe nimmt mit dem steigenden Anteil an Cumarin-Dimer ab. Das bedeutet, dass die Dichtedifferenz und folglich der Kondensationsgrad dabei sinkt. Die Gründe dafür sind zum einen, der viel größere hydrophobe Teil des Cumarin-Dimer-Präcursors im Vergleich zum Ethan-Präcursor (dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den geladenen Tensid-Kopfgruppen und dem Silica-Teil des Präcursors erschwert) und zum anderen, die leicht spaltbare Si-C-Bindung des Cumarin-Dimer-Präcursors.

Da Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien keine weiteren Reflexe aufweisen, ist von einer wurmloch- oder einer schwammartigen Porenanordnung auszugehen.



**Abbildung 157:** Röntgenpulverdiffraktogramme der extrahierten Ethan- (schwarz) und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten (bunt) Hybridmaterialien im Bereich  $2\theta$  von  $0.5$  bis  $10^\circ$ .

Die Isotherme der Physisorptionsmessung des Ethan-verbrückten PMOs zeigt einen typischen Typ IV-Verlauf, was auf Mesoporen hindeutet (Abbildung 158). Die spezifische Oberfläche beträgt  $514 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die Isotherme enthält zwei getrennte Hysteresen im Relativdruckbereich von  $0.45$  bis  $1$ . Die Hysterese im Relativdruckbereich von  $0.45$  bis  $0.7$  weist einen typischen Verlauf für Typ H2-Hysteresen für zylindrische oder sphärische Poren. Die Poren besitzen in diesem Bereich eine relativ enge Porengrößenverteilung mit dem mittleren Porendurchmesser von  $6.0 \text{ nm}$  (Tabelle 39). Die Hysterese im Relativdruckbereich zwischen  $0.7$  und  $1$  gehört zum Typ H3 und ist charakteristisch für schlitzförmige Poren und

Agglomerate von plattenförmigen Teilchen. Die Porengrößenverteilung weist hier kein Maximum auf.

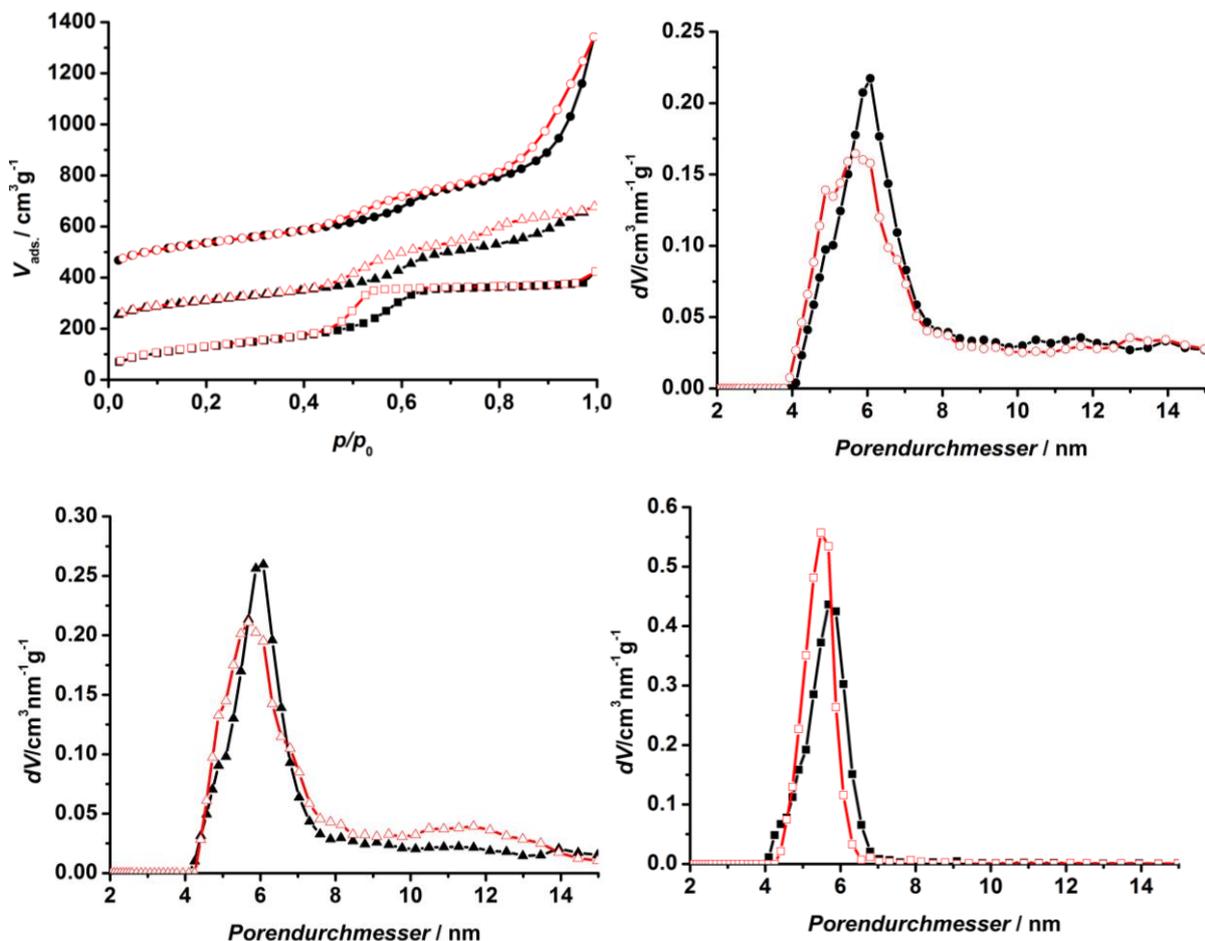
**Tabelle 39:** Zusammenfassung der Reflexlagen  $2\theta$  der Röntgenpulverdiffraktogramme,  $d$ -Werte und Stickstoffphysisorptionsdaten von extrahierten Ethan- und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

| molares Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis | $2\theta/^\circ$ | $d/\text{Å}$ | Spezifische Oberfläche/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | Porengröße (Adsorptions-/Desorptionsast)/ nm |
|--|------------------|--------------|---|--|
| 1:0                                    | 0.812            | 109          | 514   | 6.0/5.6                                      |
| 15:1                                   | 0.818            | 108          | 418   | 6.0/5.6; 11.4                                |
| 5:1                                    | 0.899            | 98.2         | 477   | 5.7/5.5                                      |
| 3:1                                    | 0.904            | 97.6         | (43)  | nicht bestimmt                               |
| 2:1                                    | 0.904            | 97.6         | (36)  | nicht bestimmt                               |
| 1:1                                    | 0.904            | 97.6         | (20)  | nicht bestimmt                               |

Die Isotherme der Physisorptionsmessung des Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 15:1 gehört ebenfalls zum Typ IV (Abbildung 158). Die spezifische Oberfläche ist kleiner als beim Ethan-PMO und beträgt  $418 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die zwei Hysteresen vom Typ H2, die im gleichen Relativdruckbereich wie beim Ethan-PMO auftreten, liegen hier nicht so deutlich voneinander getrennt wie beim Ethan-PMO vor. Die Porengrößenverteilung für kleinere Poren mit dem mittleren Porendurchmesser von 6.0 nm ist wie beim Ethan-PMO eng. Die Porengrößenverteilung für größere Poren weist ein Maximum im Gegensatz zum Ethan-PMO auf, wobei der mittlere Porendurchmesser 11.4 nm beträgt.

Die Isotherme der Physisorptionsmessung des Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit dem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 enthält im Gegensatz zu den Isothermen anderer Proben nur die erste H2-Hysterese im Relativdruckbereich von 0.45 bis 0.7. Die spezifische Oberfläche ist ähnlich wie bei der Probe mit Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 15:1 und beträgt  $477 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die Porengrößenverteilung ist hier enger als bei der Probe mit Verhältnis von 15:1, wobei der mittlere Porendurchmesser 5.7 nm beträgt.

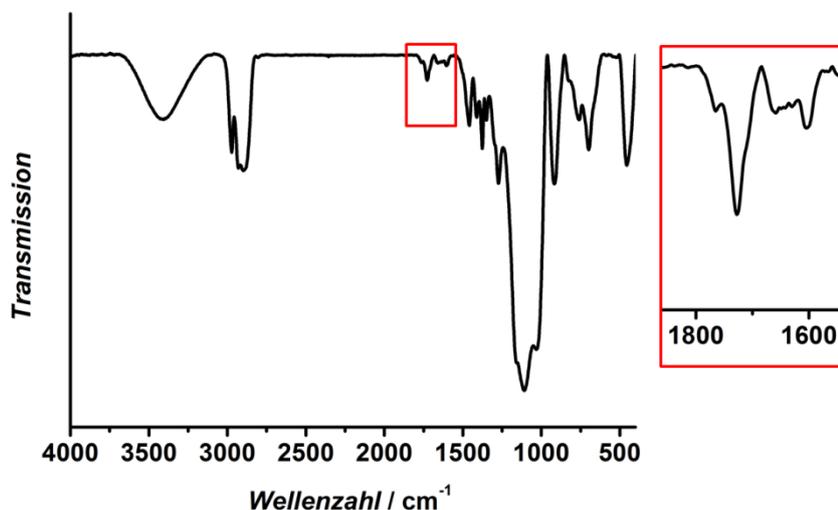
Demzufolge werden mit steigendem Anteil an Cumarin-Dimer zunächst immer weniger große Poren gebildet und anschließend werden auch die kleineren Poren nicht mehr beobachtet. Möglicherweise können Cumarin-Dimer-Moleküle durch eine Wechselwirkung mit P123-Molekülen stärker in die Mizellen reindringen und damit den Selbstorganisationsprozess stören. Dadurch, dass viele Si-C-Bindungen im Cumarin-Dimer-Präcursor während der Synthese gebrochen werden, können Cumarin-Dimer-Moleküle, die nur an einer Stelle mit dem Silica-Gerüst gebundenen sind, beim großen Gehalt an Cumarin-Dimer-Präcursor die Poren vollständig verstopfen.



**Abbildung 158:** Stickstoff-Physisorptionsisothermen (links, gemessen bei 77 K) des Ethan-verbrückten Hybridmaterials (Kreis, verschoben um  $400 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  nach oben) und der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 15:1 (Dreieck, verschoben um  $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  nach oben) und 5:1 (Viereck). Porendurchmesserverteilung (rechts und unten) der jeweiligen Ethan- (Kreis) und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten (Dreieck und Viereck) Proben berechnet auf Grundlage des Adsorptionsastes (schwarz) und Desorptionsastes (rot) nach DFT.

Weiterhin wurde mittels IR-Spektren die Anwesenheit der Cumarin-Dimer-Brücken in den Hybridmaterialien überprüft. Die charakteristischen Schwingungen für ein Hybridmaterial

mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 15:1 im Bereich zwischen 400 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  und deren Zuordnung (Abbildung 159, Tabelle 40) deuten darauf hin, dass die Cumarin-Dimer-Einheiten im Material vorhanden sind.



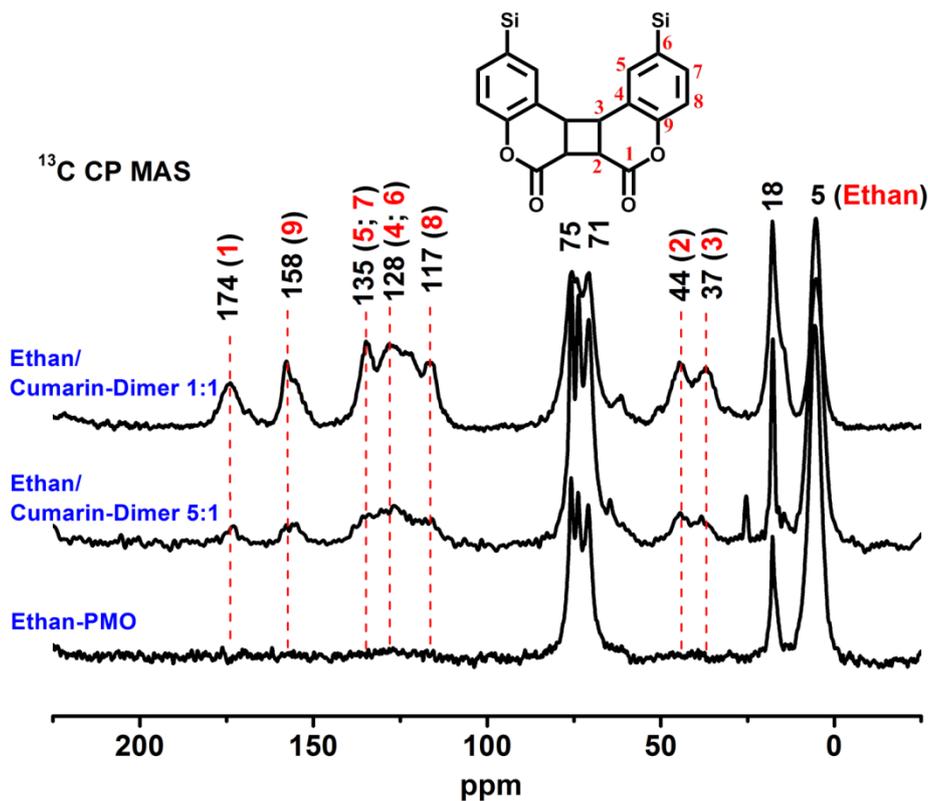
**Abbildung 159:** IR-Spektren des Ethan/Cumarin-Dimer-verbundenen Hybridmaterials mit dem molaren Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 15:1 (gemessen als KBr-Pressling) und ein vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 1900 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Eine C=O-Streckschwingung mit Maxima bei 1765 und 1727  $\text{cm}^{-1}$  (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 159) deutet auf den intakten Vierring im Ethan/Cumarin-Dimer-Hybridmaterial hin.

**Tabelle 40:** Zusammenfassung der relevanten IR-Banden des Cumarin-Dimer-Präcursors und des Ethan/Cumarin-Dimer-verbundenen Hybridmaterials mit der Zuordnung.

| Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$ |  |                               | Strukturelement |
|-------------------------------|--|-------------------------------|-----------------|
| Cumarin-Dimer<br>Präcursor    | Ethan/Cumarin-Dimer Hybridmaterial<br>(15:1) |                               |                 |
| 1769                          | 1765   | $\nu$ (C=O)                   |                 |
| 1731                          | 1727   | $\nu$ (C=O)                   |                 |
| 1633                          | 1626   | $\nu$ (C=C in<br>Lacton-Ring) |                 |
| 1074                          | 1107   | $\nu$ (Si-O)                  |                 |

Im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 160) wurden Signale der organischen Brücke bei  $\delta = 174, 158, 135, 128, 117, 44$  und  $37$  ppm detektiert, die mit den detektierten Signalen der Cumarin-Dimer-Einheit im Präcursor gut übereinstimmen (Tabelle 41). Dabei wurden auch Signale des nicht vollständig extrahierten Tensids P123 bei  $\delta = 75, 71$  und  $18$  ppm beobachtet. Bei  $\delta = 5$  wurde ein Signal der Ethan-Brücke des Hybridmaterials detektiert, welches mit den Literaturdaten<sup>[176]</sup> übereinstimmt. Das bedeutet, dass in Hybridmaterialien nicht nur Ethan- sondern auch Cumarin-Dimer-Einheiten vorliegen und, wie der Spektren-Vergleich zeigt, mit steigender Menge des zugegebenen Cumarin-Dimer-Präcursors die Menge der eingebauten Cumarin-Dimer-Moleküle steigt.

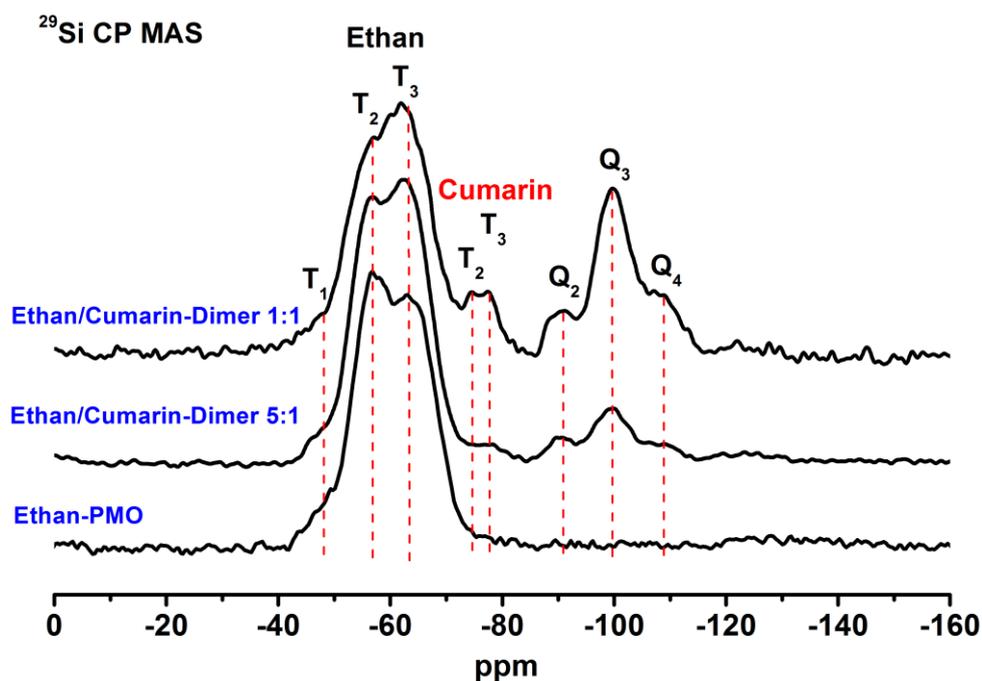


**Abbildung 160:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren von extrahierten Ethan- und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

**Tabelle 41:** Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome im Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursor und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

| $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterialien $\delta$ / ppm | Strukturelement | $^{13}\text{C}$ -NMR Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor $\delta$ / ppm |
|---|-----------------|---|
| 174   | C=O             | 166.5   |
| 158   | C9              | 154.0   |
| 135   | C7              | 136.5   |
| 135   | C5              | 135.6   |
| 128   | C6              | 129.4   |
| 128   | C4              | 122.0   |
| 117   | C8              | 117.8   |
| 44  | C2              | 44.2  |
| 37  | C3              | 40.9  |

Um zu zeigen, dass die eingebauten Cumarin-Dimer-Einheiten wirklich ein integraler Teil des Gerüsts sind, wurden  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Hybridmaterialien aufgenommen (Abbildung 161).



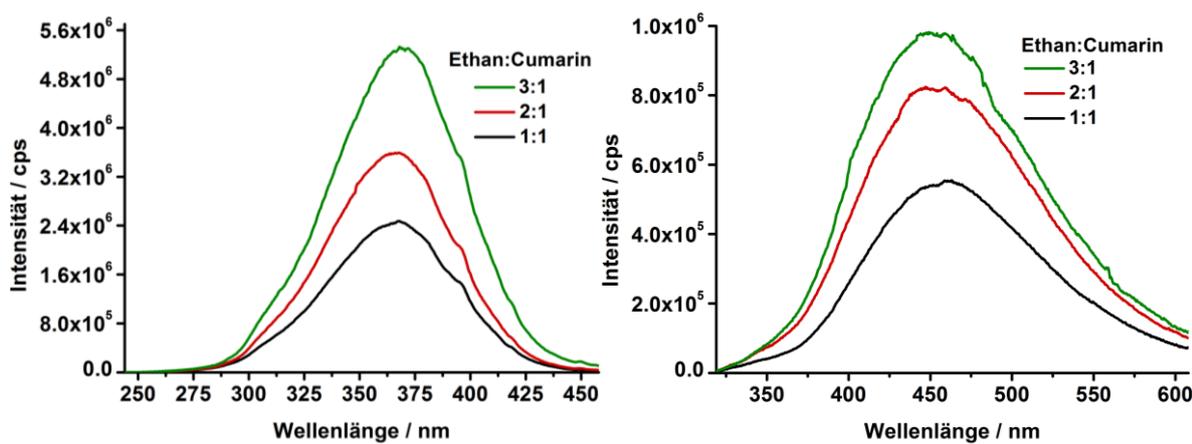
**Abbildung 161:**  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Ethan- und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

Die detektierten T<sub>2</sub>- (bei -57 ppm) und T<sub>3</sub>-Signale (bei -63 ppm) der Ethan-Komponente des Hybridmaterials, die fast gleiche Intensität aufweisen, deuten auf eine gute Kondensation dieser Komponente. Die chemische Verschiebung stimmt gut überein mit den Literaturangaben.<sup>[176]</sup> Da keine Q-Signale im Ethan-verbrückten-Material beobachtet wurden, können die detektierten Q<sub>2</sub>- (bei -91 ppm), Q<sub>3</sub>- (bei -100 ppm) und Q<sub>4</sub>-Signale (bei -107 ppm) den bei der Spaltung der Si-C-Bindung der Cumarin-Dimer-Komponente entstandenen Silica-Spezies zugeordnet werden. Die Intensität dieser Signale übersteigt um mehr als das Zweifache die Intensität der T<sub>2</sub>- (bei -74 ppm) und T<sub>3</sub>-Signale (bei -78 ppm) der Cumarin-Dimer-Komponente. Das deutet auf den stärkeren Bruch der Si-C-Bindung unter diesen Bedingungen (Synthese im Säuren) im Vergleich zu den mildereren Bedingungen bei der Darstellung des reinen Cumarin-Dimer-Hybridmaterials (Synthese im Säuren/Neutralen), wobei beim Letzteren die T- und Q-Signale gleich intensiv waren.

#### 4.6.2 Fluoreszenz-Eigenschaften der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Materialien

Die Anregungsspektren von Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien (Abbildung 162) weisen die gleichen Maxima der Absorption (von 367 bis 370 nm) wie beim Cumarin-Dimer-Hybridmaterial (367 nm) auf. Mit einer steigenden Menge an Cumarin-Dimer erfolgt eine Blauverschiebung der Absorptionswellenlänge um insgesamt 3 nm und eine Abnahme der Intensität der Absorptionsbande aufgrund der Entstehung der Aggregate.

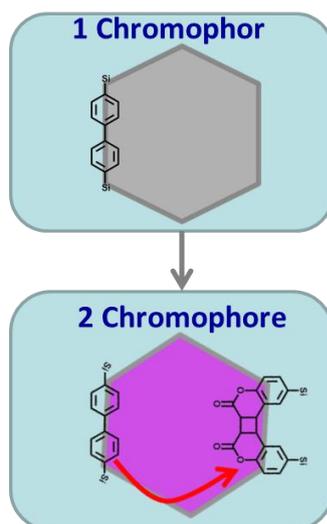
Die Emission wurde bei 309 nm angeregt, damit die erhaltenen Spektren mit denen von Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Materialien (Anregung erfolgte im Bereich der Absorption von Biphenyl-Einheiten bei 309 nm) vergleichbar sind. Emissionsspektren mit Maxima von 452 bis 460 nm, wie beim Cumarin-Dimer-Präcursor (450 nm), werden mit einer steigenden Menge an Cumarin-Dimer rotverschoben, was ebenfalls auf die Entstehung der Excimere hindeutet. Aus dem gleichen Grund nimmt die Intensität der Emissionsbanden mit der steigenden Menge an Cumarin-Dimer ab. Das bedeutet, dass im Hybrid-Material die Cumarin-Dimer-Brücken höchstwahrscheinlich nicht homogen verteilt zwischen den Ethan-Brücken vorliegen, sondern eher Bereiche mit einer kondensierten Cumarin-Dimer- und einer kondensierten Ethan-Komponente entstehen. Innerhalb dieser Bereiche liegen die Cumarin-Dimer-Einheiten nicht geordnet vor und bilden bei der Anregung leicht Excimere, was zusätzlich durch die massive Spaltung der Si-C-Bindungen (wie  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren zeigen) verstärkt wird.



**Abbildung 162:** Anregungsspektren von Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien, detektierte Emission bei 468 nm (links). Emissionsspektren von Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien, gemessen bei der Anregung von 309 nm (rechts).

#### 4.7 PMO-Materialien mit Donator und Akzeptor in den Porenwänden

Bei einem kovalenten Ansatz wurde bei der Darstellung von Materialien mit FRET-Eigenschaften nicht nur der Donator sondern auch der Akzeptor als organische Brücke in die Porenwand der PMOs eingebaut (Abbildung 163). Als Donator wurden Biphenyl-Gruppen und als Akzeptor Cumarin-Dimer-Gruppen gewählt.



**Abbildung 163:** Schema von PMO-Materialien mit einem und mit zwei Chromophoren in der Porenwand. Als Pfeil ist Resonanzenergietransfer von dem Donator auf den Akzeptor dargestellt.

#### 4.7.1 Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial als Zwei-Chromophor-System

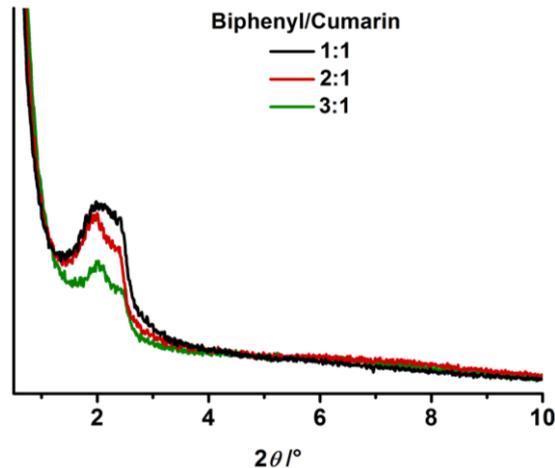
Beim Biphenyl/Cumarin-verbrückten Hybridmaterial handelt es sich um ein Zwei-Chromophor-System mit als Donator dienenden Biphenyl-Einheiten und als Akzeptor eingesetzten Cumarin-Einheiten, wobei beide Spezies als integraler Teil des Silica-Gerüsts vorliegen (Abbildung 163). Dazu sollte zunächst ein Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial dargestellt werden, in welchem dann mit UV-Licht bestimmter Wellenlänge der Vierring des Cumarin-Dimers gespalten werden soll. Infolge dessen sollen aus einem nur schwach emittierenden Cumarin-Dimer-Molekül zwei stark emittierende Cumarin-Monomer-Moleküle gebildet werden.

##### 4.7.1.1 Synthese und Charakterisierung von Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien

Die Synthese erfolgte unter sauren/neutralen Bedingungen mit CPC als SDA (gleiche Bedingungen wie für Cumarin-Dimer-verbrücktes Hybridmaterial) durch Cokondensation des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors mit 1,4-Bis(triethoxysilyl)biphenyl. Diese Bedingungen wurden gewählt, weil dabei die Si-C-Bindungen des Cumarin-Dimer-Präcursors nicht so stark wie bei der Darstellung der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien gespalten wurden (geht aus einem Vergleich von  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 155 und Abbildung 161 hervor).

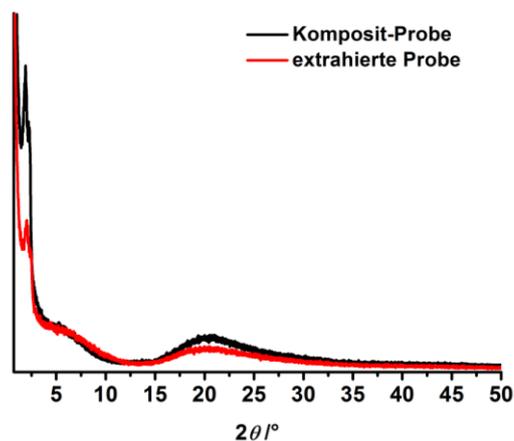
Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 164) geht hervor, dass die Materialien wahrscheinlich wurmloch- oder schwammartige Porenanordnung aufweisen, weil außer

Reflexen im Kleinwinkelbereich bei  $2\theta$  etwa  $2^\circ$  keine weiteren Reflexe detektiert wurden. Da die Reflexe ziemlich breit sind und bei den Materialien mit den Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnissen 2:1 und 3:1 auch eine Schulter bei  $2\theta = 2.32^\circ$  ( $d = 37.9 \text{ \AA}$ ) beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass die Porenanordnung nicht stark ausgeprägt und einheitlich ist.



**Abbildung 164:** Röntgenpulverdiffraktogramme der extrahierten Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien mit Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 3:1 (grün), 2:1 (rot) und 1:1 (schwarz) im Bereich  $2\theta$  von  $0.5$  bis  $10^\circ$ .

Die Intensität der Reflexe nimmt nach dem Extrahieren ab (Abbildung 165), was auf eine nicht stabile Materialstruktur hinweist, weil bei der Extraktion die Porenstruktur teilweise zusammenbricht.



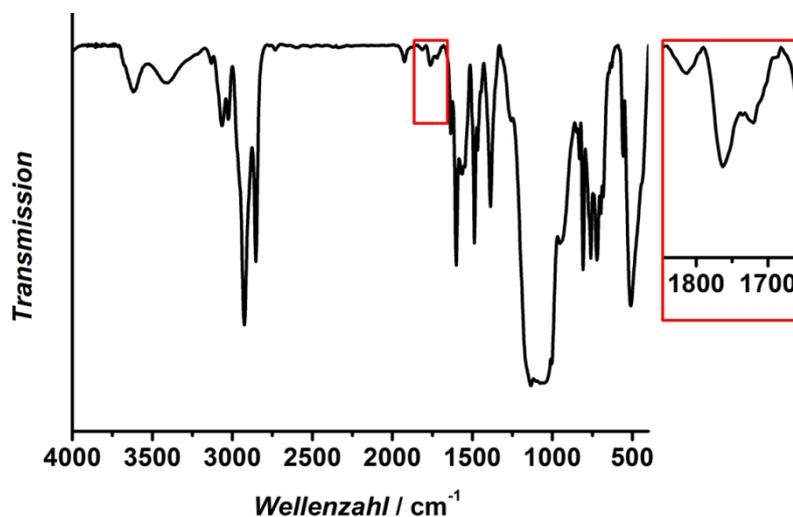
**Abbildung 165:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien mit Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 3:1 vor und nach dem Extrahieren.

Die Physisorptionsmessungen ergaben, dass es sich bei den Materialien um unporöse Substanzen handelt (Tabelle 42).

**Tabelle 42:** Zusammenfassung der Reflexlagen  $2\theta$  des Röntgenpulverdiffraktogramms,  $d$ -Werte und Stickstoffphysisorptionsdaten der extrahierten Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien. Die in die Klammern eingesetzten Werte enthalten aufgrund zu kleiner Einwaage für so kleine Oberfläche einen großen Fehler.

| Molares Biphenyl/Cumarin-Verhältnis | $2\theta/^\circ$ | $d/\text{Å}$ | Spezifische Oberfläche/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ |
|-------------------------------------|------------------|--------------|---|
| 3:1                                 | 2.07             | 42.6         | (22)  |
| 2:1                                 | 1.99             | 44.2         | (16)  |
| 1:1                                 | 2.07             | 42.6         | (6)   |

Mittels IR-Untersuchungen wurde die Anwesenheit der Cumarin-Dimer-Brücken in den Hybridmaterialien gezeigt (Abbildung 166). Die C=O-Streckschwingung mit Maxima bei 1762 und 1721  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 166, Ausschnitt) deutet auf die Unversehrtheit des Vierringes in den Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien (Tabelle 43). Die IR-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Materialien noch große Mengen an Tensid enthalten (Banden bei 2926 und 2853  $\text{cm}^{-1}$ , die mit Literaturangaben<sup>[203]</sup> übereinstimmen).



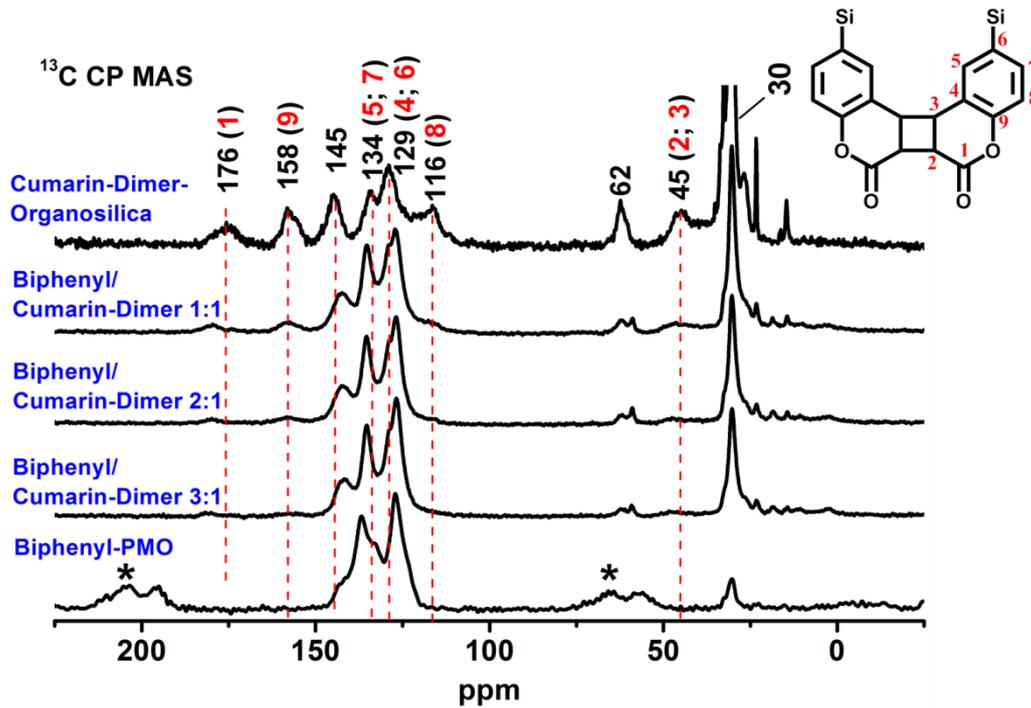
**Abbildung 166:** IR-Spektren des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit molarem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 2:1 (gemessen als KBr-Pressling) und ein vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 1850 bis 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>203</sup> AIST: RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS.  
[http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=1966](http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=1966)  
 (abgerufen am 25. Juni 2013)

**Tabelle 43:** Zusammenfassung der relevanten IR-Banden des Cumarin-Dimer-Präcursors und des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit der Zuordnung.

| Wellenzahl / cm <sup>-1</sup> |   |  | Strukturelement               |
|-------------------------------|---|--|-------------------------------|
| Cumarin-Dimer<br>Präcursor    | Biphenyl/Cumarin-Dimer Hybridmaterial<br>(15:1) |  |                               |
| 1769                          | 1762  |  | $\nu$ (C=O)                   |
| 1731                          | 1721  |  | $\nu$ (C=O)                   |
| 1633                          | 1634  |  | $\nu$ (C=C in<br>Lacton-Ring) |
| 1074                          | 1060  |  | $\nu$ (Si-O)                  |

Die im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 167) detektierten Signale der organischen Brücke bei  $\delta = 179, 158, 117$  und  $45$  stimmen mit den Signalen der Cumarin-Dimer-Einheit im Präcursor gut überein (Tabelle 44). In den Spektren wurden auch Signale des nicht vollständig extrahierten Tensids beobachtet ( $\delta = 145, 62$  und  $30$  ppm). Signale der Biphenyl-Brücke bei  $\delta = 135$  und  $127$  ppm (welche mit Literaturangaben<sup>[130]</sup> bei  $135$  und  $125$  ppm übereinstimmen) überlappen mit den bei  $134$  und  $129$  ppm erwarteten Signalen der Cumarin-Dimer-Brücke und sind sogar im Material mit Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 1:1 viel intensiver als die der Cumarin-Dimer-Einheiten. Das bedeutet, dass die Kondensation der Biphenyl-Komponente unter diesen Bedingungen wahrscheinlich schneller und vollständiger als die Kondensation der Cumarin-Dimer-Komponente stattfindet. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass mit steigender Menge des zugegebenen Cumarin-Dimer-Präcursors die Menge der eingebauten Cumarin-Dimer-Moleküle im Gegensatz zu den Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien nur sehr schwach ansteigt.



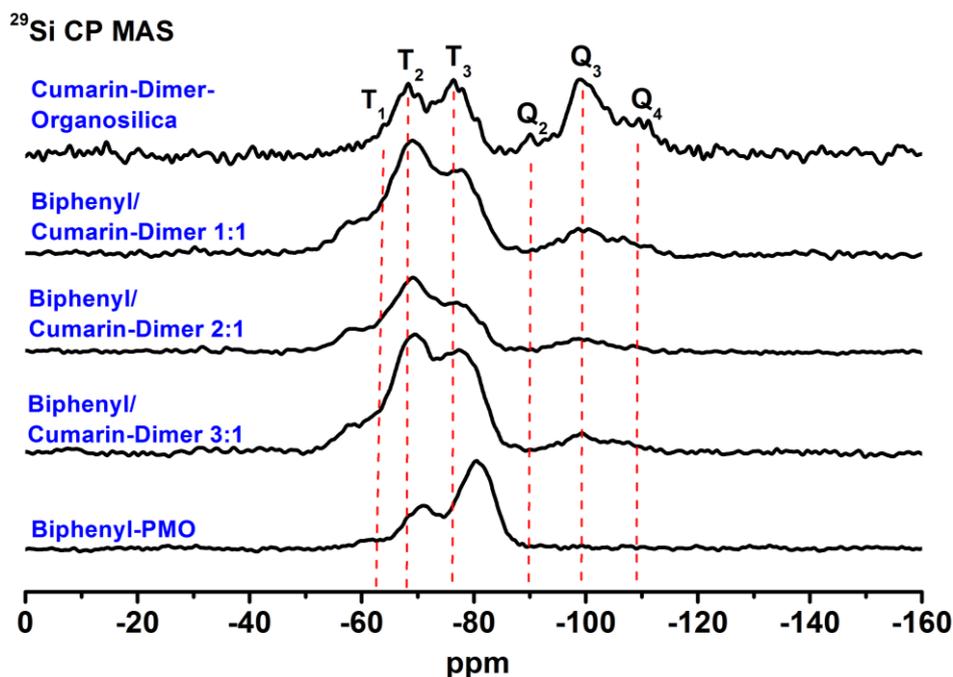
**Abbildung 167:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren von extrahierten Biphenyl-, Cumarin-Dimer- und Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien. Das Spektrum des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials wurde 5fach vergrößert. \* Rotationsseitenbanden (*spinning sideband*).

Die im NMR-Spektrum vom Biphenyl-PMO detektierten Rotationsseitenbanden (Abbildung 167) entstehen aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung bei einer unvollständigen Mittelung bei der Rotation im MAS-Winkel.

**Tabelle 44:** Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome im Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursor und Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

| $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterialien $\delta$ / ppm | Strukturelement | $^{13}\text{C}$ -NMR Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor $\delta$ / ppm |
|--|-----------------|---|
| 179  | C=O             | 166.5   |
| 158  | C9              | 154.0   |
| -  | C7              | 136.5   |
| -  | C5              | 135.6   |
| -  | C6              | 129.4   |
| -  | C4              | 122.0   |
| 117  | C8              | 117.8   |
| 45   | C2              | 44.2  |
| 45   | C3              | 40.9  |

In den  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (Abbildung 168) überlappen die erwarteten  $T_2$ - (bei -68 ppm) und  $T_3$ -Signale (bei -76 ppm) der Cumarin-Dimer-Komponente mit den  $T_2$ - (bei -71 ppm) und  $T_3$ -Signalen (bei -81 ppm) der Biphenyl-Komponente (Literaturangaben für Biphenyl-PMO sind entsprechend -72 und -91 ppm<sup>[130]</sup>). Mit dem steigenden Anteil der Cumarin-Dimer-Komponente erfolgt eine Verschiebung der  $T_2$ - und  $T_3$ -Signale zum tieferen Feld, so dass die chemische Verschiebung dieser Signale der des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials immer ähnlicher ist. Deshalb kann anhand dieser Signale gezeigt werden, dass die eingebauten Cumarin-Dimer-Einheiten wirklich ein integraler Teil des Gerüsts sind. Mit der Erhöhung des Gehaltes der Cumarin-Dimer-Komponente steigt die Intensität der detektierten  $Q_3$ -Signale (bei -99 ppm), welche deswegen den bei der Spaltung der Si-C-Bindung der Cumarin-Dimer-Komponente entstandenen Silica-Spezies zugeordnet werden (wie bei den Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien).



**Abbildung 168:** <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektren der Biphenyl-, Cumarin-Dimer- und Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien.

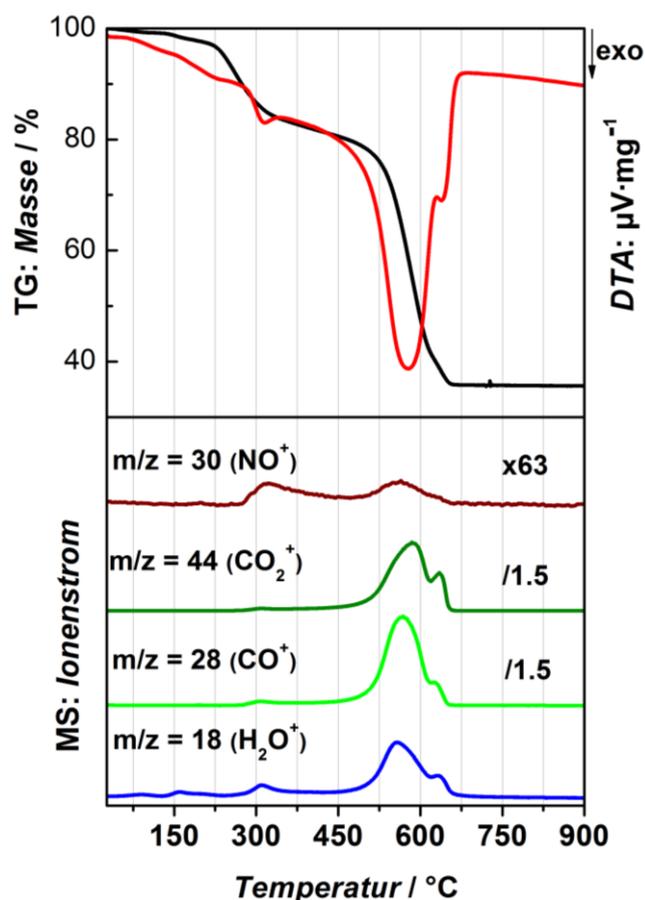
Die simultane thermische Analyse des extrahierten Biphenyl/Cumarin-Dimer-PMOs mit einem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 50:1 (Abbildung 169) zeigt, dass zuerst Reste des anhaftenden Wassers frei werden (Massenverlust 1.9 %).

Danach wird eine exotherme Zersetzungsstufe (Maximum der DTA-Kurve bei 316 °C) im Bereich bis 410 °C beobachtet. Wie man aus den MS-Kurven sieht, wird bei diesem exothermen Prozess Wasser, CO, CO<sub>2</sub> und NO ( $m/z = 30$ ) frei. Der Prozess wird durch eine Massenänderung von 16.5 % begleitet. Ein thermoanalytischer Vergleich des Biphenyl/Cumarin-Dimer PMOs mit dem Tensid Cetylpyridiniumchlorid zeigt, dass das Tensid sich im ähnlichen Bereich exotherm zersetzt (Maximum der DTA-Kurve von Cetylpyridiniumchlorid bei 237 °C). Die etwas spätere Zersetzung des Tensids in den Poren des PMOs ist (wie beim mit OTAC beladenen Biphenyl-PMO (Abbildung 147) auf die isolierende Wirkung der Porenwände und die verlangsamte Entweichung der Zersetzungsprodukte aus den Poren im Vergleich zum freiliegenden Cetylpyridiniumchlorid zurückzuführen. Deswegen kann die Stufe der Zersetzung der Reste des nach der Extraktion zurückgebliebenen Tensids zugeordnet werden.

Im Temperaturbereich zwischen 450 und 700 °C erfolgt eine zweistufige ineinander übergehende exotherme Zersetzung des Organosilica-Gerüsts mit einem Energie-Maximum

bei 578 und 638 °C, wie die DTA-Kurve zeigt (der Massenverlust für beide Stufen beträgt 47.4 %). Dabei wurde eine Freisetzung von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung des PMOs detektiert. In diesem Temperaturbereich erfolgt auch die Zersetzung des restlichen Tensids (Entstehung von NO). Der Massenverlust in diesem Bereich stimmt nicht mit der theoretischen Berechnung der Zersetzung von 53.8 % überein, weil das Material, wie oben belegt, noch eine Menge an Tensid enthält, welches sich schon vorher teilweise zersetzt hat. Die Restmasse (36.7 %) ist deswegen ebenfalls kleiner als erwartet (46.2 %).

Die Zersetzung des Organosilica-Gerüsts findet bei diesem PMO-Material im gleichen Temperaturbereich wie die jeweilige Zersetzung des extrahierten Biphenyl-PMOs (Bereich von 450 bis 700 °C, Abbildung 61) statt. Das Energie-Maximum liegt bei diesem Biphenyl/Cumarin-Dimer-PMO ebenfalls im gleichen Bereich wie beim Biphenyl-PMO (Energie-Maximum bei 580 und 655 °C, Abbildung 61). Das bedeutet, dass die beobachtete Zersetzung der Verbrennung der Biphenyl-Brücken im Gerüst entspricht.



**Abbildung 169:** TG und DTA, gekoppelt mit der MS-Analyse der Emissionsgase vom extrahierten Biphenyl/ Cumarin-Dimer-verbrückten Organosilica-Material mit molarem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 50:1.

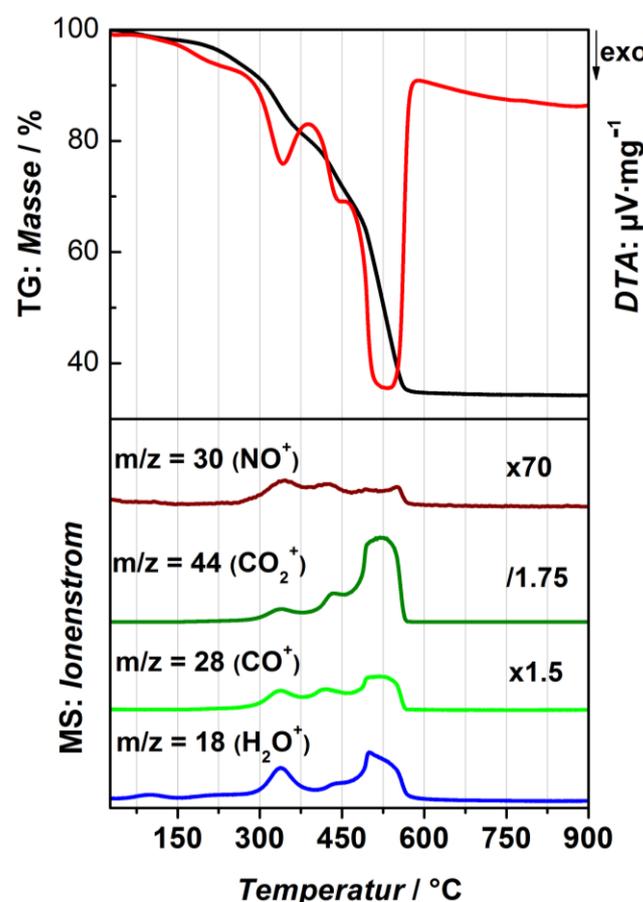
Die simultane thermische Analyse des extrahierten Biphenyl/Cumarin-Dimer-PMOs mit einem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 3:1 (Abbildung 170) zeigt, dass zuerst (wie beim PMO mit jeweiligem Verhältnis 50:1) eine Desorption von Wasser erfolgt. Die Massenänderung (6.2 %) ist dabei größer als beim PMO-Material mit kleinerem Gehalt an Cumarin-Dimer (Massenänderung 1.9 %). Wahrscheinlich werden Wasser-Moleküle durch die Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem Lacton-Ring des Cumarins zurückgehalten, so dass nach dem Trocknen des Materials bei 50 °C ein Teil der Wasser-Moleküle in den Poren bleibt.

Danach findet die Zersetzung des nach der Extraktion zurückgebliebenen Tensids statt, wobei eine exotherme Zersetzungsstufe (Maximum der DTA-Kurve bei 342 °C) im Bereich bis 390 °C beobachtet wird. Bei diesem exothermen Prozess werden Wasser, CO, CO<sub>2</sub> und NO frei. Die Massenänderung bei diesem Prozess beträgt 13.5 %.

Eine zweistufige ineinander übergehende exotherme Zersetzung des Organosilica-Gerüsts findet im Temperaturbereich zwischen 390 und 590 °C statt. Die Energie-Maxima werden, wie die DTA-Kurve zeigt, bei 440 und 534 °C beobachtet. Der Massenverlust für beide Stufen beträgt 46.6 %. Dabei wird eine Freisetzung nicht nur von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> sondern auch von NO detektiert, was auch auf die Zersetzung des restlichen Tensids in diesem Temperaturbereich hindeutet. Der Massenverlust in diesem Bereich stimmt nicht mit der theoretischen Berechnung der Zersetzung von 58.8 % überein, weil das Material noch eine Menge an Tensid (wie auch das PMO-Material mit einem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 50:1) und viel Wasser enthält. Deswegen ist bei diesem Material die Restmasse (35.3 %) ebenfalls kleiner als erwartet (41.2 %).

Die Zersetzung des Organosilica-Gerüsts beginnt beim Biphenyl/Cumarin-Dimer-PMO mit dem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 3:1 im niedrigeren Temperaturbereich (bei 390 °C) als die jeweilige Zersetzung des PMO-Materials mit dem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 50:1 (bei 450 °C). Das neue Maximum der DTA-Kurve in diesem Bereich (beim Material mit dem Verhältnis von 3:1) liegt ebenfalls bei niedrigerer Temperatur (440 °C) als beim Material mit dem niedrigeren Gehalt an Cumarin-Dimer (liegt bei 578 °C und entspricht der Zersetzung der Biphenyl-Brücken). Deshalb ist die Zersetzung in diesem neuen Bereich auf die Verbrennung der Cumarin-Dimer-Brücken zurückzuführen.

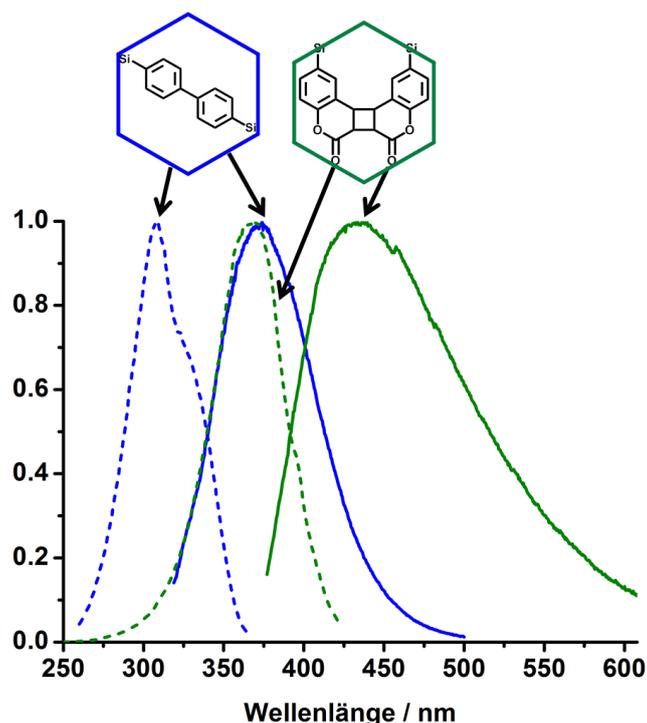
Die Zersetzung mit dem Energie-Maximum bei 534 °C entspricht bei diesem PMO-Material der Verbrennung der Biphenyl-Brücken, wobei diese hier früher (bei 590 °C) als beim PMO-Material mit dem niedrigerem Cumarin-Dimer-Gehalt (bei 700 °C) vollständig wird. Die Erniedrigung der Thermostabilität ist deshalb auf den höheren Gehalt an Cumarin-Dimer zurückzuführen.



**Abbildung 170:** TG und DTA, gekoppelt mit der massenspektrometrischen Analyse der Emissionsgase vom extrahierten Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Organosilica-Material mit molarem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 3:1.

#### 4.7.1.2 Fluoreszenz- und Energietransfereigenschaften der dargestellten Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien

Eine gute Überlappung der Emissionsbande des Biphenyl-PMOs mit der Absorptionsbande vom Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial (Abbildung 171, Tabelle 45) zeigt, dass die Cumarin-Dimer-Einheiten als Akzeptor für Biphenyl-Einheiten dienen können. Da der Cumarin-Dimer-verbrückte Präcursor (**7**) nicht vollständig von dem ebenfalls im UV/Vis-Bereich absorbierenden Edukt (**8a**) entfernt werden konnte, konnte das UV/Vis-Spektrum nicht zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten eingesetzt werden. Der Förster-Abstand für das Donator-Akzeptor-Paar konnte deswegen ebenfalls nicht berechnet werden.



**Abbildung 171:** Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 374 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 309 nm) von Biphényl-PMO (blau, gemessen als Feststoff). Anregungs- (gestrichelt, detektierte Emission bei 435 nm) und Emissionsspektrum (durchgezogen, Anregung bei 367 nm) vom Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial (grün).

**Tabelle 45:** Maxima der Absorption und der Emission des Donators (Biphényl-PMO) und des Akzeptors (Cumarin-Dimer-Einheiten des Hybridmaterials).

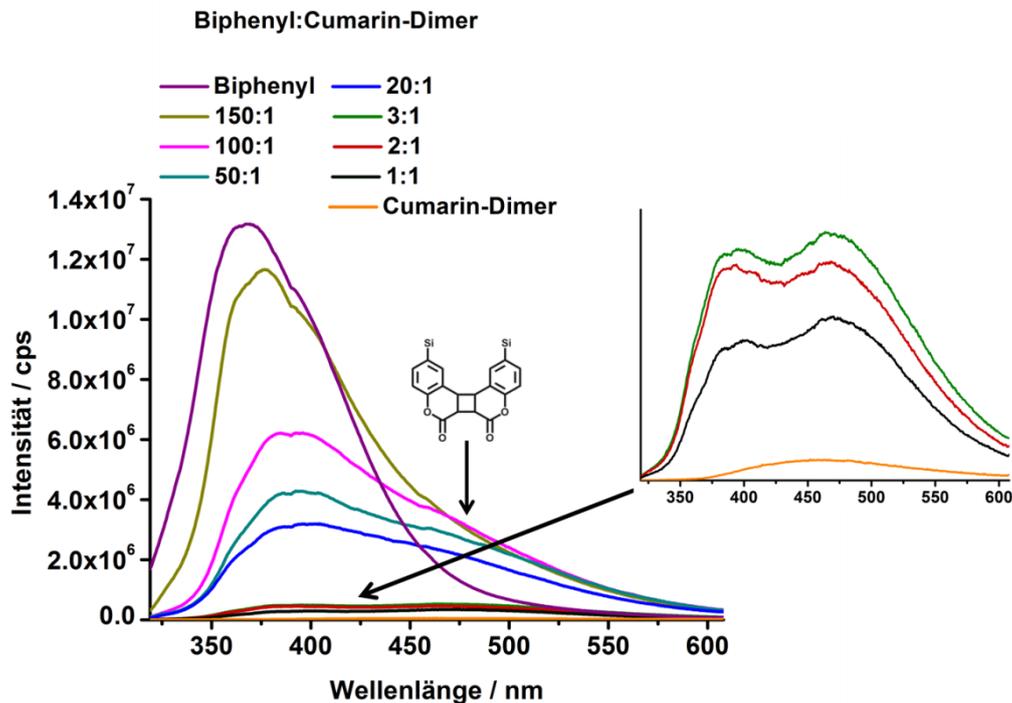
|                            | Maximum der Absorption/ nm | Maximum der Emission/ nm |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Biphényl-PMO               | 309                        | 374                      |
| Cumarin-Dimer-Organosilica | 367                        | 435                      |

Die Emissionsspektren (angeregt im Bereich der Absorption der Biphényl-Einheiten bei 309 nm) der, mit unterschiedlichem Biphényl/Cumarin-Dimer-Verhältnis dargestellten Hybridmaterialien (Abbildung 172) zeigen, dass mit der Erhöhung des Gehaltes der als Akzeptor fungierenden Cumarin-Dimer-Komponente eine Abnahme der Emissionsintensität des Donators stattfindet. Das deutet auf den Resonanzenergietransfer von den Biphényl- auf die Cumarin-Dimer-Einheiten hin. Da das Cumarin-Dimer-Molekül ein nur schwach emittierendes Molekül ist<sup>[204,205]</sup>, wird keine starke Emissionsbande des Dimers, sondern nur eine Schulter im Bereich zwischen 450 und 550 nm beobachtet. Die Intensität der Bande

<sup>204</sup> L. Zhao, M. Vaupel, D. a. Loy, K.J. Shea, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1870-1876.

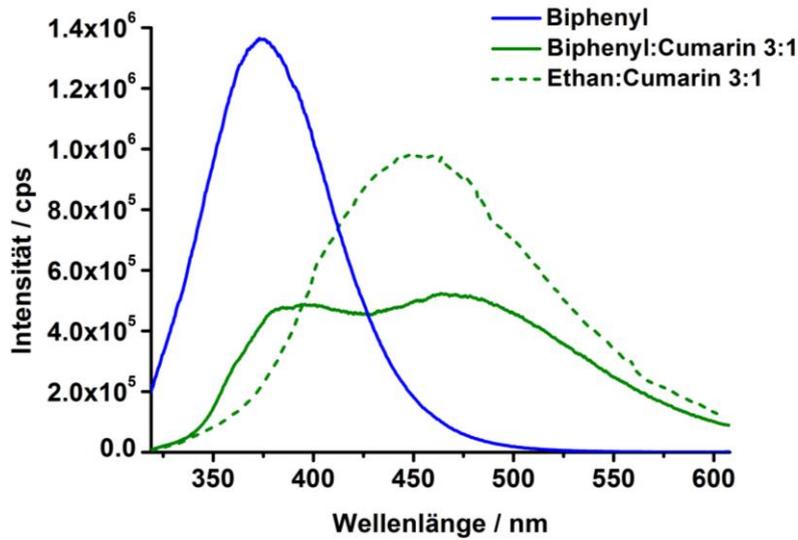
<sup>205</sup> S. Nasu, A. Tsuchiya, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6688-6695.

nimmt mit steigendem Gehalt der Cumarin-Dimer-Komponente aufgrund der Entstehung von Aggregaten ab (wie bei den Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien mit verschiedenem Gehalt an Cumarin-Dimer gezeigt).



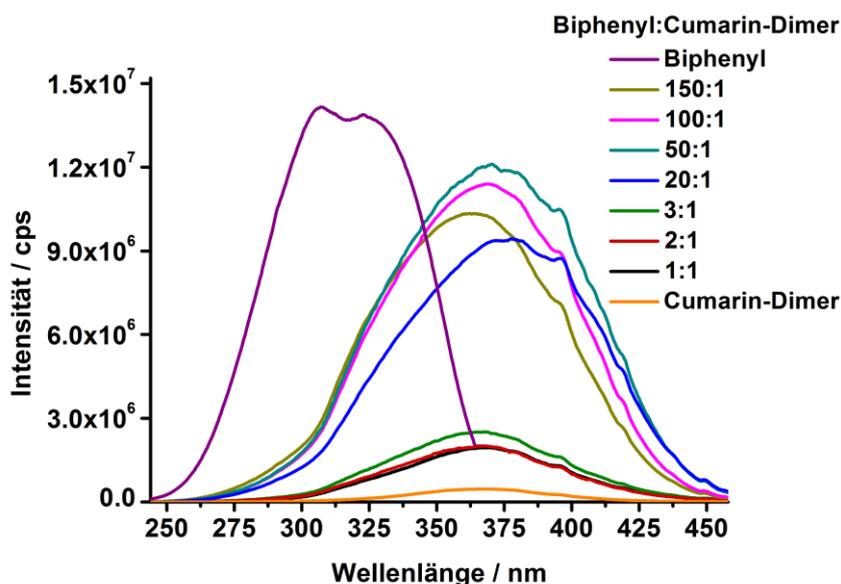
**Abbildung 172:** Emissionsspektren von Biphényl-PMO, Cumarin-Dimer- und Biphényl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien mit dargestellten molaren Verhältnissen (gemessen bei der Anregung von  $309$  nm).

Da die Emissionsbanden des Donators und des Akzeptors stark überlappen, konnte die Energietransfereffizienz nicht bestimmt werden. Lediglich bei den Proben mit einem Biphényl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 3:1, 2:1 und 1:1 (siehe Ausschnitt, Abbildung) können zwei Maxima beobachtet werden: bei etwa  $395$  nm (Emission der Biphényl-Brücken) und bei  $468$  nm (Emission der Cumarin-Dimer-Brücken). Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von Abbildung 173.



**Abbildung 173:** Emissionsspektren des Biphényl-PMOs (blau), des Biphényl/Cumarin-Dimer- (grün durchgezogen) und des Ethan/Cumarin-Dimer-verbundenen (grün gestrichelt) Hybridmaterials (gemessen bei der Anregung von 309 nm).

Die Anregungsspektren für die Emission des Akzeptors (Abbildung 174) zeigen, dass die Absorption der Cumarin-Dimer-Brücken mit steigendem Gehalt zunächst intensiver (bis zum Biphényl/Cumarin-Dimer-Verhältnis 50:1) wird und dann aufgrund der Entstehung von Aggregaten abnimmt. Eine Rotverschiebung der Maxima der Absorption deutet auf die Bildung von *head-to-tail* J-Aggregaten hin. So wird das Absorptionsmaximum von 362 nm bei einem Biphényl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 150:1 zu 379 nm (um 17 nm) bei einem Verhältnis von 20:1 verschoben.



**Abbildung 174:** Anregungsspektren des Biphenyl-PMOs (detektierte Emission bei 374 nm), des Cumarin-Dimer- und des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials (detektierte Emission bei 468 nm).

#### 4.7.2 Spaltung des Vierringes der Cumarin-Dimer-Brücken

Da bei der Spaltung des Vierringes der Cumarin-Dimere (was gewöhnlich mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm erreicht wird) die Emissionsintensität der Cumarin-Einheiten stark zunimmt,<sup>[202,204]</sup> wurden die dargestellten Cumarin-Dimer-enthaltenden Hybridmaterialien mit UV-Licht bestrahlt.

##### 4.7.2.1 Spaltung des Vierringes im Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial

Zunächst wurde versucht, den Vierring im Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 mit UV-Licht bei 254 nm zu spalten. Die Bestrahlungen wurden mit den extrahierten und den nicht extrahierten Materialien als Feststoff und mit extrahiertem Material als Suspension in THF durchgeführt, um den effizientesten Weg der Spaltung des Vierringes zu finden. Der Ablauf der Reaktionen wurde mittels Fluoreszenz-Spektroskopie verfolgt.

Der Vergleich der Anregungsspektren (Abbildung 175) der bestrahlten, nicht extrahierten Materialien zeigt, dass die Intensität der Banden bis zu einer Bestrahlungszeit von 4.5 Stunden steigt, was nach der Literatur<sup>[205-208]</sup> auf die Spaltung des Cumarin-Dimers und die Entstehung der intensiv absorbierenden Cumarin-Monomere hindeutet. Bei der weiteren

<sup>206</sup> N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, 421, 350-353.

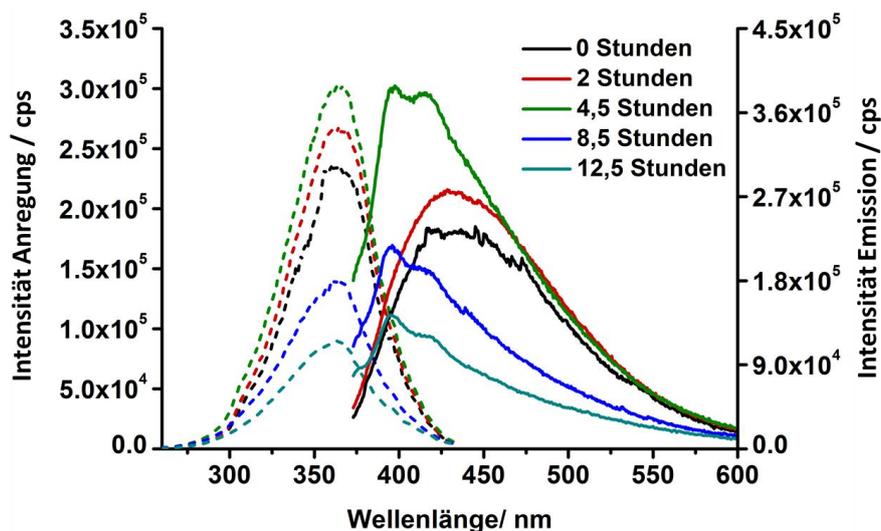
<sup>207</sup> N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3385-3394.

<sup>208</sup> L. Zhao, D.A. Loy, K.J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14250-14251.

Bestrahlung nimmt die Intensität der Banden ab, was auf die erneute Entstehung von Cumarin-Dimeren aus Monomeren<sup>[207]</sup> oder auf die weitere Spaltung der Cumarin-Moleküle durch energiereiche Strahlung hindeutet.

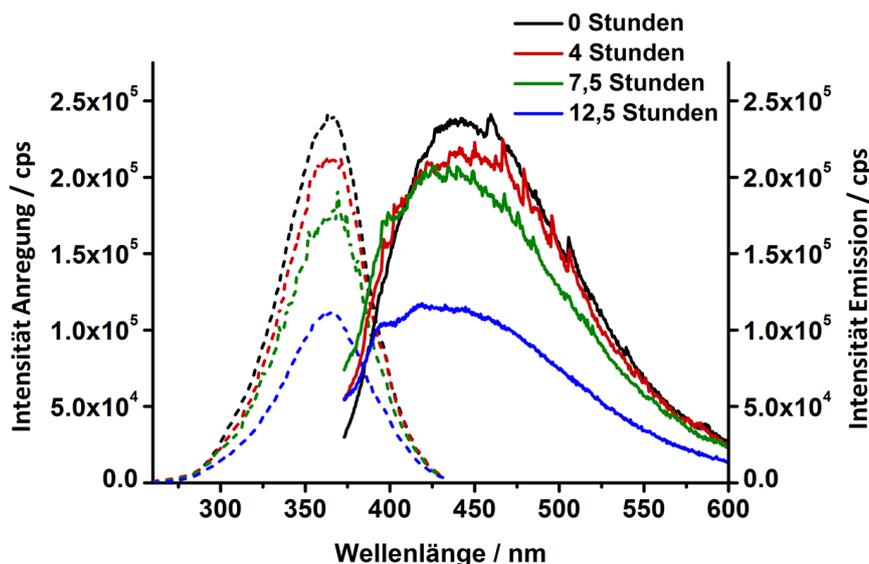
Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei 363 nm und ist rotverschoben im Vergleich zum Maximum der Absorptionsbande der Cumarin-Einheiten in den modifizierten MCM-41-Materialien (bei 320 nm), die in der Literatur<sup>[205-208]</sup> beschrieben wurden. Die Ursache kann ein direkt mit dem aromatischen Ring verbundenes Si-Atom beim in dieser Arbeit hergestellten Cumarin-Derivat sein (bei dem in der Literatur beschriebenen Cumarin-Molekül liegt das Si-Atom nicht direkt am aromatischen Ring, sondern ist über eine Propoxy-Gruppe mit diesem verbunden). Dadurch, dass das Si-Atom leere d-Orbitale besitzt, kann eine Delokalisierung der Elektronendichte des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems des aromatischen Ringes erfolgen. Dies führt zur Herabsetzung der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand und folglich zur Rotverschiebung im Absorptionsspektrum.

Beim Vergleich der Emissionsspektren der bestrahlten, nicht extrahierten Proben ist zu sehen, dass die Intensität der Emissionsbanden bis zur Bestrahlungszeit von 4.5 Stunden ebenfalls steigt. Außerdem erfolgt nach 4.5 Stunden der Bestrahlung eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums von 433 bis 396 nm, was entsprechend den Literaturangaben<sup>[204]</sup> der Emission der Cumarin-Monomere entspricht (Maximum bei 388 nm).



**Abbildung 175:** Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) des nicht extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 vor der Bestrahlung bei 254 nm (schwarz) und nach bestimmten Bestrahlungszeiten (bunt) (für die Anregungsspektren wurde die Emission bei 443 nm detektiert, die Emissionsspektren wurden bei der Anregung von 370 nm aufgenommen).

Aus den Anregungs- und Emissionsspektren der bestrahlten, extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien (Abbildung 176) geht aufgrund der Intensitätsabnahme der Banden und schwächeren Blauverschiebung der Emission (von 433 bis 417 nm erst nach 12.5 Stunden der Bestrahlung) als bei den nicht extrahierten Proben hervor, dass hier die Rückbildung der Cumarin-Dimere aus den Monomeren oder die vollständige Zerstörung der Cumarin-Einheiten stattfindet. Nach dem Entfernen des Tensids wird die Rotation der nach der Spaltung des Vierringes entstehenden Cumarin-Monomere nicht so stark behindert. Dadurch wird wahrscheinlich die Rückbildung der Cumarin-Dimere aus den Monomeren erleichtert, weil diese dann öfter in die für die Entstehung der Dimere günstige Orientierung zueinander kommen können.

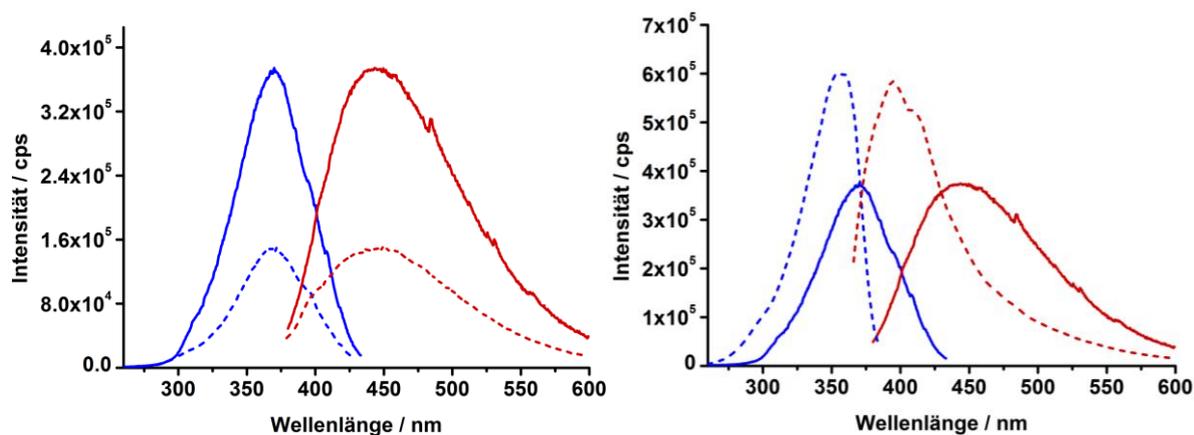


**Abbildung 176:** Anregungs- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von dem extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterial mit Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis 5:1 vor der Bestrahlung bei 254 nm (schwarz) und nach den bestimmten Bestrahlungszeiten (bunt) (für die Anregungsspektren wurde die Emission bei 443 nm detektiert, die Emissionsspektren wurden bei der Anregung von 370 nm aufgenommen).

Des Weiteren stellt sich die Frage, ob nach der Bestrahlung als Feststoff der extrahierten Proben als Feststoff Cumarin-Dimer-Moleküle zerstört werden oder die Rückbildung der Cumarin-Dimere aus Monomeren stattfindet. Dafür wurde extrahiertes Hybridmaterial mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 17:1 zunächst als Feststoff 68 Stunden und danach 2,5 Stunden als Suspension in THF bestrahlt. Durch Füllen der Poren mit THF-Molekülen soll die Rotation der entstehenden Monomere erschwert werden, so dass diese nicht so oft in die für die Bildung der Dimere nötige Orientierung kommen können. Dadurch sollte die Rückbildung der Dimere erschwert werden.

Wie Anregungs- und Emissionsspektren der als Feststoff bestrahlten extrahierten Probe zeigen (Abbildung 177, links), wurde eine Intensitätsabnahme der Banden in beiden Spektren registriert (Abnahme der Emissionsintensität um das 2,5fache). Nach der weiteren Bestrahlung der Probe in THF wurde eine 1,6fache Intensitätszunahme der Banden im Anregungs- und Emissionsspektrum detektiert, die von der Blauverschiebung der Maxima begleitet wird (Verschiebung der Maxima der Emission von 443 bis 396 nm). Das bedeutet, dass nach der Bestrahlung als Feststoff in der Probe intakte Cumarin-Dimer-Einheiten vorliegen, die nach der Bestrahlung in THF zu Cumarin-Monomer-Einheiten gespalten werden. Damit kann die Annahme bestätigt werden, dass bei der Bestrahlung des

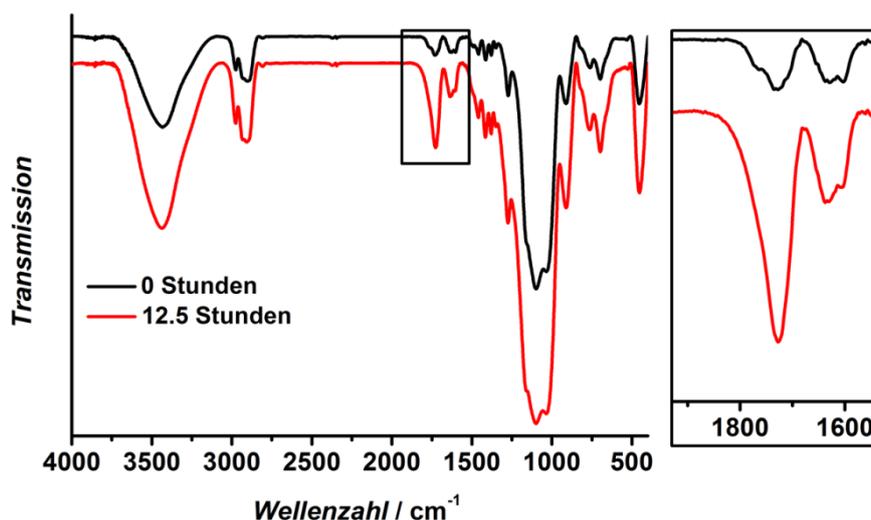
extrahierten Hybridmaterials als Feststoff eine stark ausgeprägte Rückbildung der Cumarin-Dimer-Einheiten erfolgt.



**Abbildung 177:** Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) von dem extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer-verbundenen Hybridmaterial mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 17:1 vor der Bestrahlung (durchgezogen) und nach der Bestrahlung bei 254 nm (gestrichelt) als Feststoff (links) und in THF (rechts, die Kurven der Spektren nach der Bestrahlung wurden geglättet). Für die Anregungsspektren lag die detektierte Emission für die Proben vor der Bestrahlung bei 443 nm und nach der Bestrahlung bei 394 nm; die Emissionsspektren wurden für die Proben vor der Bestrahlung bei 370 nm und nach der Bestrahlung bei 356 nm angeregt.

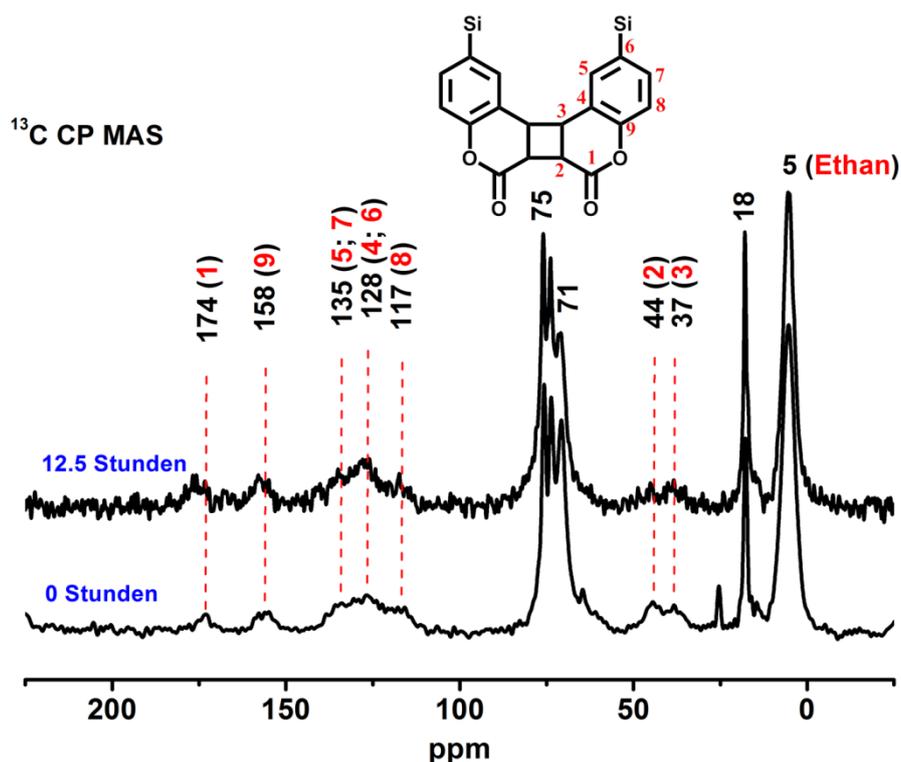
Demzufolge sind die effektivsten Methoden der Spaltung des Vierringes des Cumarin-Dimers die Bestrahlung des nicht extrahierten Hybridmaterials als Feststoff oder des extrahierten Materials als Suspension in THF bei 254 nm. Die Spaltung in THF verläuft dabei schneller, wobei nach 2,5 Stunden eine größere Intensitätszunahme (1,6fach) als bei der Bestrahlung als Feststoff (1,4fach nach 4,5 Stunden) beobachtet wird.

IR-Spektren des extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer Hybridmaterials vor der Bestrahlung und nach 22,5 Stunden Bestrahlung als Feststoff (Abbildung 178) zeigen, dass nach der Bestrahlung nur eine Bande der C=O-Schwingung bei  $1727\text{ cm}^{-1}$  detektiert wird. Die Abwesenheit der Bande der C=O-Schwingung bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Spaltung des Vierringes des Cumarin-Dimers.



**Abbildung 178:** IR-Spektren des extrahierten Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials mit einem molaren Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 (gemessen als KBr-Pressling) vor (schwarz) und nach der Bestrahlung (rot) als Feststoff mit einem vergrößerten Ausschnitt im Bereich von 1950 bis 1550  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 179) konnten in dem bestrahlten Material mit einem Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 die Signale der organischen Brücke bei  $\delta = 143$  und  $118$  ppm, die den C-Atomen der nach der Spaltung des Dimers entstehenden Doppelbindung im Lacton-Ring entsprechen, nicht detektiert werden, weil diese mit den detektierten Signalen des aromatischen Ringes überlappen. Die Abnahme der relativen Intensität der Signale des Vierringes bei  $\delta = 44$  und  $37$  ppm zu den aromatischen Signalen bei  $\delta = 135$  bis  $117$  ppm kann als ein indirekter Nachweis der teilweise erfolgten Ringspaltung dienen. Die Intensität dieser Signale ist aber schon vor der Bestrahlung sehr niedrig, weswegen die Aussage über die erfolgte Ringspaltung hier nicht ganz eindeutig ist.



**Abbildung 179:** <sup>13</sup>C-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren von dem extrahierten Hybridmaterial mit einem Ethan/Coumarin-Dimer-Verhältnis von 5:1 vor und nach 12.5 Stunden Bestrahlung bei 254 nm.

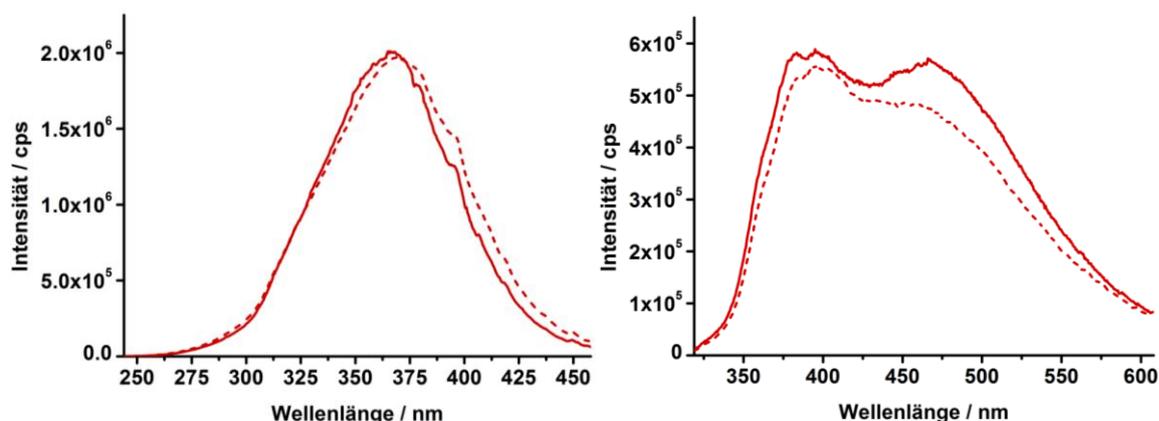
#### 4.7.2.2 Spaltung des Vierringes in Biphenyl/Coumarin-Dimer-verbrückten

##### Hybridmaterialien

Da die Spaltung des Vierringes des Coumarin-Dimers am effektivsten und am schnellsten bei der Bestrahlung des extrahierten Hybridmaterials in THF erfolgt (wie Versuche mit den Ethan/Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien gezeigt haben), sollten die Biphenyl/Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien erst nach der Extraktion mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm bestrahlt werden.

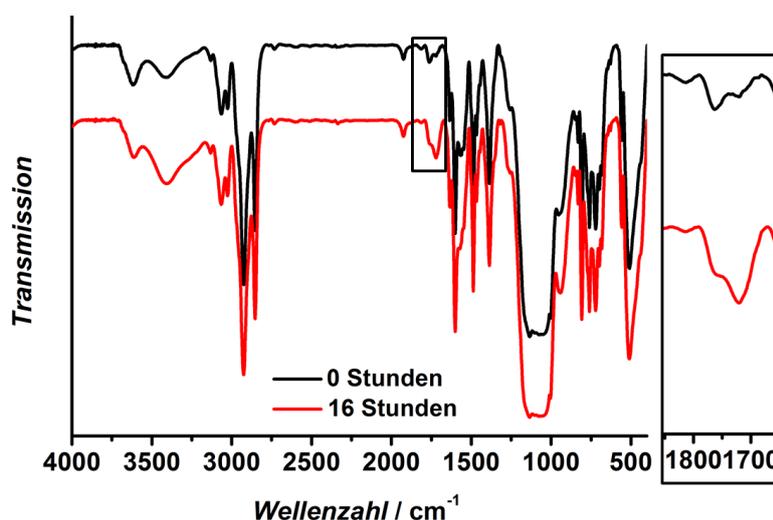
Zunächst wurde das extrahierte Hybridmaterial mit einem Biphenyl/Coumarin-Dimer-Verhältnis von 2:1 als Feststoff bei 254 nm 16 Stunden bestrahlt, um wie bei den Ethan/Coumarin-Dimer-verbrückten Materialien die Ergebnisse der Bestrahlung als Feststoff und als Suspension zu vergleichen. Im Gegensatz zu den Ethan/Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien zeigen die Anregungsspektren des Biphenyl/Coumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials (Abbildung 180) vor und nach der Bestrahlung keine Abnahme in der Intensität der Bande, wobei das Maximum der Bande nach der Bestrahlung um 3 nm rotverschoben wurde. Die Intensität der Emissionsbande hat dagegen etwas abgenommen.

Das bedeutet, dass wahrscheinlich teilweise eine Spaltung und Rückbildung der Cumarin-Dimer-Einheiten stattgefunden hat.



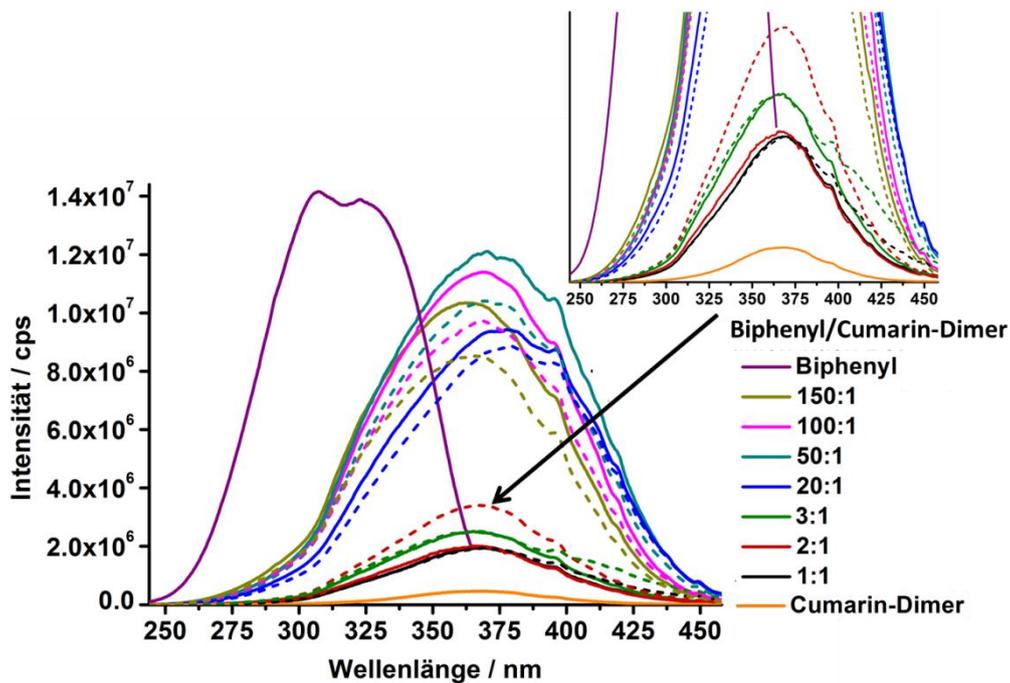
**Abbildung 180:** Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) vom extrahierten Hybridmaterial mit einem Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 2:1 vor (durchgezogen) und nach dem Bestrahlen (gestrichelt) bei 254 nm (16 Stunden). Für die Anregungsspektren lag die detektierte Emission bei 468 nm; die Emissionsspektren wurden bei der Anregung von 309 nm gemessen.

Der Vergleich der IR-Spektren des Hybridmaterials vor und nach dem Bestrahlen bei 254 nm (Abbildung 181) zeigt, dass die Intensität der Bande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  relativ zu der Intensität der Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  nach der Bestrahlung abgenommen hat. Das bedeutet, dass ein Teil der Cumarin-Dimere gespalten wurde. Vor der Bestrahlung war die Bande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  intensiver als die Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

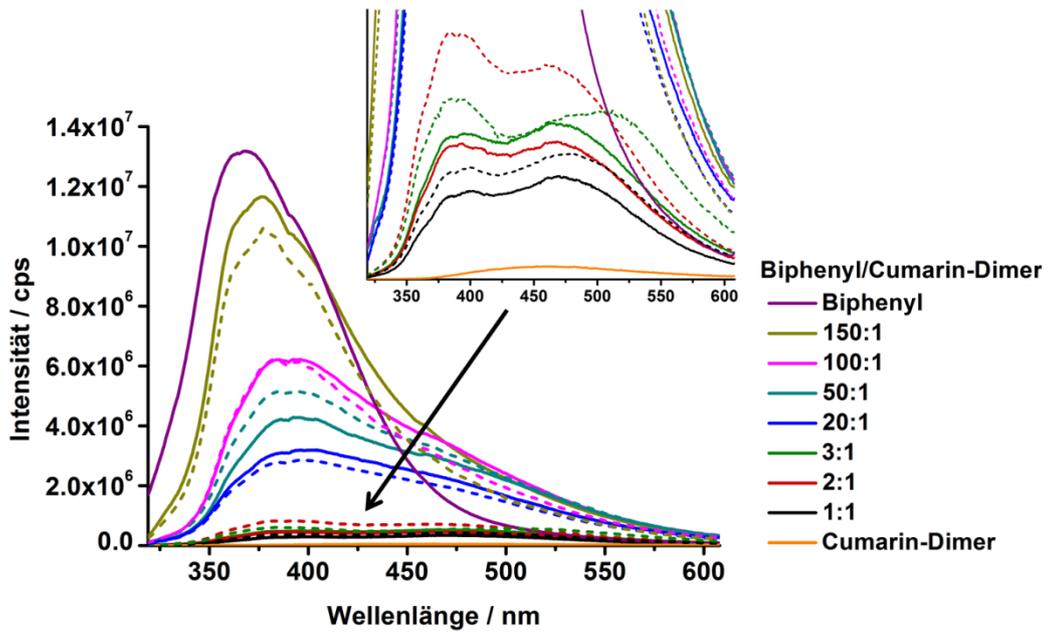


**Abbildung 181:** IR-Spektren des extrahierten Hybridmaterials mit einem molaren Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnis von 2:1 (gemessen als KBr-Pressling) vor (schwarz) und nach der Bestrahlung (rot) bei 254 nm als Feststoff mit einem vergrößerten Ausschnitt im Bereich von  $1850\text{ bis }1650\text{ cm}^{-1}$ .

Des Weiteren wurden Bestrahlungen der Hybridmaterialien bei 360 nm durchgeführt, um die Möglichkeit der Spaltung des Vierringes mit UV-Licht bei dieser Wellenlänge zu überprüfen. Wie die Anregungs- und Emissionsspektren der Hybridmaterialien vor und nach 17 Stunden Bestrahlung als Feststoff (Abbildung 182, Abbildung 183) zeigen, nimmt die Intensität der Banden bei kleinerem Gehalt der Cumarin-Dimer-Komponente ab (Rückbildung der Dimere) und bei größerem Gehalt entweder zu (Spaltung der Dimere und Bildung der Monomere) oder bleibt unverändert. Wahrscheinlich bleibt nach der Spaltung der Dimere bei größerem Gehalt der Cumarin-Dimer-Komponente, aufgrund der dichten Packung dieser Einheiten nicht genug freier Raum für die Rückbildung der Dimere.



**Abbildung 182:** Anregungsspektren des Biphenyl-PMOs, des Cumarin-Dimer- und des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials vor (durchgezogen) und nach 17 Stunden Bestrahlung (gestrichelt) bei 350 nm (detektierte Emission bei 374 nm für Biphenyl-PMO und bei 468 nm für Cumarin-Dimer-haltige Hybridmaterialien).



**Abbildung 183:** Emissionsspektren des Biphényl-PMOs, des Cumarin-Dimer- und des Biphényl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials vor (durchgezogen) und nach 17 Stunden Bestrahlung (gestrichelt) bei 350 nm (gemessen bei der Anregung von 309 nm, Schlitzgröße von 2.1 nm, Integrationszeit 0.3 s).

Die Bestrahlung der Biphényl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien bei 254 nm als Suspension in THF wurde nicht durchgeführt.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Methoden und Geräte

#### 5.1.1 Fluoreszenz-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Emissions- und Anregungsspektren wurden an einem HORIBA Scientific Fluorolog®-3, Model FL3-22 Spektrofluorometer gemessen. Die Lösungen wurden in Quartz-Küvetten mit Rechts-Winkel-Detektion analysiert. Die Spektren von extrahierten und beladenen PMO-Proben wurden bei der Vorderfläche-Detektion (*front-face*) in einem Feststoff-Probenhalter erhalten. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die erhaltenen Spektren wurden auf die Wellenlängenabhängigkeit des Spektrofluorometers korrigiert und der Dunkelstrom wurde abgezogen. Die in einer Abbildung dargestellten Emissions- und Anregungsspektren wurden mit einer gleichen Schlitzgröße und Integrationszeit gemessen. Die Schlitzgröße wurde bei den Proben, die nicht in einer Abbildung dargestellt sind, an die Intensität der Proben angepasst, um eine Überlastung des Detektors zu vermeiden. Zur Glättung von Anregungsspektren wurde die Methode „gleitender Durchschnitt“ (21 Punkte) eingesetzt.

#### 5.1.2 UV/Vis-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurden die UV/Vis-Spektren der untersuchten Farbstoffe mit Hilfe eines Varian Cary 5E Zweistrahl-Spektrometers mit einem doppelten Monochromator in Quartz-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm im Bereich von 200 bis 800 nm erhalten. Die Konzentration der Farbstoffe wurde so eingestellt, dass die gemessene Absorption unter 1 lag.

#### 5.1.3 NMR-Spektroskopie

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance II 400 Spektrometer mit einem 4 mm Doppel-Resonanz-Rotor bei Raumtemperatur gemessen.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren wurden bei der Resonanzfrequenz von 100.66 MHz für  $^{13}\text{C}$  mit den Rotationsgeschwindigkeiten von 7 bis 13 kHz erhalten. Dabei wurden ein beschleunigter Amplituden-Polarisation-Transfer und eine Zwei-Phasen-Pulsmodulation-(TPPM)-Entkopplung eingesetzt. Die experimentellen Bedingungen waren:  $\pi/2$ -Pulslänge von 4.0  $\mu\text{s}$ , Kontaktzeit von 1 ms und Wiederholzeit von 4 s. Als Referenz für  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurde TMS eingesetzt.  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Experimente wurden bei der Resonanzfrequenz von 79.52 MHz für  $^{29}\text{Si}$  mit TPPM-Entkopplung

durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen waren: Rotationsgeschwindigkeit von 5 kHz,  $\pi/2$ -Pulslänge von 5.0  $\mu\text{s}$ , Kontaktzeit von 2 s und Wiederholzeit von 5 s. Als Referenz für die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren wurde ein Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxan  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  (bezeichnet als Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub>) eingesetzt.

Die NMR-Spektren von Lösungen wurden mit Hilfe eines Bruker AVANCE 400, AVANCE II 200 oder einem Gemini-2000BB Spektrometers gemessen. Als interner Standard wurde TMS eingesetzt. Die Messbedingungen für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind beim jeden dargestellten Spektrum einzeln aufgeführt.  $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum (*Heteronuclear-Multiple-Bond-Correlation*-Spektrum mit Korrelation Si- und H-Atome) wurde bei 400.13 MHz für  $^1\text{H}$  und bei 79.50 MHz für  $^{29}\text{Si}$  gemessen.

#### 5.1.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur an einem STOE STADI P Transmissions-Diffraktometer mit  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (40 kV, 40 mA) in 0.1 ° ( $2\theta$ )-Schritten im Bereich von 0.5 bis 50 ° erhalten. Die Messzeit der Flächenpräparate betrug für jeden Schritt 20 s.

#### 5.1.5 Stickstoff-Physisorption

Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an einer Quantachrome Quadrasorb-SI-MP bei 77 K durchgeführt. Die Proben wurden vor den Messungen bei 80 °C 20 Stunden im Vakuum ausgeheizt. Die Auswertung erfolgte mit der Software ASIQwin von Quantachrome. Die spezifische Oberfläche wurde mit BET-Methode im Relativdruckbereich  $p/p_0 = 0.02-0.3$  aus dem Adsorptionsast bestimmt. Die Porengrößenverteilung wurde mittels NLDFT-Methode mit dem *Kernel*: N<sub>2</sub> bei 77 K auf dem Silica als Adsorbens für zylindrische Poren aus dem Adsorptions- und Desorptionsast bestimmt.

#### 5.1.6 Thermische Analyse

In der vorliegenden Arbeit wurde die simultane TG und DTA, gekoppelt mit MS-Analyse der Emissionsgase eingesetzt. Die Messungen erfolgten mit einer NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*® gekoppelt durch eine beheizte Kapillare mit einem NETZSCH QMS 403 C *Aëolos*® Quadrupol-Massenspektrometer. Die Analyse wurde mit jeweils etwa 20 mg der untersuchten Proben unter O<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre (v/v 20/80), mit einem Durchfluss von 40 mL min<sup>-1</sup> und mit der

Heizrate von  $5.0 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Die zu analysierenden Proben wurden in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen und in einem SiC-Ofen von Raumtemperatur bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt.

#### **5.1.7 Infrarot-(IR)-Schwingungsspektroskopie**

Die in der vorliegenden Arbeit aufgeführten IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Vertex 70 von Bruker erhalten. Die Feststoff-Proben wurden als KBr-Presslinge und die flüssigen Proben als Filme zwischen zwei KBr-Presslingen oder NaCl-Platten vermessen.

#### **5.1.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die dargestellten REM-Aufnahmen wurden an einem Carl Zeiss LEO-1525-Gerät im Zoologischen Institut durchgeführt. Die Proben wurden vor den REM-Aufnahmen mit Kohlenstoff bedampft.

#### **5.1.9 Einkristallröntgenstrukturanalyse**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde bei  $100 \text{ K}$  an einem Bruker AXS Einkristalldiffraktometer SMART APEX I durchgeführt. Für die Messung wurde gefilterte  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung eingesetzt. Die Datenreduktion wurde mittels der Software SAINT und SADABS durchgeführt und die Strukturlösung wie Verfeinerung wurden mittels der Software SHELXTL durchgeführt. Die erhaltene Struktur wurde mittels der Software MERCURY visualisiert.

#### **5.1.10 Elementanalyse**

Die C,H-Elementanalysen der Proben wurden an einem Carlo Erba CHNS-O EA 1108 Elementar-Analyzer durchgeführt.

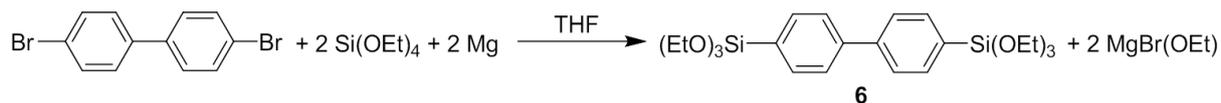
#### **5.1.11 MS-Analyse**

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten EI-MS-Spektren wurden an einem VG 70-S EI-Direkteinlass Sektorfeld-Massenspektrometer erhalten. Die ESI-MS-Spektren der untersuchten Proben wurden an einem Agilent 6224 Time-of-Flight LC/MS System durch ESI/TOF erhalten.

## 5.2 Darstellung der Präkursoren

Für die durchgeführten unter Schutzgasatmosphäre Synthesen wurde Schlenk-Technik verwendet. Die dafür verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Standard-Methoden getrocknet.

### 5.2.1 Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl



Die Synthese erfolgte unter Schutzgasatmosphäre nach der Literaturvorschrift,<sup>[84]</sup> welche leicht modifiziert wurde. Das Gemisch aus 101 g (0.322 mol) 4,4'-Dibrombiphenyl (ABCR, 98 %) und 500 mL (2.24 mol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) (Merck, 99 %) in 750 mL THF wurde zu 30.1 g (1.25 mol) im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Magnesiumspänen zugegeben. Nach der Zugabe von 2 mL Tetrachlorkohlenstoff wurde das Gemisch 88 Stunden unter Rückfluss (66 °C) erhitzt. Die Suspension wurde nach dem Abkühlen filtriert und vom Filtrat das THF unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde in etwa 300 mL *n*-Hexan aufgenommen und das Gemisch anschließend filtriert. Vom Filtrat wurde *n*-Hexan unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation im Ölpumpenvakuum bei 50 °C vom TEOS befreit. Das Produkt wurde mittels Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum im Temperaturbereich von 200 bis 250 °C portionsweise aus dem Rohprodukt gewonnen.

**Ausbeute:** 58.7 g (0.133 mol, 38 % bezogen auf 4,4'-Dibrombiphenyl) gelbliches Öl. [Lit.: 34 %]<sup>[84]</sup>

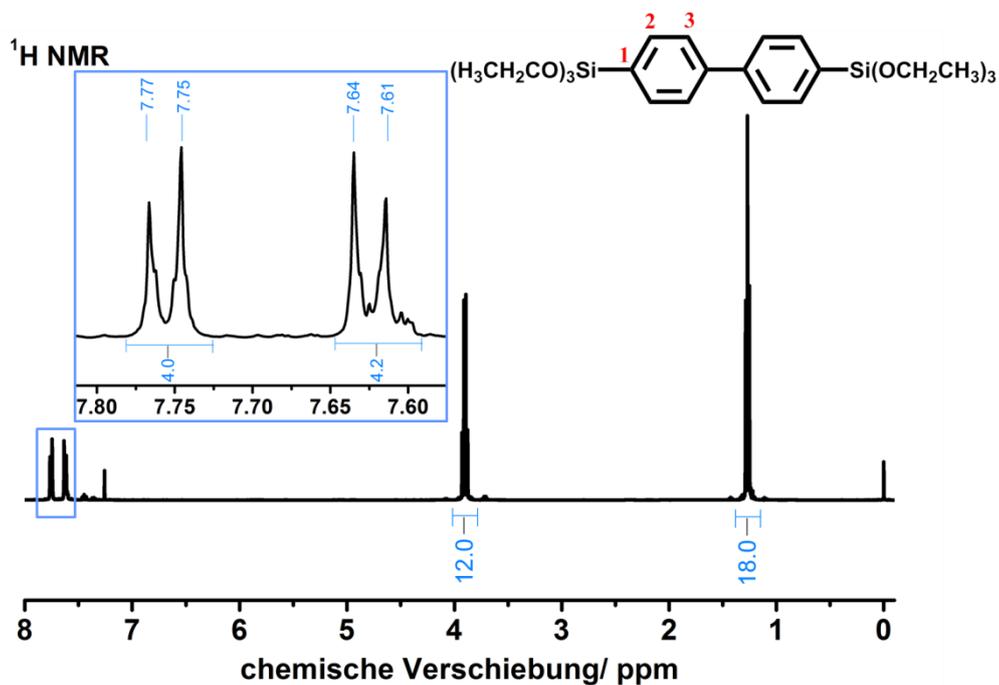


Abbildung 184: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (6).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.76 und 7.63 (AA' BB', 8H, H-3 und H-2); 3.90 (*q*, 12H, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>); 1.27 (*t*, 18H, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 7.26 (*s*, CHCl<sub>3</sub>), 0.00 (*s*, Tetramethylsilan (TMS)).

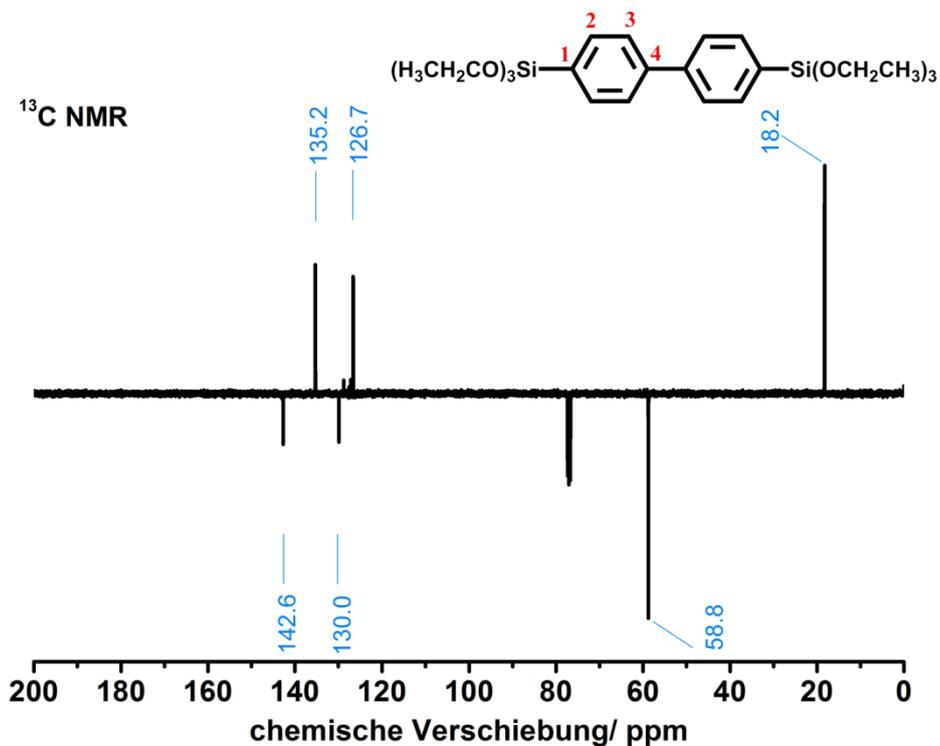


Abbildung 185: <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum von (6).

$^{13}\text{C-DEPT-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 142.6 (C-4); 135.2 (C-2); 130.0 (C-1); 126.7 (C-3); 58.8 ( $\text{OCH}_2$ ); 18.2 ( $\text{CH}_3$ ).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 77.0 (t,  $\text{CDCl}_3$ ).

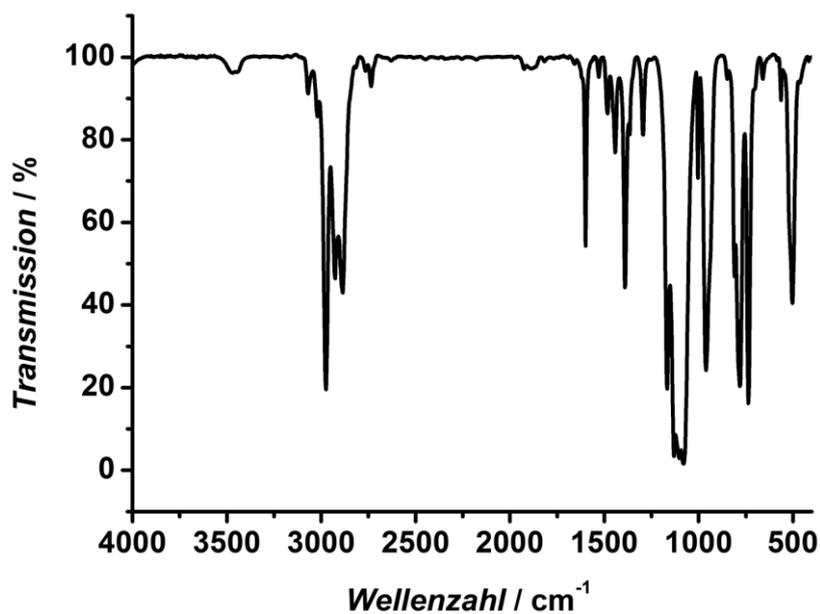
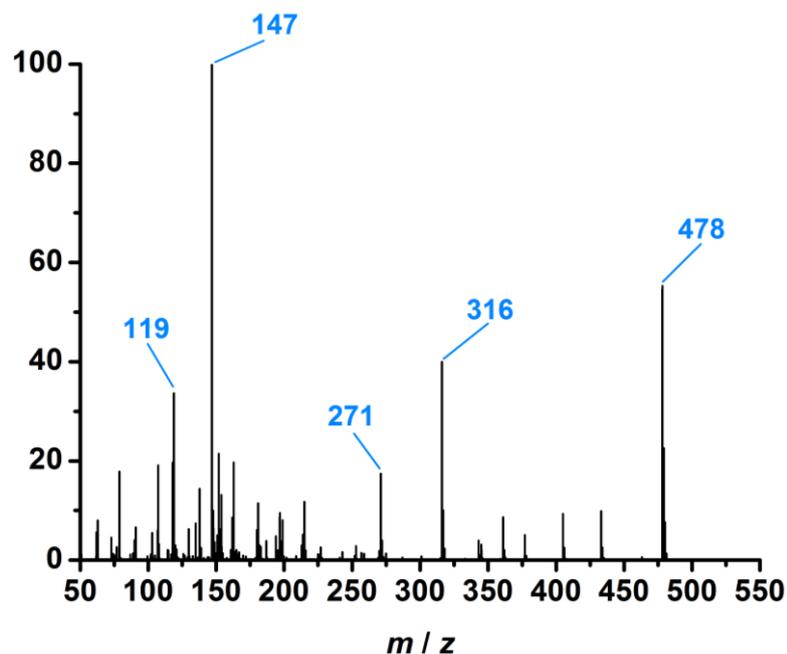


Abbildung 186: IR-Spektrum von (6).

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975, 2927, 2886 [ $\nu(\text{C-H})$ ]; 1600 [ $\nu(\text{C=C})_{\text{aryl}}$ ]; 1529, 1483, 1442, 1390 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1295 [ $\nu(\text{C-C})_{\text{zentral}}$ ]; 1167, 1131 [ $\nu(\text{C-O})$ ]; 1080 [ $\nu(\text{Si-O})$ ]; 1004 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ]; 961 [Ring-Atmung]; 781, 736 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ].

**Tabelle 46:** Elementanalyse von (6): C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>.

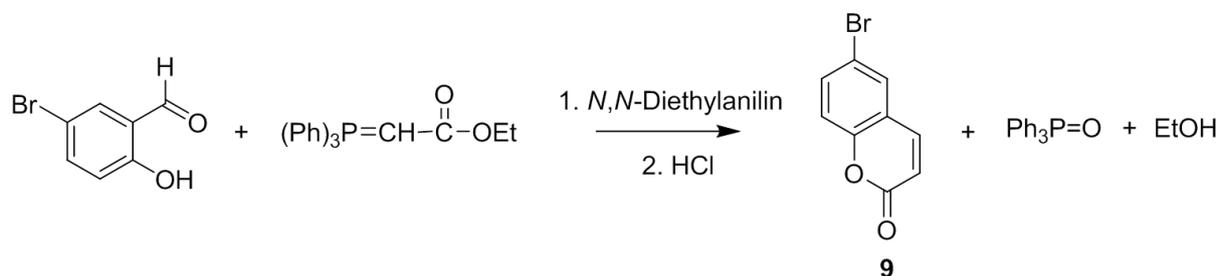
| Elemente/ % | berechnet | gemessen | gemessen |
|-------------|-----------|----------|----------|
| C           | 60.21     | 60.31    | 60.32    |
| H           | 8.00      | 7.96     | 8.01     |



**Abbildung 187:** EI-MS von (6).

## 5.2.2 Synthese des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors

### 5.2.2.1 Synthese von 6-Brom-2H-1-benzopyran-2-on

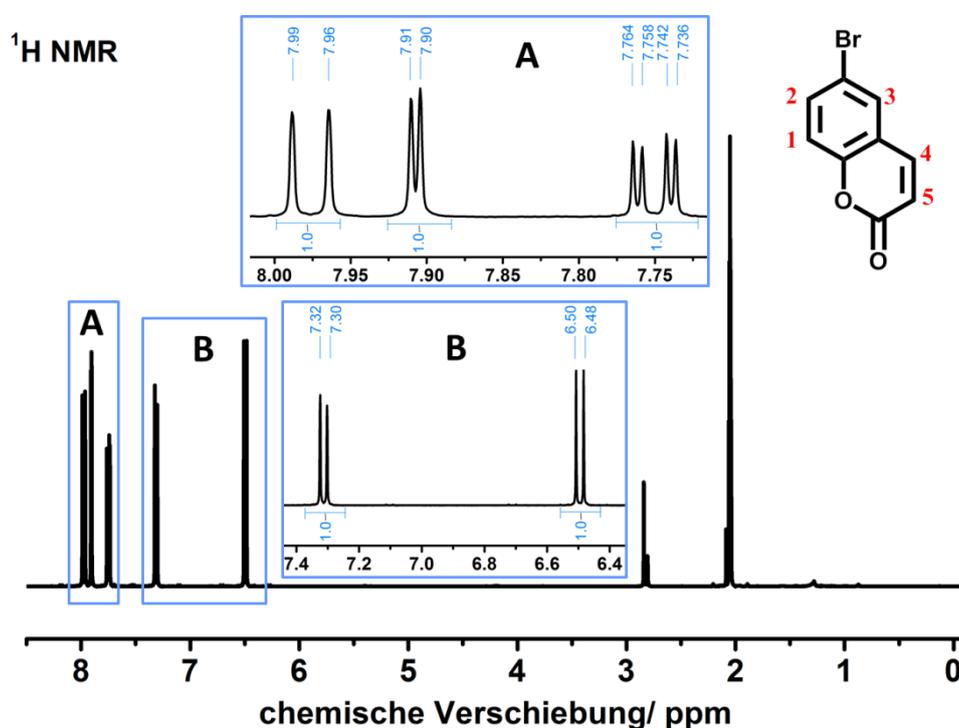


Die Synthese erfolgte unter Schutzgasatmosphäre nach der Literaturvorschrift.<sup>[209]</sup> Zu 27.9 g (0.0797 mol) (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (ABCR, 98 %) wurden 13.5 g (0.0671 mol) 5-Bromsalicylaldehyd (Sigma-Aldrich, 98 %) und 180 mL *N,N*-Diethylanilin zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rückfluss (216 °C) 43 Stunden erhitzt. Nach dem

<sup>209</sup> N.M.F.S.A. Cerqueira, A.M.F. Oliveira-Campos, P.J. Coelho, L.H.M. de Carvalho, A. Samat, R. Guglielmetti, *Helvetica Chimica Acta* **2002**, *85*, 442-450.

Abkühlen wurde es mit 185 mL Salzsäure (10 %) 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Trennung der wässrigen und der organischen Phasen wurde die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Von den vereinten organischen Phasen wurde Diethylether unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation im Ölpumpenvakuum bei 100 °C vom *N,N*-Diethylanilin befreit. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Diethylether 2:1) gereinigt.

**Ausbeute:** 7.60 g (0.0338 mol, 50 % bezogen auf 5-Bromsalicylaldehyd) gelber Feststoff.  
[Lit.: 50 %]<sup>[209]</sup>



**Abbildung 188:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (9).

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.98 (*d*, 1H,  $^3J_{(H-5,H-4)} = 9.9$  Hz, H-5); 7.91 (*d*, 1H,  $^4J_{(H-3,H-2)} = 2.3$  Hz, H-3); 7.75 (*dd*, 1H,  $^3J_{(H-2,H-1)} = 8.8$  Hz,  $^4J_{(H-2,H-3)} = 2.3$  Hz, H-2); 7.31 (*d*, 1H,  $^3J_{(H-1,H-2)} = 8.8$  Hz, H-1); 6.49 (*d*, 1H,  $^3J_{(H-4,H-5)} = 9.8$  Hz, H-4).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 2.04 (*quint*, Aceton-d<sub>5</sub>), 2.84 (H<sub>2</sub>O)<sup>[210]</sup>.

<sup>210</sup> H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

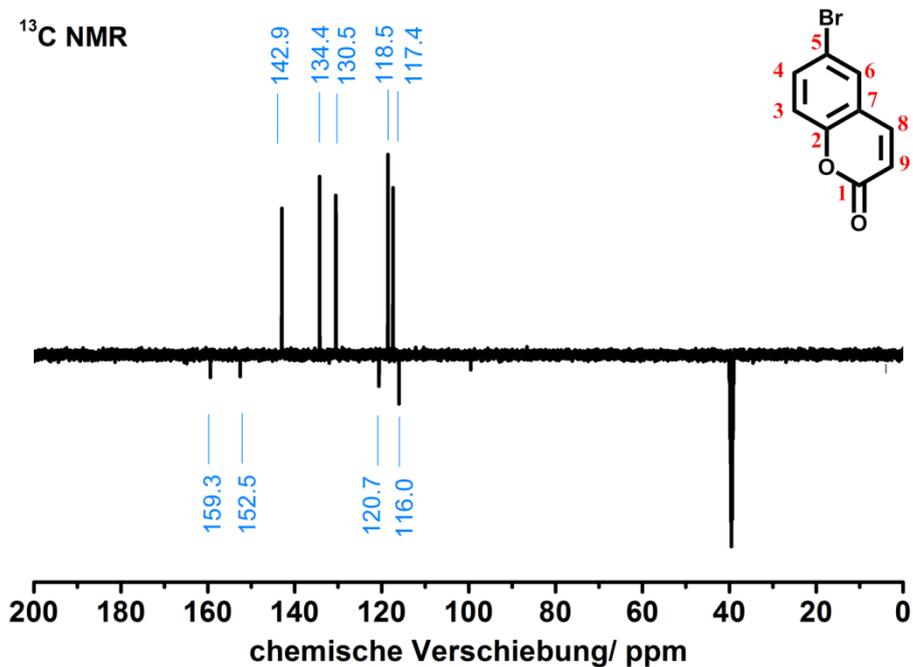


Abbildung 189: <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum von (9).

<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 159.3 (C-1); 152.5 (C-2); 142.9 (C-9); 134.4 (C-4); 130.5 (C-6); 120.7 (C-7); 118.5 (C-3); 117.4 (C-8); 116.0 (C-9).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 39.5 (*sept*, DMSO-*d*<sub>6</sub>).

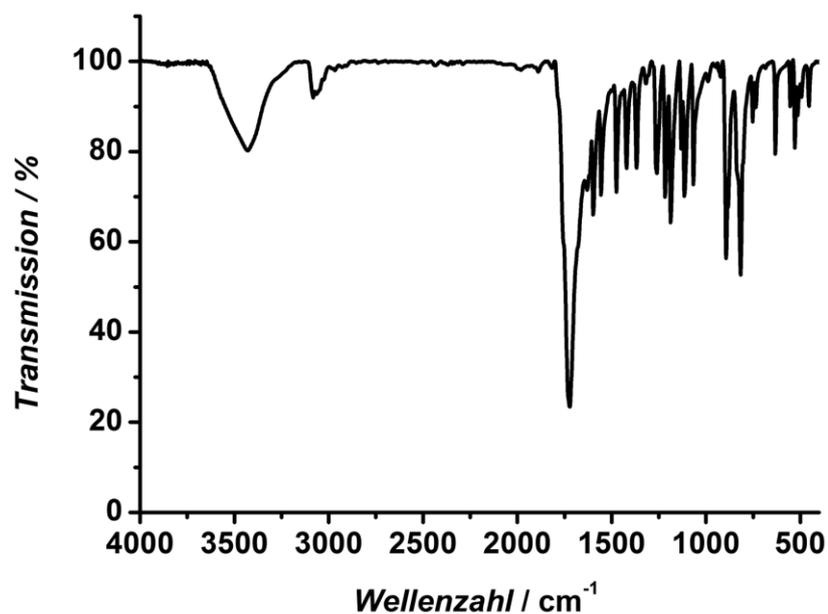


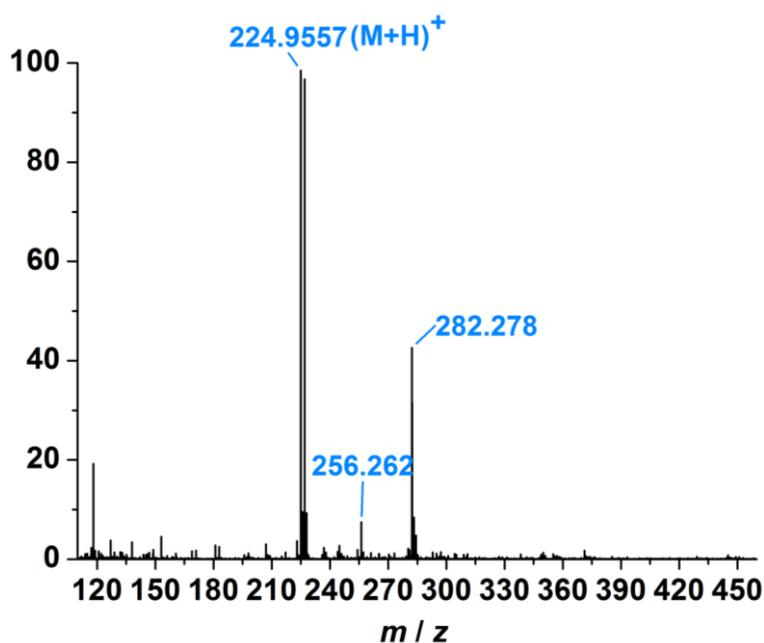
Abbildung 190: IR-Spektrum von (9).

**FT-IR (KBr-Pressling):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3082, 3065 [ $\nu(\text{C-H})$ ]; 1723 [ $\nu(\text{C=O})$ ]; 1630 [ $\nu(\text{C=C}$  in Lacton-Ring)]; 1475, 1421, 1368 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1217, 1187 [ $\nu(\text{C-O-C}$  in Lacton-Ring)]; 893, 817 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ]; 632 [ $\nu(\text{C-Br})$ ].

### Elementanalyse:

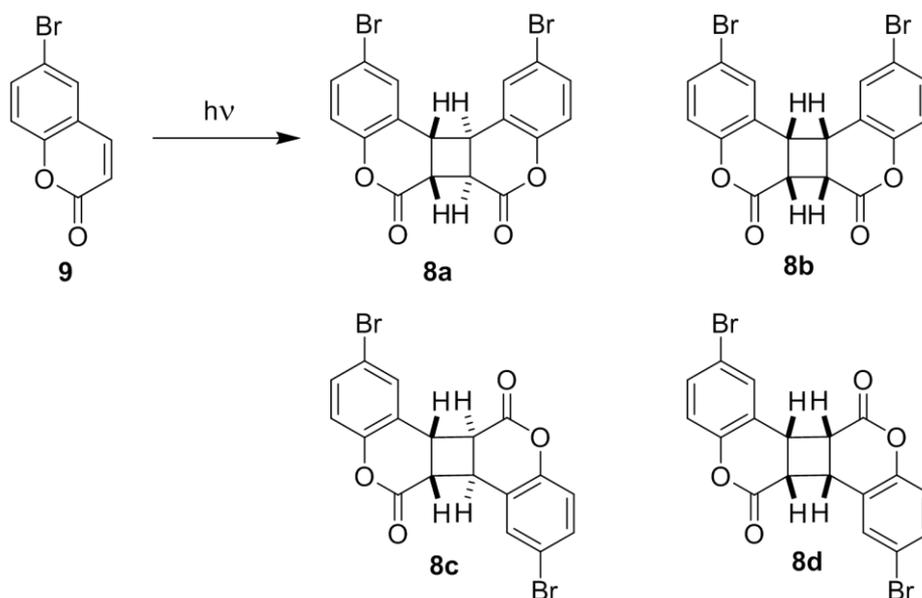
**Tabelle 47:** Elementanalyse von (9):  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ .

| Elemente/ % | berechnet | gemessen | gemessen |
|-------------|-----------|----------|----------|
| C           | 48.03     | 48.38    | 48.24    |
| H           | 2.24      | 2.24     | 2.23     |



**Abbildung 191:** ESI-MS von (9).

### 5.2.2.2 Synthese von (6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ )-2,11-Dibromo-6a,6b,12b,12c-tetrahydrodibenzo[*b,b'*]cyclobuta[1,4-*d*;2,3-*d'*]bispyran-6,7-dione



**Synthese 1:** Die Bestrahlung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre. In 180 mL Dioxan wurden 2.27 g (0.0101 mol, 0.0561 mol/l) von (**9**) und 0.223 g (0.00123 mol) Benzophenon (Merck, 99 %) gelöst. Die Lösung wurde 24 Stunden in der Karussell-Bestrahlungsapparatur mit unfiltriertem Licht einer HPK 125 W UV-Quecksilberlampe von DEMA, Bornheim (Energienmaximum bei 365 nm) in einem wassergekühlten Lampenschacht aus Glas bestrahlt. Anschließend wurde Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Hauptprodukt (**8a**) aus dem Rückstand durch Lösen mit Benzen unter Rückfluss isoliert. Im vom Produkt (**8a**) befreiten abfiltrierten Rückstand wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie drei weitere Dimere (**8b+8c+8d**) detektiert, welche nicht voneinander getrennt werden konnten und wessen genaue Struktur deswegen mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse nicht ermittelt werden konnte. Das mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektierte Verhältnis der Dimere betrug 1:1:0.5.

**Ausbeuten:** (**8a**): 0.692 g (0.00154 mol, 30 % bezogen auf **9**) beigefarbener Feststoff; (**8b+8c+8d**): 0.610 g (0.00136 mol, 27 % bezogen auf **9**) beigefarbener Feststoff.

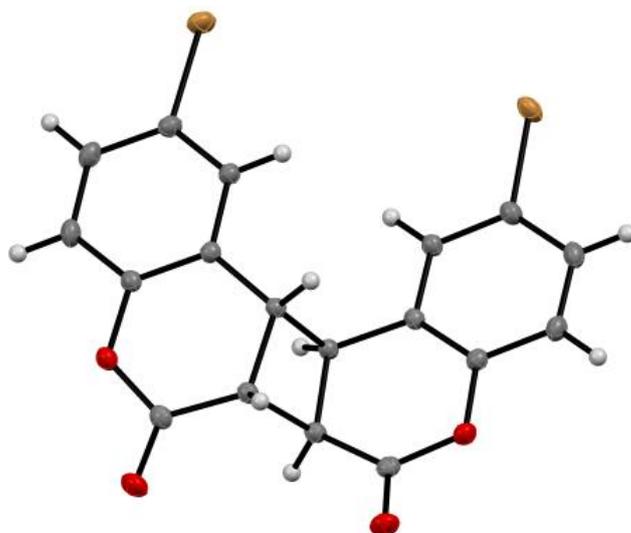
**Synthese 2:** Die Bestrahlung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre nach der modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[211]</sup> In 170 mL Benzen wurden 0.399 g (0.00177 mol, 0.0104 mol/l) von (**9**) gelöst. Die Lösung wurde 72 Stunden in der Karussell-Bestrahlungsapparatur unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese 1 bestrahlt, wobei die Entstehung nur des Dimers (**8a**) mittels 1H-NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. Anschließend wurde Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt (**8a**) aus Eisessig umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.159 g (0.000355 mol, 40 % bezogen auf **9**) beigefarbener Feststoff. [Lit.: 11 %]<sup>[211]</sup>

**Synthese 3:** Die Bestrahlung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre nach der Literaturvorschrift.<sup>[212]</sup> In 160 mL Benzen wurden 3.94 g (0.0175 mol, 0.109 mol/l) von (**9**) und 0.679 g (0.00373 mol) Benzophenon gelöst. Die Lösung wurde 72 Stunden in der Karussell-Bestrahlungsapparatur unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese 1 bestrahlt, wobei ebenfalls die Entstehung nur des Dimers (**8a**) mittels 1H-NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt (**8a**) aus Eisessig umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.47 g (0.00549 mol, 63 % bezogen auf **9**) beigefarbener Feststoff. [Lit.: 96 %]<sup>[211]</sup>

#### Röntgen-Einkristallstrukturanalyse:



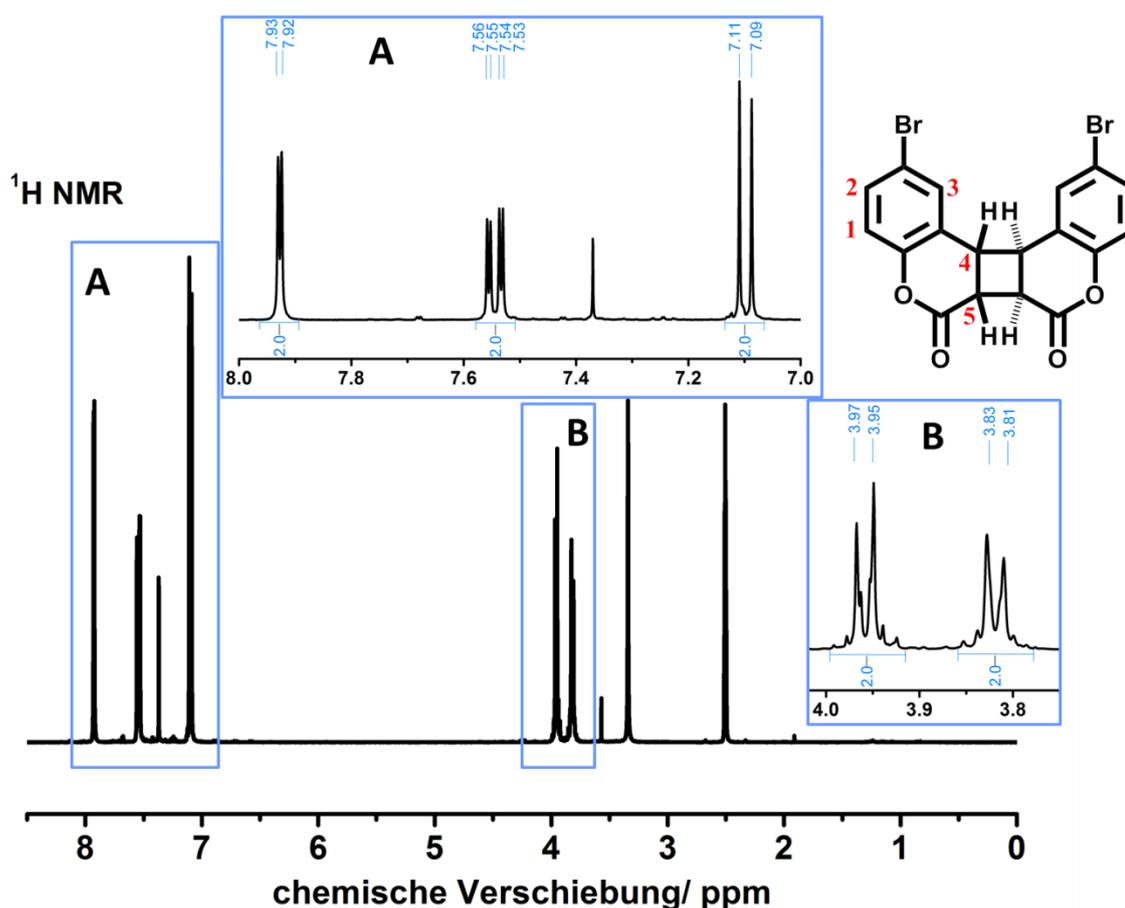
**Abbildung 192:** ORTEP-Diagramm des Dimers (**8a**).

<sup>211</sup> A.A. Hammond, G. S., Stout, C. A., Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3103-3106.

<sup>212</sup> G.O. Schenck, I. von Wilucki, C.H. Krauch, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1409-1412.

**Messdaten:**

Summenformel:  $C_{18}H_{10}O_4Br_2$ ; Molare Masse:  $450.08 \text{ g mol}^{-1}$ ; Messtemperatur: 100 K;  
 Wellenlänge:  $0.71073 \text{ \AA}$ ; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2/c; Zellparameter:  
 $a = 14.2295(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.0524(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3405(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 110.9630(10)^\circ$ ,  
 $\gamma = 90.00^\circ$ ; Zellvolumen:  $1518.61 \text{ \AA}^3$ ; Gleichungseinheiten pro Zelle: 6; berechnete Dichte:  
 $1.951 \text{ g cm}^{-3}$ ; F(000): 864; Kristallgröße:  $0.07 \times 0.18 \times 0.20 \text{ mm mm mm}$ ; Messbereich ( $\theta$ ): 2.40  
 bis  $33.6^\circ$ ; Indexbereich:  $-21 \leq h \leq 21$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ ; gemessene Reflexe: 19713;  
 unabhängige Reflexe: 2853 [ $R_{\text{int}} = 0.025$ ]; Strukturverfeinerung an  $F^2$ ; *Goodness of Fit* an  $F^2$ :  
 1.04; Restelektronendichte: Max.:  $0.56 \text{ e \AA}^{-3}$ , Min.:  $-0.29 \text{ e \AA}^{-3}$ .


**Abbildung 193:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (8a).

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.93 (*d*, 2H,  $^4J_{(\text{H-3},\text{H-2})} = 2.5 \text{ Hz}$ , H-3); 7.55 (*dd*, 2H,  $^3J_{(\text{H-2},\text{H-1})} = 8.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{(\text{H-2},\text{H-3})} = 2.5 \text{ Hz}$ , H-2); 7.10 (*d*, 2H,  $^3J_{(\text{H-1},\text{H-2})} = 8.8 \text{ Hz}$ , H-1); 3.96 und 3.82 (AA' BB', 4H, H-4 und H-5).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 7.37 (s, Benzen); 3.57 (s, Dioxan); 3.33 (s, H<sub>2</sub>O); 2.50 (quint, DMSO-*d*<sub>5</sub>).

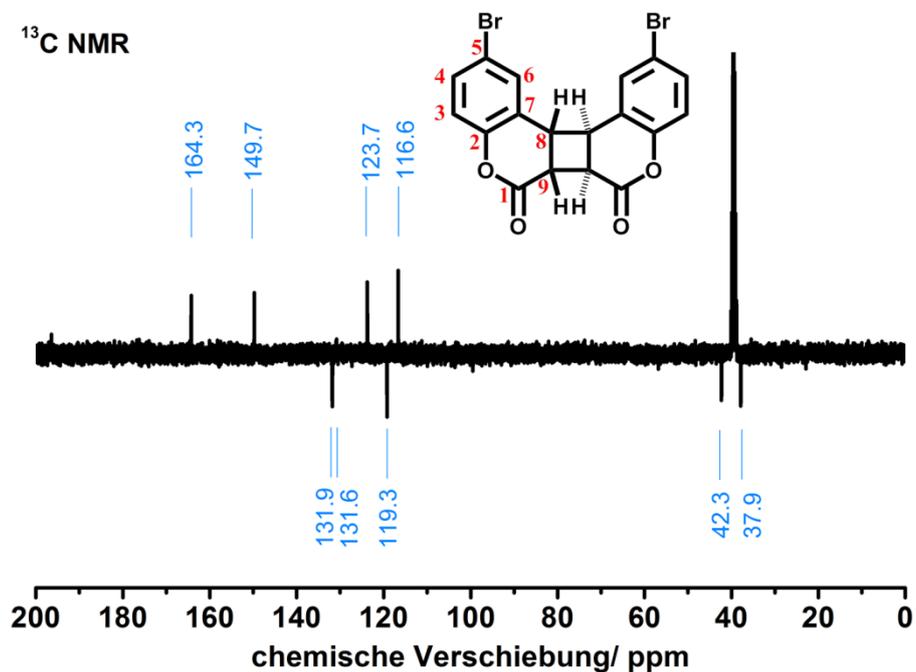
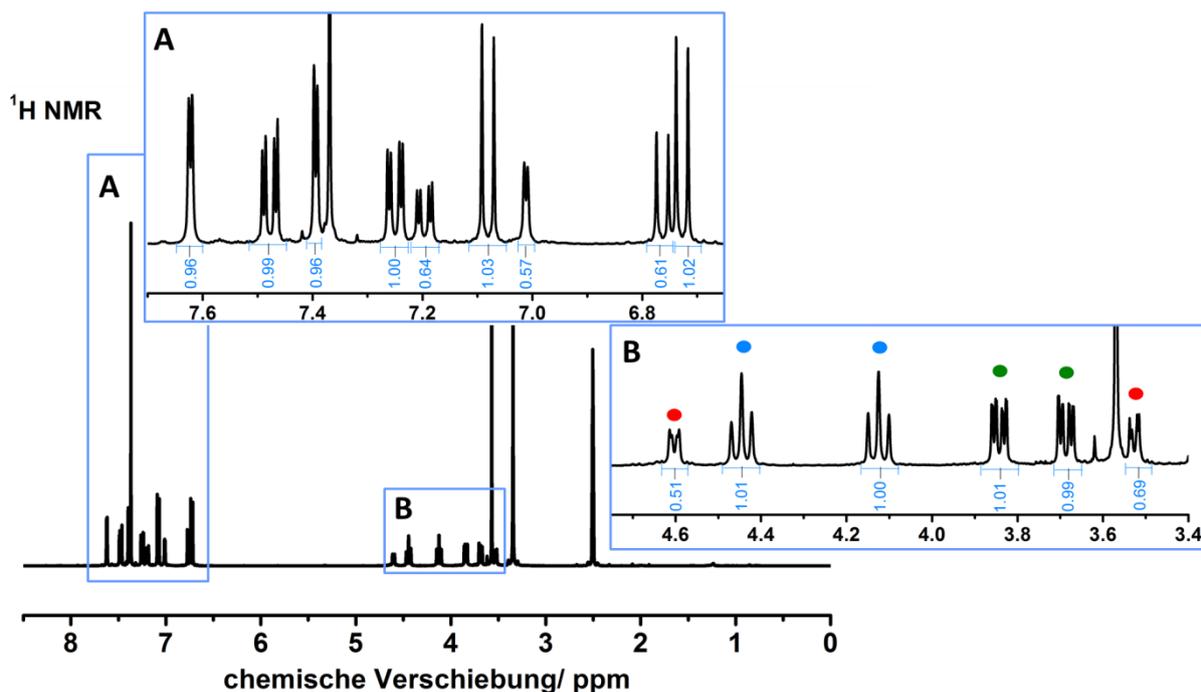


Abbildung 194: <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum von (8a).

<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 164.3 (C-1); 149.7 (C-2); 131.9 (C-4); 131.6 (C-6); 123.7 (C-7); 119.3 (C-3); 116.6 (C-5); 42.3 (C-8); 37.9 (C-9).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 39.5 (sept, DMSO-*d*<sub>6</sub>).



**Abbildung 195:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **(8b+8c+8d)**. Die Signale der H-Atome des Vierringes eines Dimers sind mit gleicher Farbe markiert.

$^1\text{H-NMR}$  (**DMSO- $d_6$** , **200 MHz**):  $\delta$  (ppm) = 7.62 (*d*, 2H,  $^4J = 2.5$  Hz, H-3); 7.48 (*dd*, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, H-2); 7.39 (*d*, 2H,  $^4J = 2.5$  Hz, H-3'); 7.25 (*dd*, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, H-2'); 7.19 (*dd*, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, H-2''); 7.08 (*d*, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz, H-1); 7.01 (*d*, 2H,  $^4J = 2.5$  Hz, H-3''); 6.76 (*d*, 2H,  $^3J = 8.6$  Hz, H-1''); 6.72 (*d*, 2H,  $^3J = 8.8$  Hz, H-1'); 4.60 (*dd*, 2H,  $J = 7.1, 2.3$  Hz H-5''); 4.44 (*t*, 2H,  $J = 9.6$  Hz H-5); 4.12 (*t*, 2H,  $J = 9.8$  Hz H-4); 3.84 (*ddd*, 2H,  $J = 9.6, 3.8, 1.0$  Hz H-5'); 3.69 (*ddd*, 2H,  $J = 10.0, 3.8, 1.0$  Hz H-4'); 3.53 (*dd*, 2H,  $J = 6.8, 2.0$  Hz H-4''); 3.82 (*m*, 2H, H-4).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 7.37 (*s*, Benzen); 3.57 (*s*, Dioxan); 3.33 (*s*,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 2.50 (*quint*,  $\text{DMSO-}d_5$ ).

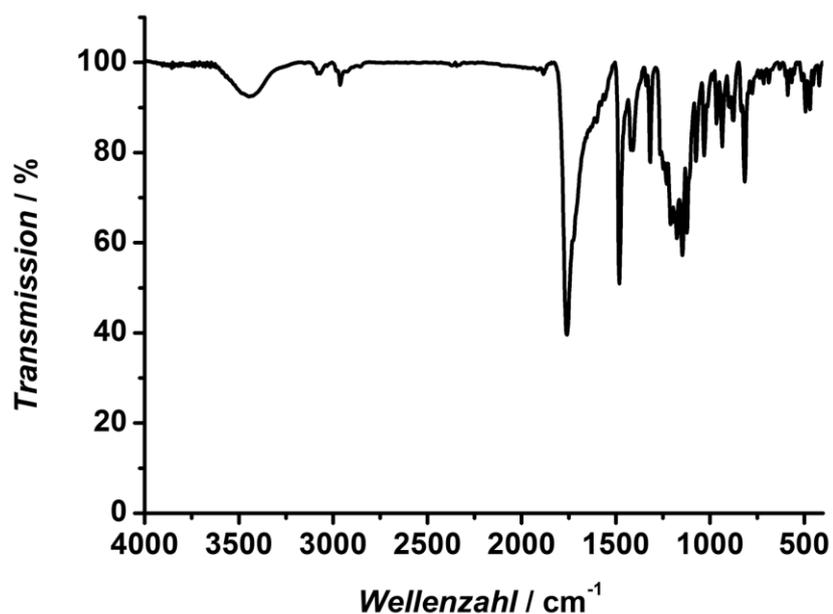


Abbildung 196: IR-Spektrum von (8a).

**FT-IR (KBr-Pressling):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3083, 2962 [ $\nu(\text{C-H})$ ]; 1760 [ $\nu(\text{C=O})$ ]; 1482, 1421, 1318 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1209, 1176, 1147 [ $\nu(\text{C-O-C in Lacton-Ring})$ ]; 966, 936, 876, 816 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ]; 588 [ $\nu(\text{C-Br})$ ].

**Elementanalyse:**

**Tabelle 48:** Elementanalyse von (8):  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$ .

| Elemente/% | berechnet | gemessen | gemessen |
|------------|-----------|----------|----------|
| C          | 48.03     | 49.06    | 48.79    |
| H          | 2.24      | 2.36     | 2.38     |

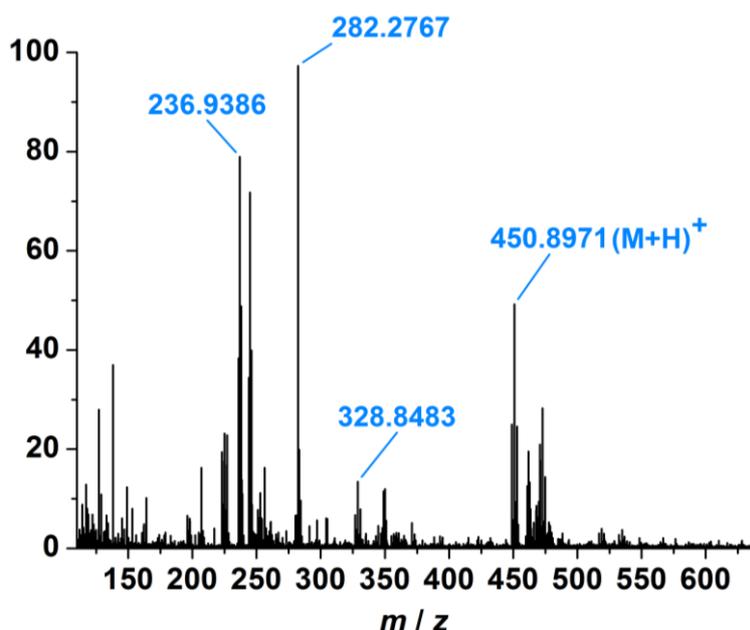
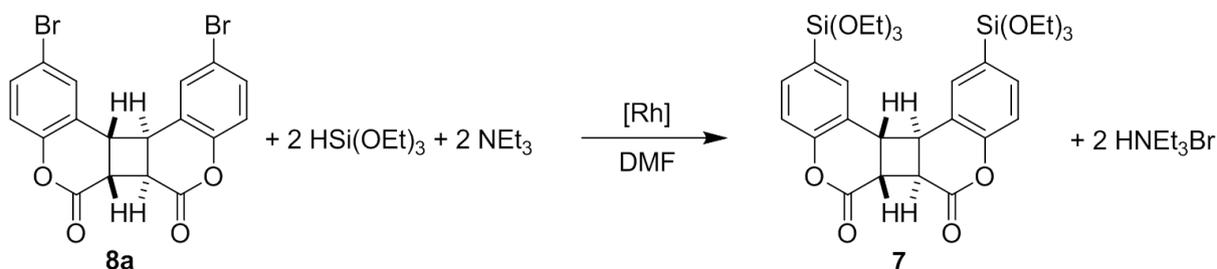


Abbildung 197: ESI-MS von (8a).

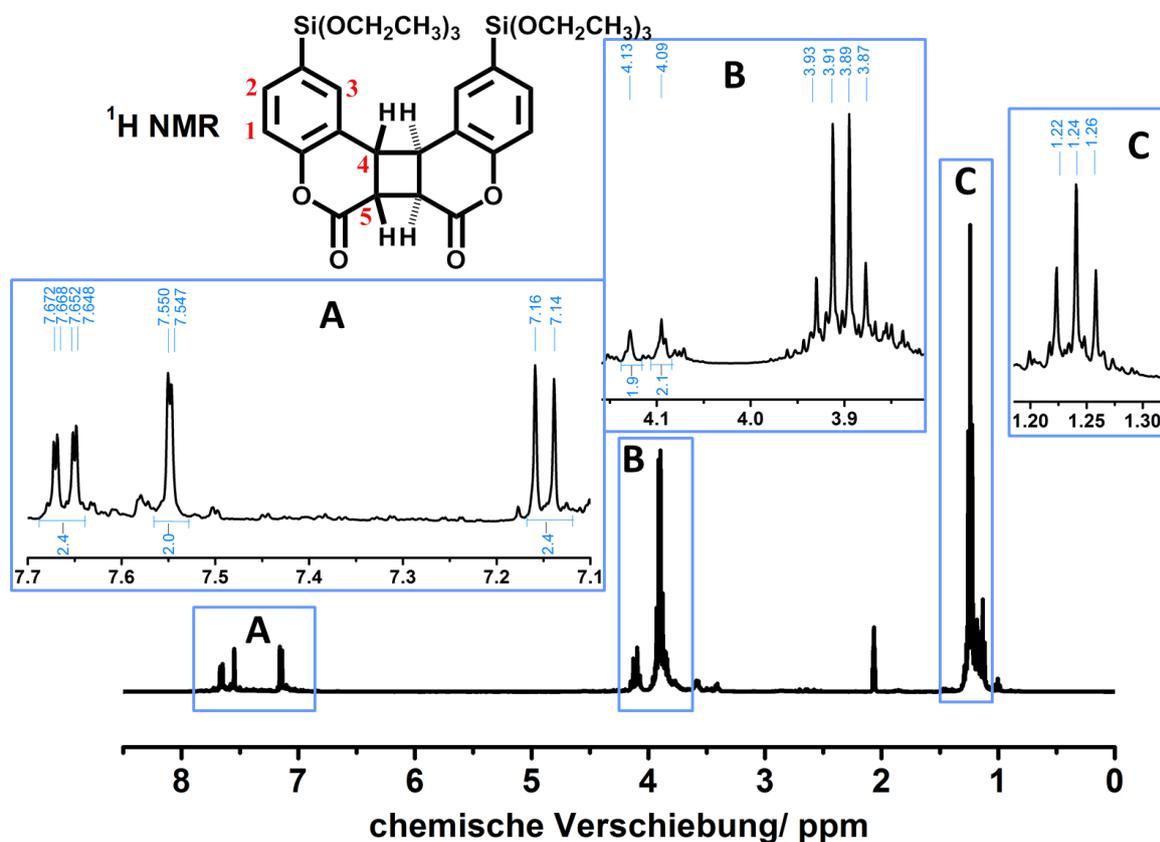
### 5.2.2.3 Synthese von (6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,12 $\beta$ ,12 $\alpha$ )-6a,6b,12b,12c-Tetrahydro-2,11-bis(triethoxysilyl)-dibenzo[*b,b'*]cyclobuta[1,4-*d*;2,3-*d'*]bispyran-6,7-dione



Die Synthese erfolgte unter Schutzgasatmosphäre nach der modifizierten Literaturvorschrift für die Darstellung von 2,6-Bis(triethoxy)naphthalen.<sup>[131]</sup> Zu 0.615 g (0.00137 mol) von (8a) wurden 7 mL DMF, 1.2 mL Triethylamin, 1.03 g (0.00279 mol) Tetrabutylammoniumiodid (Sigma-Aldrich, 99 %) und 0.0251 g (0.0000661 mol) Bis(acetonitril)(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluoroborat (Sigma-Aldrich) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und 1.0 mL (0.89 g, 0.00542 mol) Triethoxysilan (Sigma-Aldrich, 98 %) langsam dazu getropft. Anschließend wurde das Gemisch 19 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen. Nach dem Filtrieren durch C<sub>18</sub>-RP-Kieselgel

(Macherey-Nagel) wurde vom Filtrat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde bei  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt.

**Ausbeute:** 0.538 g (0.000872 mol, 64 % bezogen auf **(8a)**) beigefarbener harzartiger Substanz.



**Abbildung 198:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **(7)**.

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.66 (*dd*, 2H,  $^3J_{(\text{H-2},\text{H-1})} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{(\text{H-2},\text{H-3})} = 1.5\text{ Hz}$ , H-2); 7.55 (*d*, 2H,  $^4J_{(\text{H-3},\text{H-2})} = 1.5\text{ Hz}$ , H-3); 7.15 (*d*, 2H,  $^3J_{(\text{H-1},\text{H-2})} = 8.1\text{ Hz}$ , H-1); 4.13-4.09 (*m*, 4H, H-4 und H-5); 3.90 (*q*, 12H,  $^3J = 7.0\text{ Hz}$ , OCH<sub>2</sub>); 1.24 (*t*, 18H,  $^3J = 6.8\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 2.04 (*quint*, Aceton- $d_5$ ).

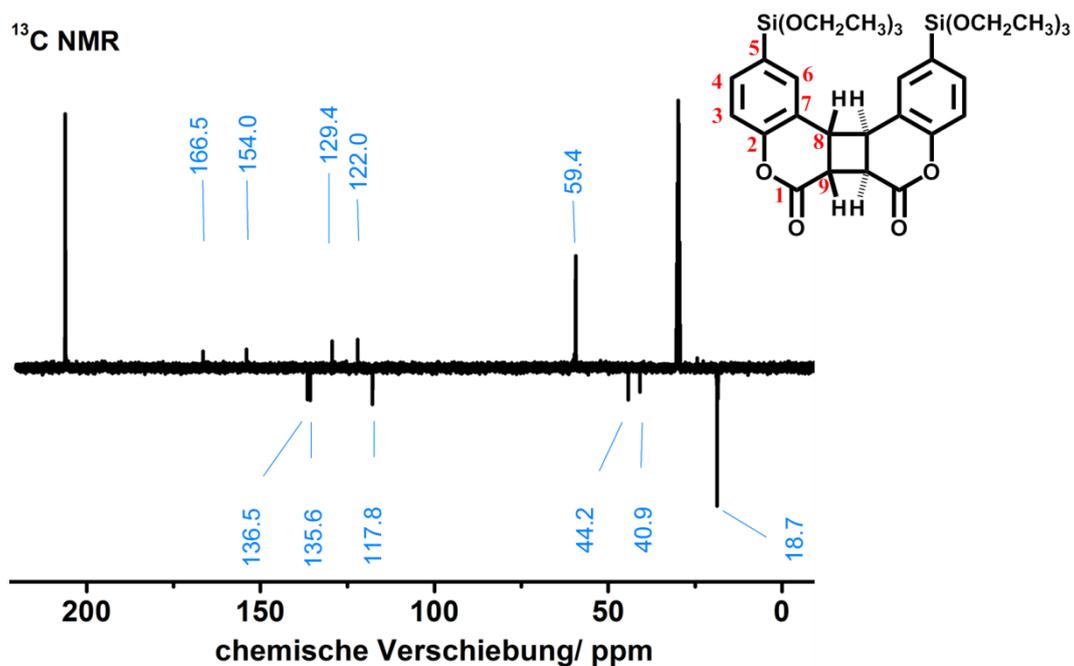


Abbildung 199: <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum von (7).

<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.5 (C-1); 154.0 (C-2); 136.5 (C-4); 135.6 (C-6); 129.4 (C-5); 122.0 (C-7); 117.8 (C-3); 59.4 (OCH<sub>2</sub>); 44.2 (C-9); 40.9 (C-8); 18.7 (CH<sub>3</sub>).

Weitere Signale:  $\delta$  (ppm) = 206.7 (*s*, Aceton-*d*<sub>6</sub>, C=O); 29.9 (*sept*, Aceton-*d*<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>).

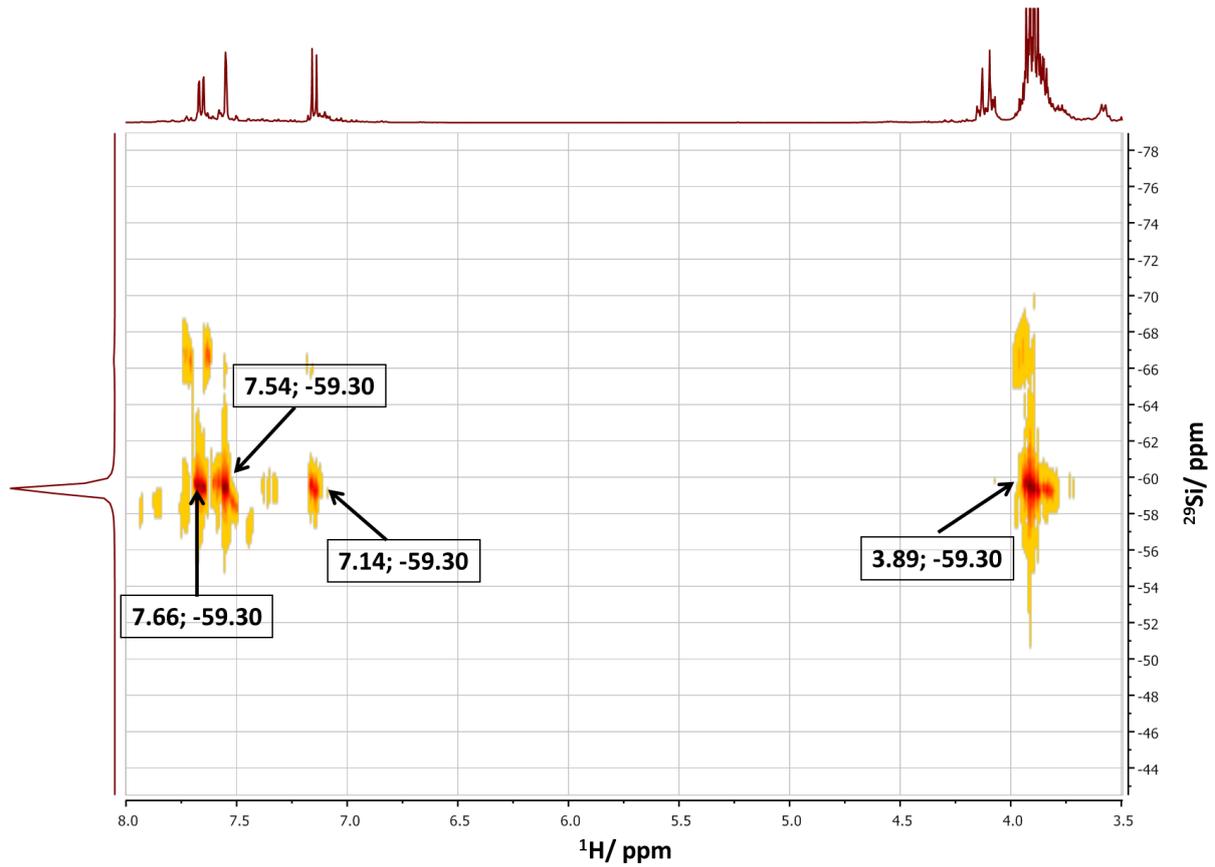


Abbildung 200: Si-HMBC-NMR-Spektrum von (7).

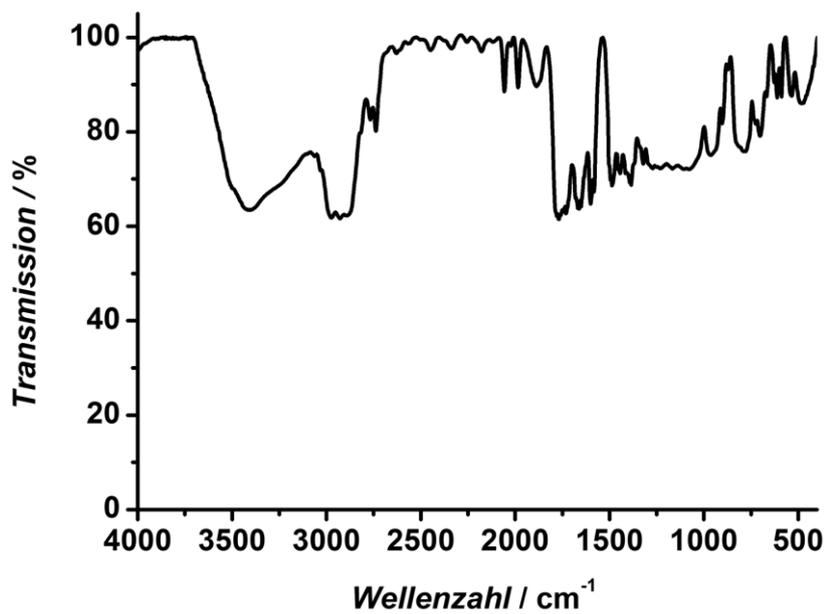


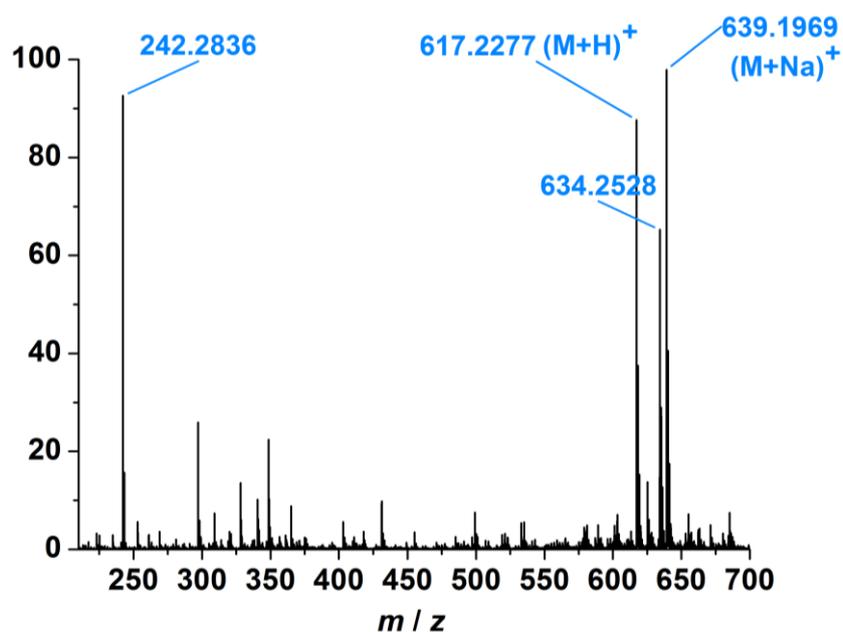
Abbildung 201: IR-Spektrum von (7).

**FT-IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974, 2887 [ $\nu(\text{C-H}$  in Cyclobutan-Ring)]; 2057, 1987 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ],<sup>[213]</sup> 1886 [ $\nu(\text{HO-C=O}$  im offenen Lacton-Ring)]; 1769, 1730 [ $\nu(\text{C=O})$  im intakten Lacton-Ring]; 1660, 1600 [ $\nu(\text{C=C})_{\text{aryl}}$ ]; 1487, 1440, 1384 [ $\delta(\text{C-H})$ ]; 1233, 1167 [ $\nu(\text{C-O-C}$  in Lacton-Ring)]; 1069 [ $\nu(\text{Si-O})$ ]; 953, 786 [ $\delta(\text{C-H})_{\text{aryl}}$ ].

### Elementanalyse:

**Tabelle 49:** Elementanalyse von (7):  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Si}_2$ .

| Elemente/ % | berechnet | gemessen | gemessen |
|-------------|-----------|----------|----------|
| C           | 58.42     | 52.83    | 53.11    |
| H           | 6.54      | 6.46     | 6.44     |



**Abbildung 202:** ESI-MS von (7).

## 5.3 Darstellung der Organosilica-Hybridmaterialien

### 5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Biphenyl-verbrückten PMOs

Die Synthese erfolgte nach der Literaturvorschrift.<sup>[130]</sup> Zu 2.40 g (6.89 mmol) OTAC wurden 2.62 g (65.5 mmol) Natriumhydroxid und 130 mL Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei 50 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der

<sup>213</sup> G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: tables and charts* 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2001** S.161.

Zugabe von 2.63 g (5.49 mmol) des Präcursors (**6**) wurde das Gemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in einem 130 mL-Autoklaven 24 Stunden bei 95 °C aufbewahrt. Nach der Filtration wurde der weiße Feststoff drei Mal mit je 200 mL Wasser gewaschen und bei 60 °C mindestens 24 Stunden getrocknet. Die Extraktion des Tensides wurde zweifach mit je 230 mL Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde abschließend bei 60 °C mindestens 24 Stunden getrocknet.

### **5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des MCM-41-Silica-Materials**

Ein Gemisch aus 18.2 g (49.9 mmol) CTAB, 14.6 g (40.1 mmol) einer 25%-igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid und 12.3 g (205 mmol) Cab-o-sil in 115 mL Wasser wurde 30 min bei 65 °C gerührt. Danach wurde das Gemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 Stunden bei 150 °C in einem Autoklaven aufbewahrt. Nach der Filtration wurde der weiße Feststoff drei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen und bei 100 °C mindestens 24 Stunden getrocknet. Die Entfernung des Tensids wurde mittels Calcination bei 550 °C für 5 Stunden durchgeführt.

### **5.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials**

Die Synthese erfolgte nach der modifizierten Literaturvorschrift<sup>[93]</sup> für die Synthese eines 1,4-Dimethoxybenzen-verbrückten PMO-Materials. Zu der Lösung von 0.267 g (0.745 mmol) CPC mit 2.44 g Salzsäure (33 %, 22.1 mmol) in 10 mL Wasser wurden 1.78 g (2.88 mmol) Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor (**7**) zugegeben. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur für 30 min wurde das Gemisch mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Anschließend wurde das Gemisch in einem 10 mL-Autoklaven 62 Stunden bei 50 °C aufbewahrt. Abschließend wurde der braune Feststoff filtriert, mit 200 mL Wasser gewaschen und bei 50 °C zwei Tage getrocknet. Die Extraktion des Tensides wurde aufgrund der instabilen Struktur des Materials nicht durchgeführt.

### **5.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ethan- und Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien**

Die Synthese erfolgte nach der modifizierten Literaturvorschrift<sup>[98]</sup> für die Synthese eines Ethan-verbrückten PMO-Materials. Zu 0.288 g (0.0455 mmol) P123 wurden 1.73 g Salzsäure (17 %, 8.06 mmol) und 9 mL Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 50 min bei 35 °C

gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurden 0.528 g (1.49 mmol) 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan und bei den Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Materialien zusätzlich entsprechende Menge des Präcursors (**7**) (mit den molaren Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnissen: 15:1; 5:1; 3:1; 2:1; 1:1) zugegeben. Das Gemisch wurde 25 Stunden bei 35 °C gerührt und anschließend in einem 10 mL-Autoklaven 25 Stunden bei 85 °C aufbewahrt. Nach der Filtration wurde der weiße (Ethan-verbrücktes PMO) und mit steigender Menge an Cumarin-Dimer von beige bis hell-braun gefärbte Feststoff mit 200 mL Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Extraktion des Tensids wurde bei Raumtemperatur bei dem Ethan-verbrückten Material mit Ethanol und bei dem Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Material mit Aceton mehrfach durchgeführt, bis die maximal mögliche Entfernung des Tensids erreicht wurde (IR-Kontrolle: Bande des Tensids bei 2971 und 2875  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **5.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials**

Die Synthese erfolgte nach der modifizierten Literaturvorschrift<sup>[93]</sup> analog der Synthese des Cumarin-Dimer-verbrückten Materials. Hierbei wurde ein Teil des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors (**7**) durch ein entsprechendes Teil von 1,4-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (**6**) ersetzt, so dass die molaren Biphenyl/Cumarin-Dimer-Verhältnisse 150:1; 100:1; 50:1; 20:1; 3:1; 2:1 und 1:1 betragen. Die Extraktion des Tensids wurde bei Raumtemperatur mit Aceton mehrfach durchgeführt (IR-Kontrolle: Bande des Tensids bei 2926 und 2853  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **5.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Beladung des Biphenyl-verbrückten PMOs mit Farbstoffen**

Alle Arbeitsschritte wurden unter Ausschluss des Lichtes durchgeführt. Zu 50 mL einer wässrigen Lösung von OTAC (0.0133 g/mL) wurden verschiedene Mengen entweder eines oder zweier Farbstoffe zugegeben. Das Gemisch wurde 75 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 0.050 g (0.195 mmol) eines extrahierten Biphenyl-verbrückten PMO-Materials versetzt. Die Suspension wurde 15.5 Stunden bei 4 °C gerührt und der Feststoff wurde anschließend 15 min bei 4000 G abzentrifugiert. Nach dem dreifachen Waschen mit je 3 mL Wasser wurde das beladene Material bei 25 °C in einem Umluft-Ofen mehrere Tage getrocknet.

Die verwendeten Farbstoffe wurden bei den folgenden Anbietern erworben und ohne eine zusätzliche Reinigung eingesetzt: 2-Amino-9-acridon (bezeichnet als Aminoacridon, Sigma-

Aldrich, Reinheit: 98 %); 7-(Diethylamino)cumarin-3-carbonsäure-*N*-succinimidylester (bezeichnet als Diethylaminocumarin, Sigma-Aldrich, Reinheit: 96 %); 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2-*d*]thiazolin-2-yliden)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2-*d*]thiazoliumbromid (bezeichnet als Dibenzothiacarbocyanin, Acros Organics, Reinheit: 95 %); 1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydro-indol-2-yliden)-penta-1,3-dienyl]-3*H*-indoliumchlorid (bezeichnet als Indodicarbocyanin, FEW Chemicals, Reinheit: 99.1 %); Sulforhodamin G (Sigma-Aldrich, Farbstoffgehalt: 60 %).

**Tabelle 50:** Die molaren PMO/Farbstoff/OTAC-Verhältnisse der beladenen Biphenyl-verbrückten PMO-Materialien.

| Farbstoff                                  | molare PMO/Farbstoff/OTAC-Verhältnisse  |
|--|---|
| Aminoacridon                               | 100:0.390:948;100:1.12:948; 100:2.49:948;<br>100:5.15:948; 100:12.3:948; 100:19.8:948;<br>100:26.0:948; 100:35.1:948                                      |
| Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin        | 100:4.88:0.0733:948; 100:4.88:0.147:948;<br>100:4.88:0.238:948; 100:4.88:0.339:948;<br>100:4.88:0.504:948; 100:4.88:0.706:948;<br>100:4.88:1.24:948       |
| Aminoacridon/Indodicarbocyanin             | 100:4.88:0.0612:948; 100:4.88:0.184:948;<br>100:4.88:0.465:948; 100:4.88:0.661:948;<br>100:4.88:1.21:948; 100:4.88:2.47:948                               |
| Diethylaminocumarin                        | 100:0.0143:948; 100:0.0715:948;<br>100:0.172:948; 100:0.444:948;<br>100:0.744:948; 100:1.63:948; 100:2.79:948   |
| Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin | 100:0.744:0.0229:948;<br>100:0.744:0.0458:948;<br>100:0.744:0.0916:948; 100:0.744:0.458:948   |
| Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G        | 100:0.744:0.0334:948;<br>100:0.744:0.139:948; 100:0.744:0.295:948;<br>100:0.744:0.540:948; 100:0.744:0.874:948;<br>100:0.744:1.26:948; 100:0.744:1.58:948 |

## **5.5 Bestrahlungen der Cumarin-Dimer-haltigen Hybridmaterialien mit UV-Licht**

### **5.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestrahlung der Hybridmaterialien als Feststoff**

Die Bestrahlungen der extrahierten und nicht extrahierten Hybridmaterialien als Feststoff wurden in Rayonet-Reaktoren bei der mittleren Wellenlänge von 254 nm in einem Quarz-Rohr und bei der mittleren Wellenlänge von 350 nm in einem Glasrohr unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Bestrahlung wurde mittels IR-, Fluoreszenz- und Festkörper-NMR-Spektroskopie verfolgt.

### **5.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestrahlung in Suspension**

Die Bestrahlung wurde in einem Rayonet-Reaktor bei einer mittleren Wellenlänge von 254 nm in einem Quarz-Rohr durchgeführt. Durch stetig durchfließendes Argon wurde das extrahierte Hybridmaterial in THF in Suspension gehalten. Die Bestrahlung wurde mittels IR- und Fluoreszenz-Spektroskopie verfolgt.

## 6 Zusammenfassung

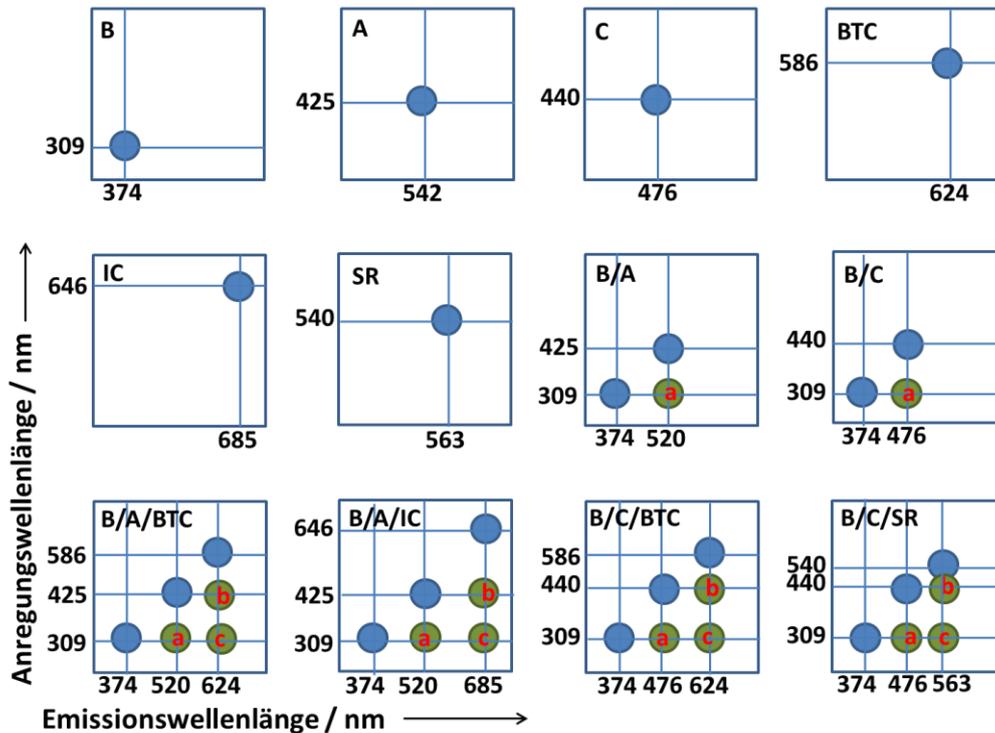
Biomimetik-Materialien, die die lichtsammelnden Eigenschaften und die Möglichkeit des Energietransfers höherer Pflanzen nachstellen, können in Zukunft Anwendung in der Optoelektronik finden. Das besondere Interesse gilt dabei den PMO-Materialien mit kristallähnlicher Anordnung der in der Porenwand vorliegenden organischen Reste, die die Rolle der Donatoren übernehmen und die gesammelte Anregungsenergie auf die Akzeptoren weiterleiten. Die Akzeptoren können dabei entweder auch in der Porenwand vorliegen oder in die Poren eingelagert werden.

Während dieser Arbeit wurden auf der Basis des Biphenyl-verbrückten PMOs zwei Zwei-Chromophor-Systeme und vier Drei-Chromophor-Systeme mit lichtsammelnden Eigenschaften dargestellt und charakterisiert. Die Drei-Chromophor-Systeme auf der Basis eines PMOs wurden, nach bestem Wissen, zum ersten Mal in der Forschung dargestellt. Beim Aufbau dieser Hybridmaterialien wurde der halbkovalente Ansatz verfolgt, wobei die kovalent gebundenen Biphenyl-Brücken in der Porenwand als Donatoren dienten. Die als Akzeptoren für diese Biphenyl-Einheiten fungierenden Farbstoffe Aminoacridon (**1**) bzw. Diethylaminocumarin (**2**) wurden mit Hilfe des Tensids OTAC in die Poren eingelagert. Diese Farbstoffe dienten in den Drei-Chromophor-Systemen dann als Vermittler für die Akzeptor-Farbstoffe Dibenzothiacarbocyanin (**3**) bzw. Indodicarbocyanin (**4**), bzw. Sulforhodamin G (**5**), die ebenfalls in die Poren des PMOs mit Biphenyl-Brücken (**6**) eingefügt wurden. Die Emission- und Energietransfer-Eigenschaften der dargestellten Materialien sind in Abbildung 203 und Tabelle 51 aufgeführt.

Im Zwei-Chromophor-System mit Aminoacridon als Akzeptor wurde eine höhere Energietransfereffizienz (94.6 %) als im System mit Diethylaminocumarin (90.9 %) vor dem Auftreten des *Quenchings* der Emission des Akzeptors erreicht, weil im ersten Fall eine größere Menge des Akzeptors ohne Aggregatbildung in die Poren eingebracht werden konnte. Damit wurde ein kleinerer Donator/Akzeptor-Abstand bei einem ähnlichen Förster-Abstand  $R_{02}^{[214]}$  für beide Donator-Akzeptor-Paare ( $R_{02} = 21.9 \text{ \AA}$  für Biphenyl-PMO/Aminoacridon und  $R_{02} = 22.4 \text{ \AA}$  für Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin)

<sup>214</sup> Der Abstand, bei dem die Energietransfereffizienz gleich 50% ist. Berechnung erfolgte mit dem Orientierungsfaktor  $K^2 = 0.476$ , welcher für die Fälle eingesetzt wird, wenn zwar grundsätzlich eine statistische Orientierung der Donatoren und Akzeptoren zueinander vorliegt, aber beide in einer starren Umgebung verweilen und die Rotation langsamer als der Energietransfer ist.<sup>[31]</sup>

erhalten und wahrscheinlich dadurch eine effizientere Energieübertragung erzielt. Bei dem System mit Diethylaminocumarin ist die Emission des Akzeptors intensiver. Außerdem besitzt Diethylaminocumarin im Gegensatz zu Aminoacridon eine nur sehr schwache Absorption im kleinen Wellenlängen-Bereich, in dem auch das Biphenyl-PMO absorbiert.



**Abbildung 203:** Schematische Darstellung von Absorption-, Emission- und Energietransfer-Eigenschaften des extrahierten Biphenyl-PMOs (B), der OTAC/H<sub>2</sub>O-Lösungen von Aminoacridon (A), Diethylaminocumarin (C), Dibenzothiacarbocyanin (BTC), Indodicarbocyanin (IC) und Sulforhodamin G (SR) sowie der dargestellten Zwei- und Drei-Chromophor-Systeme. Blaue Kreise entsprechen der Emission durch eigene Absorption und grüne der Emission durch Energietransfer. Als (a) ist der Energietransfer von Biphenyl-Einheiten auf einen Vermittler-Farbstoff, als (b) der von einem Vermittler- auf einen Akzeptor-Farbstoff und als (c) der von Biphenyl-Einheiten auf einen Vermittler- und weiter auf einen Akzeptor-Farbstoff dargestellt.

**Tabelle 51:** Übersicht der dargestellten Materialien mit der Energietransfereffizienz  $E_{12}$  von Chromophor 1 zu Chromophor 2,  $E_{23}$  von Chromophor 2 auf Chromophor 3 und  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs von Chromophor 1 über Chromophor 2 zu Chromophor 3 und Maximum der Emission der Akzeptoren. Die Werte sind für die Proben mit dem maximalen Gehalt des Akzeptors vor dem Auftreten des Quenchings seiner Emission aufgeführt.

| Chromophor 1 | Chromophor 2        | Chromophor 3                | $E_{12}/$<br>% | $E_{23}/$<br>% | $E_{123}/$<br>% | Emission<br>des<br>Akzeptors/<br>nm |
|--------------|---------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| Biphenyl-PMO | Aminoacridon        | -                           | 94.6           | -              | -               | 519                                 |
| Biphenyl-PMO | Aminoacridon        | Dibenzo-<br>thiacarbocyanin | -              | 86.8           | 82.1            | 630                                 |
| Biphenyl-PMO | Aminoacridon        | Indo-<br>dicarbocyanin      | -              | 78.4           | 74.2            | 692                                 |
| Biphenyl-PMO | Diethylaminocumarin | -                           | 90.9           | -              | -               | 477                                 |
| Biphenyl-PMO | Diethylaminocumarin | Dibenzo-<br>thiacarbocyanin | -              | 80.4           | 73.1            | 634                                 |
| Biphenyl-PMO | Diethylaminocumarin | Sulforhodamin G             | -              | 75.9           | 68.9            | 567                                 |

Auf der Basis dieser beiden Zwei-Chromophor-Systeme wurden mit dem gleichen Chromophor 3 (Dibenzothiacarbocyanin (**3**)) zwei verschiedene Drei-Chromophor-Systeme dargestellt. Im System mit Aminoacridon wurde dabei eine höhere Energietransfereffizienz zwischen Chromophor 2 und Chromophor 3 (86.8 %) im Vergleich zu der im System mit Diethylaminocumarin (80.4 %) erreicht. Der Grund dafür ist die größere Menge des in die Poren eingelagerten Donator-Farbstoffes Aminoacridon, was zu einem kleineren Donator/Akzeptor-Abstand führt. Ein größerer Förster-Abstand im System mit Aminoacridon ( $R_{02} = 36.5 \text{ \AA}$  für Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin und  $R_{02} = 32.7 \text{ \AA}$  für Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanin) ermöglicht weiterhin einen effektiveren Energietransfer bei gleichem Donator/Akzeptor-Abstand. Die Emissionsintensität des Akzeptors Dibenzothiacarbocyanin ist in beiden Fällen viel kleiner als diese des Vermittler-Farbstoffes (etwa 60 % der Emissionsintensität von Aminoacridon und etwa 20 % der von Diethylaminocumarin).

Im Drei-Chromophor-System mit dem Donator-Farbstoff Aminoacridon und dem Akzeptor-Farbstoff Indodicarbocyanin wurde eine um etwa 60 nm rotverschobene Emission des Akzeptors im Vergleich zu der im System mit Dibenzothiacarbocyanin erzielt. Die Energietransfereffizienz zwischen den beiden eingelagerten Farbstoffen (78.4 %) in diesem System war niedriger als die Energietransfereffizienz im System mit Dibenzothiacarbocyanin als Akzeptor (86.8 %). Der Grund dafür ist eine größere Menge des eingelagerten Dibenzothiacarbocyanins ohne *Quenching* der Emission bei einem ähnlichen Förster-Abstand beider Donator-Akzeptor-Paare ( $R_{02} = 36.5 \text{ \AA}$  für Aminoacridon/ Dibenzothiacarbocyanin und  $R_{02} = 37.4 \text{ \AA}$  für Aminoacridon/Indodicarbocyanin). Die Emissionsintensität des Indodicarbocyanins war, wie auch bei Dibenzothiacarbocyanin, viel niedriger als die des Vermittler-Farbstoffes (etwa 50 % der Emissionsintensität von Aminoacridon).

Im Drei-Chromophor-System mit dem Donator-Farbstoff Diethylaminocumarin und dem Akzeptor-Farbstoff Sulforhodamin G ergab sich eine etwas niedrigere Energietransfereffizienz von Chromophor 2 auf Chromophor 3 (75.9 %) als die im System mit dem gleichen Donator-Farbstoff und Dibenzothiacarbocyanin als Akzeptor (80.4 %). Die Menge der eingelagerten Akzeptor-Farbstoffe vor dem Auftreten des *Quenchings* war in beiden Systemen ähnlich. Der Grund für die unterschiedliche Energietransfereffizienz ist der größere Förster-Abstand des Diethylaminocumarin/Dibenzothiacarbocyanins ( $R_{02} = 32.7 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu dem für Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G ( $R_{02} = 29.1 \text{ \AA}$ ), wobei eine effizientere Energieübertragung bei dem gleichen Donator/Akzeptor-Abstand stattfindet. Im System mit Sulforhodamin G ist die Emissionsintensität des Akzeptors viel höher (etwa 88 % der Emissionsintensität von Diethylaminocumarin).

Die höchste Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs wurde im System Biphenyl-PMO/Aminoacridon/Dibenzothiacarbocyanin erzielt (82.1 %), weil die Energietransfereffizienz  $E_{12}$  und  $E_{23}$  in diesem System am höchsten ist. Am niedrigsten war die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs im System Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G (68.9 %). Die Anregungsenergie des Donators kann durch den Akzeptor als Emission, Wärme oder durch einen photoinduzierten Elektronentransfer (Photovoltaik, siehe auch Abbildung 4) freigesetzt werden.<sup>[31]</sup> Das System Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G zeichnet die intensivste Emission des Chromophors 3 von allen vier Drei-Chromophor-Systemen aus. Das deutet darauf hin, dass

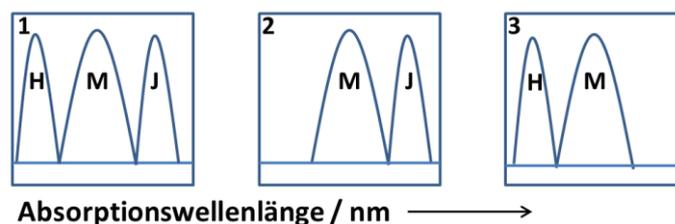
die transferierte Anregungsenergie des Donators (Chromophor 1) in diesem System als Emission des Akzeptors (Chromophor 3) frei gesetzt wird. In den anderen Drei-Chromophor-Systemen mit einer niedrigeren Emissionsintensität des Chromophors 3 wird die Anregungsenergie des Donators wahrscheinlich nicht nur als Emission des Akzeptors sondern auch teilweise als Wärme oder durch einen photoinduzierten Elektronentransfer freigesetzt.

Durch Vergleich der Energietransfereffizienz der Drei-Chromophor-Systeme mit der der Systeme mit einem gleichen Donator und Akzeptor aber ohne einen Vermittler-Farbstoff wurde gezeigt, dass das Einbringen des Vermittler-Farbstoffes die Energietransfereffizienz von Chromophor 1 auf Chromophor 3 wesentlich erhöht. So beträgt z.B. die Energietransfereffizienz  $E_{123}$  des Zwei-Schritt-FRETs im System Biphenyl-PMO/Diethylaminocumarin/Sulforhodamin G (bei einem Verhältnis von 100:0.74:0.30) 63.6 %. Die Energietransfereffizienz  $E_{13}$  (ein Ein-Schritt FRET vom Biphenyl-PMO auf Sulforhodamin G ohne den Vermittler-Farbstoff Diethylaminocumarin) für die Probe mit einem vergleichbaren Gehalt an Sulforhodamin G beträgt 25.7 %. Die totale Energietransfereffizienz im System, die durch die Addition von  $E_{123}$  und  $E_{13}$  erhalten wird, steigt durch den Beitrag von  $E_{13}$  und beträgt bei diesem Verhältnis 89.3 %, was den Vorteil der Systeme mit dem parallelen Verlauf vom Ein- und Zwei-Schritt-FRET bestätigt (siehe auch Abbildung 10).

Der Energietransfer von einem Donator auf einen Akzeptor in den dargestellten Systemen wurde durch das Auftreten in 2D-Fluoreszenz-Spektren von zusätzlichen Signalen, die der Absorption des Donators und der Emission des Akzeptors entsprechen (grüne Kreise in Abbildung 203), bestätigt. In den Anregungsspektren konnten die Absorptionsbanden der J-Aggregate der Farbstoffe detektiert werden. Die detektierten Aggregate wurden mit Hilfe der Exciton-Theorie von Kasha aufgrund der Verschiebung ihrer Absorptionsbanden relativ zu denen der Monomere identifiziert und dem bestimmten Typ zugeordnet (Abbildung 204, Tabelle 52).

Die Aggregatbildung, die zum Quenching der Emission von Farbstoffen führt, wurde bei niedrigsten Konzentrationen beobachtet, wenn Indodicarbocyanin und Dibenzothiacarbocyanin in die Poren eingelagert wurden. Das ist auf begrenzte

Torsionsfreiheitsgrade der Moleküle sowie auf eine hohe Polarisierbarkeit und folglich starke Van-der-Waals-Kräfte bei allen Cyanin-Farbstoffen zurückzuführen.<sup>[73]</sup>



**Abbildung 204:** Schematische Darstellung der Lage von Monomeren- (M), J- (J) und H-Absorptionsbanden (H), die in Absorptions- bzw. Anregungsspektren von zueinander (1) bzw. gleichsinnig geneigten und *head-to-tail* (2) J-Aggregaten sowie H-Aggregaten (3) auftreten.

**Tabelle 52:** Beobachtete Akzeptor-Farbstoff-Aggregate in den beladenen Biphenyl-verbrückten PMO-Proben. B = Biphenyl-PMO; A = Aminoacridon; BTC = Dibenzothiacarbocyanin; IC = Indodicarbocyanin; C = Diethylaminocumarin; SR = Sulforhodamin G.

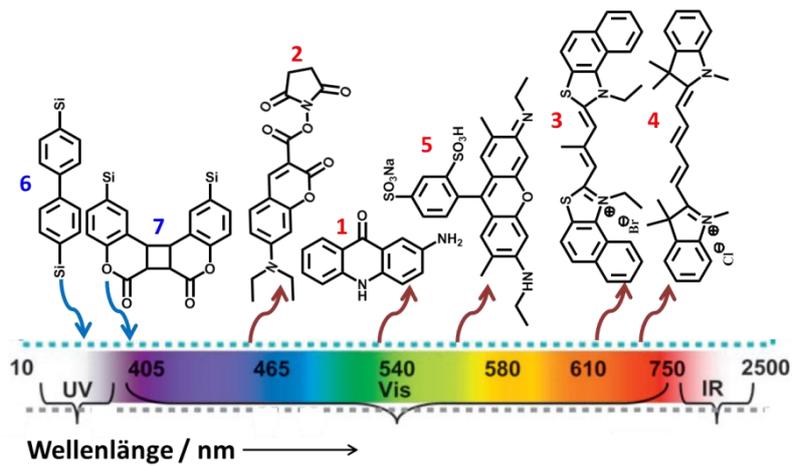
| System  | molares Verhältnis                  | Typ der Aggregate   | Begründung   |
|---------|-------------------------------------|---|--|
| B/A     | ab 100:35.1                         | zueinander geneigte J-Aggregate   | blau- (H in 1, Abbildung 204) und rotverschobene (J in 1) Absorptionsbande   |
| B/A/BTC | von 100:4.88:0.07 bis 100:4.88:0.24 | zueinander geneigte J-Aggregate   | blau- und rotverschobene Absorptionsbande  |
| B/A/IC  | ab 100:4.88:0.06                    | Gemisch der zueinander geneigten J-Aggregate, <i>head-to-tail</i> sowie gleichsinnig geneigten J-Aggregaten | blau- und rotverschobene Absorptionsbanden mit viel stärkerer Intensität der rotverschobenen Bande (J in 1 und 2, Abbildung 204) |
| B/C     | ab 100:1.63                         | zueinander geneigte J-Aggregate   | blau- und rotverschobene Absorptionsbande  |
| B/C/BTC | ab 100:0.744:0.02                   | zueinander geneigte J-Aggregate   | blau- und rotverschobene Absorptionsbande  |
| B/C/SR  | ab 100:0.744:1.58                   | zueinander geneigte J-Aggregate   | blau- und rotverschobene Absorptionsbande  |

Des Weiteren wurde zum ersten Mal ein neuer Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor (**7**) mit Si-Atom dargestellt, welcher im Gegensatz zu dem in der Literatur<sup>[204,208]</sup> beschriebenen Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursor direkt mit einem  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom der Cumarin-Einheit gebunden ist. Auf der Basis dieses Präursors konnten unter sauren/neutralen bzw. sauren Bedingungen Ethan/Cumarin-Dimer-, Biphenyl/Cumarin-Dimer- und Cumarin-Dimer-verbrückte Organosilica-Hybridmaterialien dargestellt werden. Das poröse Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterial (dargestellt mit P123 als SDA) mit dem höchsten Cumarin-Dimer-Gehalt (Ethan/Cumarin-Dimer-Verhältnis 5:1) wies Poren mit einem mittleren Durchmesser von 5.7 nm auf. Die spezifische Oberfläche des Materials (bestimmt nach BET-Methode) betrug  $477 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien (dargestellt mit CPC als SDA) konnten auch nach mehrfachem Extrahieren nicht vom Tensid befreit werden, weil bei der Extraktion die Porenstruktur zusammenbricht. Das Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterial (dargestellt mit CPC als SDA) wurde aufgrund der instabilen Struktur nicht extrahiert.

Mittels Emissionsspektren der Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien (Zwei-Chromophor-System mit kovalent gebundenen Donator und Akzeptor) wurde gezeigt, dass der Resonanzenergietransfer von den Biphenyl- auf die Cumarin-Dimer-Einheiten stattfindet. Die Emissionsintensität der Cumarin-Dimer-Einheiten war aber sehr schwach. Da bei der Spaltung des Vierringes der Cumarin-Dimere (was gewöhnlich mit UV-Licht der Wellenlänge von 254 nm erreicht wird) die Emissionsintensität der Cumarin-Einheiten stark zunimmt,<sup>[202,204]</sup> wurden die dargestellten Cumarin-Dimer-enthaltenden Hybridmaterialien mit UV-Licht bestrahlt. Am Beispiel der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien wurde gezeigt, dass die effektivste Methode der Spaltung des Vierringes des Cumarin-Dimers die Bestrahlung des extrahierten Materials als Suspension in THF bei 254 nm ist. Dabei wurde nach 2.5 Stunden der Bestrahlung eine 1.6fache Emissionsintensitätszunahme erreicht.

Die Besonderheit der dargestellten PMO-Materialien mit lichtsammelnden Eigenschaften ist eine Möglichkeit, über die Wahl der organischen Brücken (Donatoren) in der Porenwand des PMO-Materials die Absorptionswellenlänge und über die Wahl der in die Poren eingelagerten Farbstoffe (Akzeptoren) die Emissionswellenlänge einzustellen

(Abbildung 205) und somit für unterschiedliche lichtempfindliche Prozesse (z. B. Photokatalyse) die gewünschte Wellenlänge zur Verfügung zu stellen.



**Abbildung 205:** Schematische Darstellung des Absorptionsbereiches (blau) der organischen Brücken **6** und **7** in der Porenwand der dargestellten PMOs sowie des Emissionsbereiches (rot) der in die Poren eingelagerten Farbstoffe **1-5**.

## 7 Summary

The biomimetic materials with light-harvesting behaviours have a great potential to find an application in the optoelectronics. PMOs with crystal-like pore walls are especially interesting because of the large amount of the densely packed photoactive organic bridges in the pore walls. The alignment of the photoactive moieties enhances the light absorption and the transfer of excitation energy. Donators, which absorb the light energy, can be placed in the pore walls of the PMO-based light-harvesting-systems as organic bridges, whereas acceptors, which collect the energy from donators, can be placed in the pores.

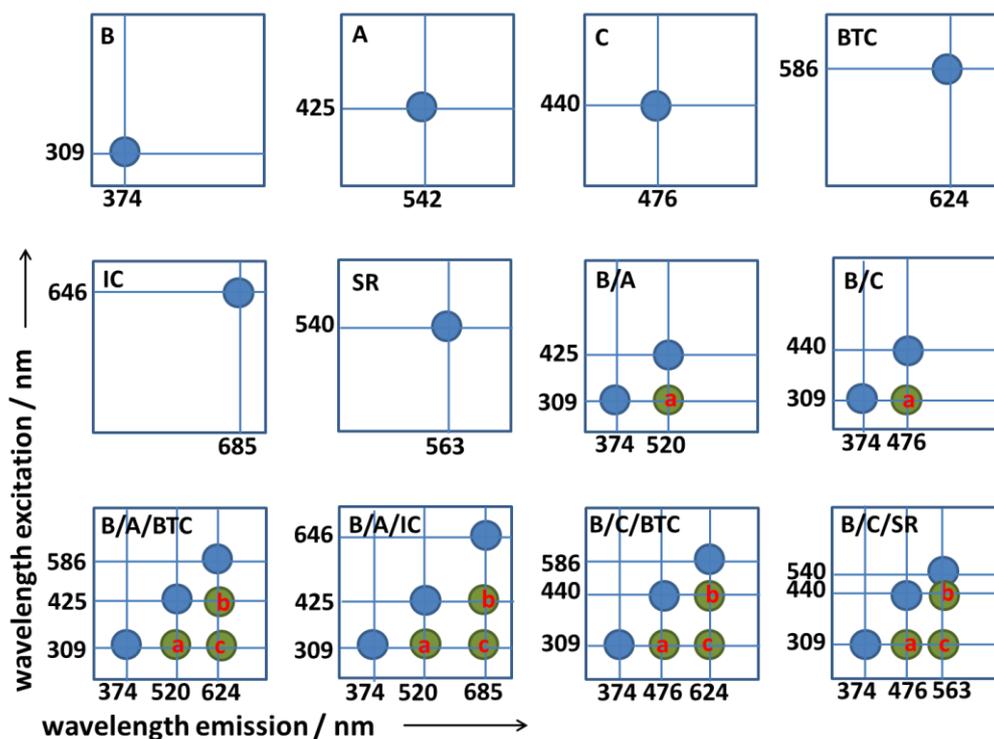
Two types of two-chromophore- and four types of three-chromophore-systems with light-harvesting behaviours based on the biphenyl-bridged PMO were designed and investigated (Figure 206, Table 53). To the best of our knowledge, three-chromophore-systems with light-harvesting behaviours, which are based on a PMO with crystal-like ordered structure, are prepared for the first time. The donators for the energy transfer (biphenyl-moieties) are placed in the framework and the acceptors are loaded in the mesopores. First, pores of the extracted biphenyl-bridged PMO were loaded with one dye as an acceptor: aminoacridone (**1**, two-chromophore-system B/A in Figure 206) and diethylaminocoumarin (**2**, system B/C in Figure 206). Second, three-chromophore systems were prepared by doping two different chromophores into biphenyl-bridged PMO. In this case, the acceptors of two-chromophore systems will play a role as mediators. Three different dyes were applied as acceptors: dibenzothiacarbocyanine (**3**, three-chromophore-systems B/A/BTC and B/C/BTC in Figure 206), indodicarbocyanine (**4**, system B/A/IC in Figure 206), and sulforhodamine G (**5**, system B/C/SR in Figure 206).

The maximal energy transfer efficiency before the onset of the quenching of the acceptor emission is slightly higher in the system with aminoacridone (94.6 %) than the one with diethylaminocoumarin (90.9 %). Most likely this results from the fact that a larger amount of aminoacridone can be doped into biphenyl-PMO than diethylaminocoumarin without quenching of emission of acceptor and consequently a smaller donator/acceptor-distance in the system with aminoacridone can be achieved. The Förster distances  $R_{02}^{[215]}$  of the

---

<sup>215</sup> The Förster distance, defined as the distance between a donator and an acceptor for energy transfer efficiency of 50 %, was calculated by a conventional method using the orientation factor  $K^2 = 0.476$  for the case of static donor-acceptor orientations, when these orientations do not change during the lifetime of the excited state.<sup>[31]</sup>

donator/acceptor pairs in these two-chromophore-systems are similar (21.9 Å for biphenyl-PMO/aminoacridone and 22.4 Å for biphenyl-PMO/diethylaminocoumarin). Thus, the smaller donator/acceptor-distance in the system with aminoacridone leads to the higher energy transfer efficiency. However, the emission intensity of the acceptor is higher in the system with diethylaminocoumarin than those with aminoacridone.



**Figure 206:** Schematic diagram of absorption, emission and energy transfer behaviours of the extracted biphenyl-PMO (B), the OTAC/H<sub>2</sub>O-solutions of aminoacridone (A), diethylaminocoumarin (C), dibenzothiacarbocyanine (BTC), indodicarbocyanine (IC), sulforhodamine G (SR), and of the different two- and three-chromophore-systems, which were built by loading of extracted biphenyl-bridged PMO with these dyes. Blue circles show the emission resulting from the distinct absorption, and green circles resulting from the energy transfer: (a) represents the energy transfer from biphenyl-moieties to a mediator-dye, (b) the one from a mediator- to an acceptor-dye, and (c) the two-step-FRET.

**Table 53:** Summary of the synthesized materials with the energy transfer efficiency from chromophore 1 to chromophore 2 ( $E_{12}$ ), from chromophore 2 to chromophore 3 ( $E_{23}$ ), and of two-step-FRET from chromophore 1 to chromophore 3 via chromophore 2 ( $E_{123}$ ). The wavelength of the emission maxima of acceptors and the values of the energy transfer efficiency are represented for samples with maximal concentrations of the acceptors before the onset of emission quenching of the acceptor occurs.

| chromophore 1 | chromophore 2        | chromophore 3                | $E_{12}/$<br>% | $E_{23}/$<br>% | $E_{123}/$<br>% | emission<br>of<br>acceptors/<br>nm |
|---------------|----------------------|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------------------|
| biphenyl-PMO  | aminoacridone        | -                            | 94.6           | -              | -               | 519                                |
| biphenyl-PMO  | aminoacridone        | dibenzo-<br>thiacarbocyanine | -              | 86.8           | 82.1            | 630                                |
| biphenyl-PMO  | aminoacridone        | indo-<br>dicarbocyanine      | -              | 78.4           | 74.2            | 692                                |
| biphenyl-PMO  | diethylaminocoumarin | -                            | 90.9           | -              | -               | 477                                |
| biphenyl-PMO  | diethylaminocoumarin | dibenzo-<br>thiacarbocyanine | -              | 80.4           | 73.1            | 634                                |
| biphenyl-PMO  | diethylaminocoumarin | sulforhodamine G             | -              | 75.9           | 68.9            | 567                                |

Two types of three-chromophore-systems were prepared with dibenzothiacarbocyanine (**3**) acting as acceptor-dye in order to study the influence of the mediator-dye on the energy transfer efficiency: one with aminoacridone and the other with diethylaminocoumarin acting as mediator-dye. The maximal energy transfer efficiency from a mediator-dye to an acceptor-dye before the onset of the quenching is higher for the system with aminoacridone (86.8 %) than the one with diethylaminocoumarin (80.4 %) at the similar amount of dibenzothiacarbocyanine. This difference is probably due to the larger amount of aminoacridone than diethylaminocoumarin loaded into the systems without quenching of emission of acceptor. Furthermore, Förster distance between the mediator and acceptor-dyes in the system with aminoacridone (36.5 Å) is larger than the one in the system with diethylaminocoumarin (32.7 Å), allowing more efficient energy transfer for the system with aminoacridone at the same donator/acceptor distance. In both systems the emission intensity of the acceptor dibenzothiacarbocyanine is lower than those of the mediator-dyes

(approximately 60 % of the emission intensity of aminoacridone and approximately 20 % of that of diethylaminocoumarin).

To investigate the influence of acceptor-dye, two types of three-chromophore-systems with aminoacridone mediator are investigated. The emission of the acceptor-dye is red-shifted by 60 nm for the system with indodicarbocyanine acceptor in comparison to the one with dibenzothiacarbocyanine acceptor. The energy transfer efficiency  $E_{23}$  before the appearance of the quenching of emission of acceptor-dye is higher for the system with dibenzothiacarbocyanine (86.8 %) than the one with indodicarbocyanine (78.4 %). The Förster distances for the mediator/acceptor-dyes are similar (36.5 Å for aminoacridone/dibenzothiacarbocyanine pair and 37.4 Å for aminoacridone/indodicarbocyanine pair). Thus, the larger amount of dibenzothiacarbocyanine loaded into the systems than indodicarbocyanine contributes to the difference in the transfer efficiency. The emission intensity of the acceptor indodicarbocyanine is also lower than that of the mediator-dye (about 50 % of the emission intensity of aminoacridone).

Two different three-chromophore-systems were synthesized with diethylaminocoumarin acting as mediator-dye: one with dibenzothiacarbocyanine and the other with sulforhodamine G acting as acceptor-dye. The system with dibenzothiacarbocyanine yields slightly higher maximal energy transfer efficiency  $E_{23}$  without quenching of emission of acceptor-dye (80.4 %) than the one with sulforhodamine G (75.9 %). The amounts of the loaded acceptor-dyes are similar in both cases. The reason for the higher energy transfer efficiency for the system with dibenzothiacarbocyanine is probably associated with the larger Förster distance between dibenzothiacarbocyanine and diethylaminocoumarin (32.7 Å) than that between sulforhodamine G and diethylaminocoumarin (29.1 Å). The emission intensity of the acceptor-dye is higher in the system with sulforhodamine G (about 88 % of the emission intensity of diethylaminocoumarin).

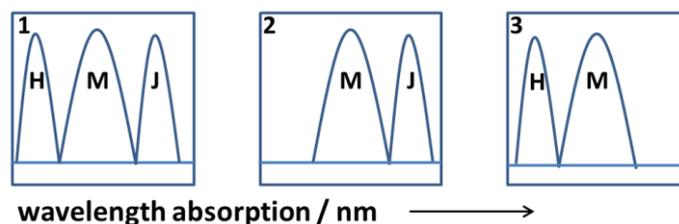
The most efficient energy transfer  $E_{123}$  of the two-step-FRET is achieved for the biphenyl-PMO/aminoacridone/dibenzothiacarbocyanine system (82.1 %). The lowest energy transfer efficiency of the two-step-FRET is observed for the biphenyl-PMO/diethylaminocoumarin/sulforhodamine G-system (68.9 %). The light absorbed by the donor and transferred to the acceptor appears as acceptor emission. If chromophore cannot emit, the energy can be dissipated as heat or photoinduced electron transfer can occur (photovoltaic, see

Figure 4).<sup>[31]</sup> The three-chromophore-system biphenyl-PMO/diethylaminocoumarin/sulforhodamine G exhibits the most intensive emission peak of the acceptor-dye. Thus, the excitation energy of donator (chromophore 1) in this system is released as emission of the acceptor-dye (chromophore 3). In the three-chromophore-systems with a low emission intensity of acceptor-dye the excitation energy of donator can be dissipated as heat or photoinduced electron transfer can occur.

Separately, the energy transfer behavior from biphenyl-PMO to an acceptor-dye without a mediator-dye was examined, showing a weak emission signal arising from the acceptor-dye with much lower energy transfer efficiency than the systems with a mediator-dye. The energy transfer efficiency  $E_{13}$  for the system biphenyl-PMO/sulforhodamine G (one-step-FRET from biphenyl-PMO to sulforhodamine G) accounts for 25.7 %. The high energy transfer efficiency  $E_{123}$  of 63.6 % in biphenyl-PMO/diethylaminocoumarin/sulforhodamine G agrees well with two-step-FRET phenomena mediated by diethylaminocoumarin (at a molar ratio of 100:0.74:0.30). The total energy transfer efficiency can be deduced by the summation of energy transfer efficiencies  $E_{123}$  and  $E_{13}$ , yielding 89.3 % at this concentration. This demonstrates the advantage of the systems where one- and two-step-FRET can occur simultaneously (Figure 10).

In 2D fluorescence spectra, the presence of additional peaks at the cross-positions corresponding to the absorption wavelength of a donator and the emission wavelength of an acceptor (green circles in Figure 206) indicates the one-step- (signals a and b) and two-step-FRET (signal c). New absorption bands related to J-aggregates of dyes are observed in excitation spectra. The aggregates can be classified to various types of aggregates defined by Kasha using molecular exciton model on the basis of a red- and/or blue-shifted absorption with respect to the absorption band of the monomer (Figure 207, Table 54).

The onset of aggregation resulting in emission quenching is observed at lower concentration of acceptors when indodicarbocyanine and dibenzothiacarbocyanine are applied as acceptors. This is plausibly associated with the low freedom of torsional motions in indodicarbocyanine and dibenzothiacarbocyanine, the high polarizability of cyanine group, and consequently strong van-der-Waals forces, facilitating the formation of aggregates.<sup>[73]</sup>



**Figure 207:** Illustrative absorption spectra of J-bands (J), H-bands (H) and band of monomer (M), which occur in absorption and excitation spectra of J-aggregates with (1) oblique, (2) co-planarly inclined and head-to-tail alignment of transition dipoles and (3) of H-aggregates.

**Table 54:** Acceptor-dye-aggregates, which are observed in loaded biphenyl-PMO-samples. B = biphenyl-PMO; A = aminoacridone; BTC = dibenzothiacarbocyanine; IC = indodicarbocyanine; C = diethylaminocoumarin; SR = sulforhodamine G.

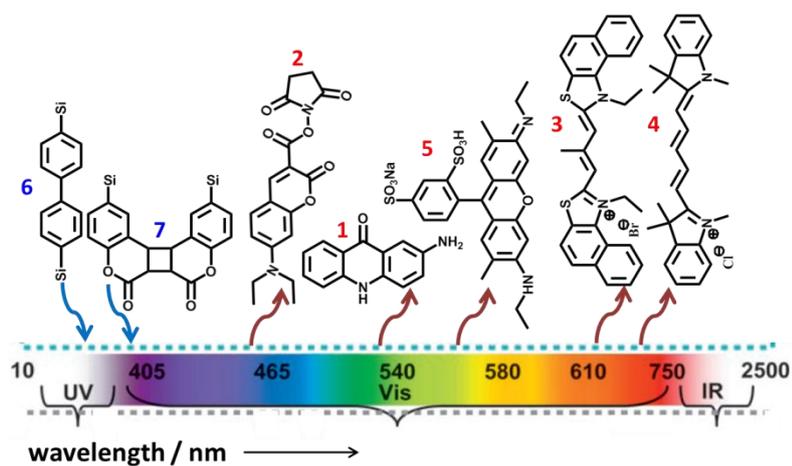
| system  | molar ratio                         | type of aggregates  | reason   |
|---------|-------------------------------------|---|--|
| B/A     | from 100:35.1                       | oblique J-aggregates  | blue- (H in 1, Figure 207) and red-shifted (J in 1) absorption bands                                       |
| B/A/BTC | from 100:4.88:0.07 to 100:4.88:0.24 | oblique J-aggregates  | blue- and red-shifted absorption bands   |
| B/A/IC  | from 100:4.88:0.06                  | mixture of oblique, <i>head-to-tail</i> and co-planarly inclined J-aggregates | blue- and red-shifted absorption bands with the more intensive red-shifted band (J in 1 and 2, Figure 207) |
| B/C     | from 100:1.63                       | oblique J-aggregates  | blue- and red-shifted absorption bands   |
| B/C/BTC | from 100:0.744:0.02                 | oblique J-aggregates  | blue- and red-shifted absorption bands   |
| B/C/SR  | from 100:0.744:1.58                 | oblique J-aggregates  | blue- and red-shifted absorption bands   |

Furthermore a new coumarin-dimer-bridged precursor (**7**) was synthesized, containing two Si-atoms bonded to two  $sp^2$ -hybridized C-atoms of the coumarin-dimer, in contrast to coumarin-dimer-precursor described in literature<sup>[204,208]</sup>. Using this precursor, coumarin-dimer-, ethane/coumarin-dimer- and biphenyl/coumarin-dimer-bridged organosilica hybrid

materials were synthesized under acidic/neutral or acidic conditions. The ethane/coumarin-dimer-bridged hybrid material with the highest content of coumarin-dimer (ethane/coumarin-dimer ratio of 5:1, synthesized with P123 as SDA) exhibits pore structures with an average diameter of 5.7 nm and surface area of 477 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (calculated using BET-method). In contrast, the pore structure of biphenyl/coumarin-dimer-bridged hybrid materials (synthesized also with CPC as SDA) collapsed during extraction. The coumarin-dimer-bridged hybrid material (synthesized with CPC as SDA) was not extracted because of unstable structure.

Emission spectra of the biphenyl/coumarin-dimer-bridged hybrid materials (two-chromophore-system with covalent bonded donator and acceptor placed in the frame walls) show the energy transfer from biphenyl- to coumarin-dimer-moieties. The emission intensity of the coumarin-dimer-moieties is very low. Since the emission intensity of the coumarin-moieties increases after photocleavage of coumarin dimer by the irradiation of UV light with wavelength of 254 nm,<sup>[202,204]</sup> the synthesized coumarin-bridged hybrid materials were irradiated with UV light. Using the ethane/coumarin-dimer-bridged hybrid materials, the most effective method of photocleavage of coumarin-dimer in the hybridmaterials was assessed, which is the irradiation of a suspension of the extracted material in THF at the wavelength of 254 nm. In the process, a 1.6fold increase of emission intensity of coumarin-moieties was observed after 2.5 hours irradiation.

The feature of the prepared PMO materials with light-harvesting behaviors demonstrates the possibility to tune the absorption wavelength of donators by variation of organic bridges in the pore walls and the emission wavelength of acceptors by variation of loaded dye (Figure 208).



**Figure 208:** Schematic diagram of the absorption wavelength range (denoted as blue arrows) of the organic bridges (**6** and **7**) in the pore walls of prepared PMO materials and of the emission wavelength range (denoted as red arrows) of the loaded dyes (**1-5**).

## 8 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden sieben Typen von Organosilica-Hybridmaterialien mit lichtsammelnden und Energietransfer-Eigenschaften dargestellt. Sechs Typen der Materialien wurden auf der Basis des Biphenyl-verbrückten PMO-Materials mit kristallähnlichen Porenwänden dargestellt, wobei als Donator fungierende Biphenyl-Einheiten kovalent gebunden in der Porenwand vorliegen und die als Akzeptoren dienenden Farbstoff-Moleküle nicht kovalent gebunden in die Poren des Materials eingebracht wurden. Der siebte Typ der Materialien war ein Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrücktes Organosilica-Hybridmaterial, welches den Donator und den Akzeptor kovalent gebunden in den Porenwänden beinhaltet. Um dieses Material zu erhalten, wurde ein neuer Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor dargestellt. Die erhaltenen Resultate und die gesammelten Erfahrungen können wie unten aufgeführt für die Entwicklung weiterer Organosilica-Hybridmaterialien mit lichtsammelnden Eigenschaften eingesetzt werden.

- *Anionische Tenside zum Beladen der Poren von PMO-Materialien mit Cyanin-Farbstoffen*

Das Einbringen der Farbstoff-Moleküle in die Poren mit Hilfe der Tenside hat viele Vorteile. Die erhebliche Verstärkung der Emissionsintensität von Rhodamin B (mit einem positiv geladenen N-Atom und einer Carbonsäure-Gruppe im Molekül) wurde z.B. in den kationischen und anionischen Tensiden beobachtet.<sup>[195]</sup> Der Grund dafür ist eine erschwerte intramolekulare Rotation des aromatischen Ringes um die Einfachbindung. Dadurch wird die durch Rotation verursachte Relaxation des angeregten Zustandes verringert. Die zusätzliche positive Auswirkung auf Emissionseigenschaften des eingelagerten Farbstoffes spielt die elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Gruppen des Farbstoffes mit den entgegengesetzt geladenen Gruppen der Tensid-Micelle.<sup>[194]</sup> Die elektrostatischen Wechselwirkungen führen dabei dazu, dass die Farbstoff-Moleküle tiefer in die Stern-Schicht der Micelle eingezogen und durch dazwischen liegende Tensid-Moleküle voneinander separiert werden, wobei eine Desaggregation der Farbstoff-Aggregate erfolgt.<sup>[194]</sup> Durch tieferes Eindringen in den Stern-Schicht der Micelle werden die Farbstoff-Moleküle von den als *Quencher* fungierenden Wasser-Molekülen isoliert, wodurch die Emissionsintensität des Farbstoffes ebenfalls verstärkt wird. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der positiven Auswirkung auf spektrale Eigenschaften des Akzeptors Sulforhodamin G mit

negativ geladenen Sulfonsäure-Gruppen beim Einlagern in die Micellen des kationischen Tensides OTAC und anschließend in die Poren des Biphenyl-PMOs bestätigt.

Beim Einlagern der Cyanin-Farbstoffe Dibenzothiacarbocyanin und Indodicarbocyanin mit Hilfe des kationischen Tensids OTAC war die Emissionsintensität der eingelagerten Akzeptor-Farbstoffe niedrig. Der mögliche Grund ist, dass die Moleküle dieser Farbstoffe ein positiv geladenes N-Atom enthalten. Durch Verwenden eines anionischen Tensides zum Einlagern dieser Farbstoffe können die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Gruppen der Farbstoffe und negativ geladenen Gruppen des Tensides dazu führen, dass das Farbstoff-Moleküle tiefer in die Stern-Schicht der Micelle eingezogen und auch separiert eingelagert wird. Dadurch können die Emissionseigenschaften des Akzeptor-Farbstoffes verbessert werden.

- *Ein Drei-Chromophor-System auf der Basis des Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterials*

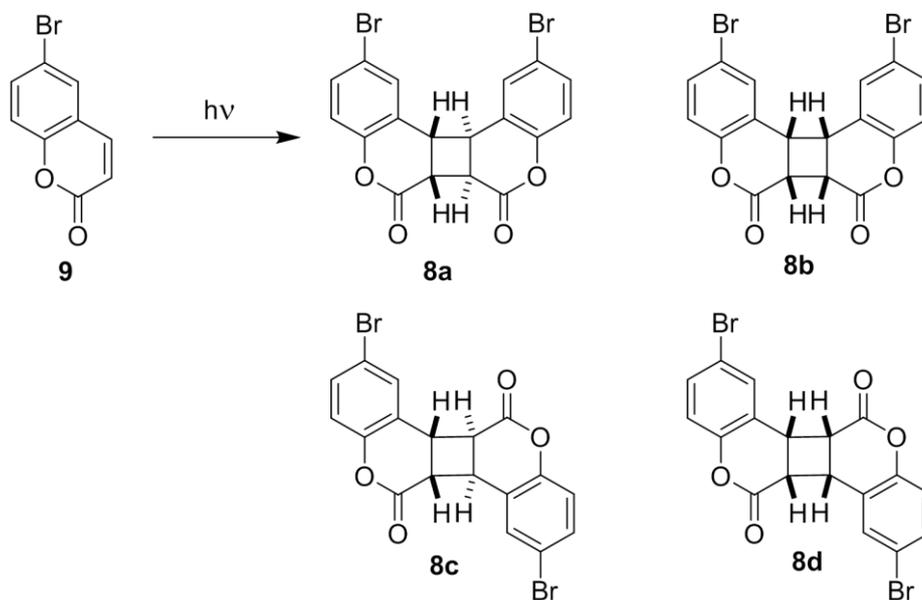
Das dargestellte Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückte Hybridmaterial mitlichtsammelnden und Energietransfer-Eigenschaften ist ausbaufähig. Zum einen, kann durch die Optimierung der Synthese-Bedingungen ein besser geordnetes Material und durch verbesserte Extraktion ein Material mit freien Poren erhalten werden. Zum anderen, kann eine effizientere Spaltung des Vierringes des Cumarin-Dimers im Hybridmaterial erreicht werden. Bei den Bestrahlungen der Ethan/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien mit UV-Licht der mittleren Wellenlänge von 254 nm in dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die effektivste Methode der Spaltung des Vierringes des Cumarin-Dimers im Hybridmaterial die Bestrahlung des extrahierten Materials als Suspension in THF ist. Die Bestrahlung der Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrückten Hybridmaterialien unter diesen Bedingungen kann auch bei diesem Material zur erfolgreichen Spaltung des Dimers führen.

Das auf diese Weise erhaltene Biphenyl-verbrückte Hybridmaterial mit kovalent gebundenen in der Porenwand Cumarin-Monomer-Einheiten kann als Basis zur Darstellung eines Drei-Chromophor-Systems verwendet werden. Die Poren dieses Materials könnten mit einem Farbstoff beladen werden, welches als Akzeptor für Cumarin-Monomer-Einheiten dienen kann. Als Akzeptor-Farbstoff für Cumarin-Monomer kann Rhodamin B fungieren, wie bei den

FRET-Messungen in einem Polymer-Material festgestellt wurde.<sup>[216]</sup> Auch Cumarin-Farbstoffe mit verschiedenen Substituenten können hierbei als Akzeptor-Farbstoffe eingesetzt werden.<sup>[217,218,219]</sup>

- Ein Biphenyl/Cumarin-Dimer-verbrücktes Organosilica-Hybridmaterial aus einem Kopf-Schwanz-Addukt des Cumarin-Monomers

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei der Bestrahlung des bromierten Cumarin-Monomers in Dioxan mit Benzophenon als Photosensibilisator vier verschiedene Photoaddukte erhalten werden können:



Aus dem isolierten Kopf-Kopf-Addukt (**8a**) wurde ein neuer Cumarin-Dimer-verbrückter Präcursor erhalten. Für die Darstellung des Cumarin-Dimer-verbrückten Präcursors kann nach dem Isolieren auch ein von den Kopf-Schwanz-Addukten (**8c**) oder (**8d**) eingesetzt werden. Möglicherweise kann derartige Präcursor mit den Si-Atomen an den entgegengesetzten Seiten des Moleküls bei der Hydrolyse und Kondensation zu einem besser geordneten Hybridmaterial führen. Ein Cumarin-Dimer-Präcursor, welcher aus einem Kopf-Schwanz-Cumarin-Addukt mit der *syn*-Anordnung der H-Atome (wie beim Addukt **8d**) existiert bereits. Die Si-Atome des Präcursors sind aber nicht direkt an den aromatischen

<sup>216</sup> J.M. Lang, H.G. Drickamer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5058-5064.

<sup>217</sup> A. Adronov, S.L. Gilat, J.M.J. Frechet, K. Ohta, F.V.R. Neuwahl, G.R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175.

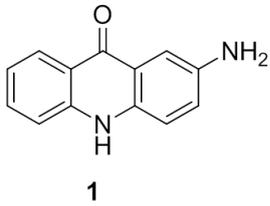
<sup>218</sup> A. Adronov, D.R. Robello, J.M.J. Frechet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1366.

<sup>219</sup> L.F. Lee, A. Adronov, R.D. Schaller, J.M.J. Fréchet, R.J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 536.

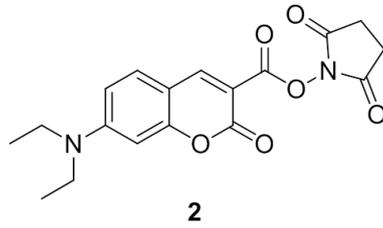
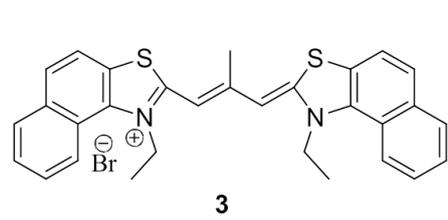
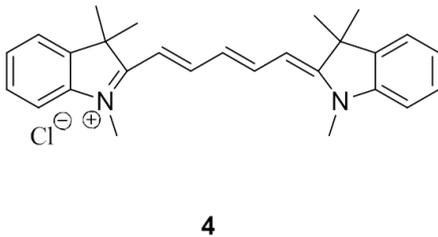
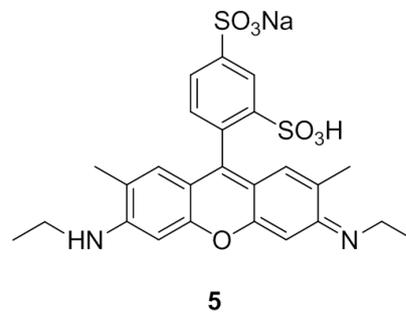
Ring, sondern über eine C<sub>3</sub>-Alkoxy-Kette an die Cumarin-Einheiten geknüpft.<sup>[208]</sup> Dadurch, dass Produkte (**8c**) und (**8d**) eine Möglichkeit bieten, bei der Synthese der Präkursoren ein Si-Atom direkt an den aromatischen Ring zu knüpfen, können mit derartigen Präkursoren hochgeordnete Materialien erhalten werden.

## 9 Anhang

### Verzeichnis der eingesetzten Farbstoffe

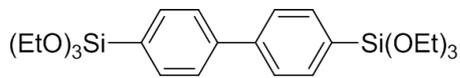


2-Amino-9-acridon

7-(Diethylamino)cumarin-  
3-carbonsäure-  
N-succinimidylester1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho  
[1,2-*d*]thiazolin-2-yliden)-  
2-methylpropenyl]  
naphtho[1,2-*d*]thiazoliumbromid1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-  
1,3-dihydro-indol-2-yliden)-penta-  
1,3-dienyl]-3*H*-indoliumchlorid

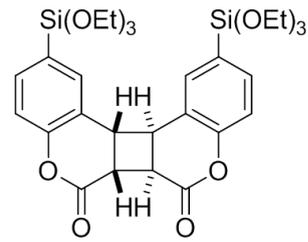
Sulforhodamin G

## Verzeichnis der dargestellten Moleküle

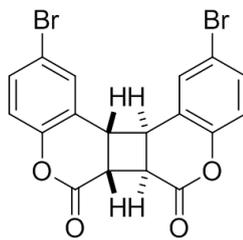


6

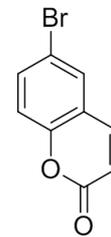
4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl



7

(6a $\alpha$ ,6b $\beta$ ,12b $\beta$ ,12c $\alpha$ )-6a,6b,12b,12c-Tetrahydro-2,11 bis(triethoxysilyl)-dibenzo[b,b']cyclobuta[1,4-d';2,3-d'']bispyran-6,7-dione

8a

(6a $\alpha$ ,6b $\beta$ ,12b $\beta$ ,12c $\alpha$ )-2,11-Dibromo-6a,6b,12b,12c-tetrahydrodibenzo[b,b']cyclobuta[1,4-d';2,3-d'']bispyran-6,7-dione

9

6-Brom-2H-1-benzopyran-2-one

## Chemikalienverzeichnis

| Chemikalie                          | H-Sätze <sup>[220]</sup>        | P-Sätze <sup>[220]</sup>                                |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| Aceton                              | 225-319-336                     | 210-233-305+351+338                                     |
| 2-Amino-9-acridon                   | 315-319-335                     | 261-305+351+338   |
| Benzen                              | 225-350-340-372-<br>304-319-315 | 201-210-308+313-<br>301+310-331-<br>305+351+338-302+352 |
| Benzophenon                         | 315-319-335                     | 261-305+351+338   |
| 5-Bromsalicylaldehyd                | 302-332                         | 280   |
| Bis(acetonitril)(1,5-cyclooctadien) | 315-319-335                     | 261-305+351+338   |
| rhodium(I)tetrafluoroborat          |                                 |   |
| 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl    | 413                             | -   |

<sup>220</sup> <http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>. (abgerufen am 5.07.2013)

| <b>Chemikalie</b>  | <b>H-Sätze<sup>[220]</sup></b>   | <b>P-Sätze<sup>[220]</sup></b>              |
|--|----------------------------------|---|
| 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan   | 315-318-335                      | 261-280-305+351+338                         |
| Chloroform   | 302-315-351-373                  | 281   |
| 4,4'-Dibrombiphenyl  | 350                              | 201-308+313                                 |
| 7-(Diethylamino)cumarin-3-carbonsäure- <i>N</i> -succinimidylester   | -                                | -   |
| <i>N,N</i> -Diethylanilin  | 331-311-301-373-<br>411          | 273   |
| Diethylether   | 224-302-336                      | 210-240-403+235                             |
| Dimethylformamid   | 360D-226-332-312-<br>319         | 201-302+352-<br>305+351+338-308+313         |
| Dimethylsulfoxid   | -                                | -   |
| Dioxan   | 225-351-319-335                  | 210-261-281-<br>305+351+338                 |
| Ethanol  | 225                              | 210   |
| (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran  | 315-319-335                      | 261-305+351+338-280                         |
| 1-Ethyl-2-[3-(1-ethylnaphtho[1,2- <i>d</i> ]thiazolin-2-yliden)-2-methylpropenyl]naphtho[1,2- <i>d</i> ]thiazoliumbromid | -                                | -   |
| Hexadecylpyridiniumchlorid   | 301-315-318-330-<br>335-400      | 260-273-280-284-<br>301+310-305+351+338     |
| <i>n</i> -Hexan  | 225-361f-304-373-<br>315-336-411 | 210-240-273-301+310-<br>331-302+352-403+235 |
| Kaliumbromid   | 315-319-335                      | 261-305+351+338                             |
| Magnesiumspäne   | 250-260                          | 222-223-231+232-<br>370+378-422             |
| Natriumhydrogencarbonat  | -                                | -   |
| Natriumhydroxid  | 314                              | 280-301+330+331-309-<br>310-305+351+338     |
| Octadecyltrimethylammoniumchlorid  | 302-312                          | 280   |

| <b>Chemikalie</b>   | <b>H-Sätze<sup>[220]</sup></b> | <b>P-Sätze<sup>[220]</sup></b>                  |
|---|--------------------------------|---|
| Petrolether   | 225-304-336-411                | 210-273-243-301+310-331                         |
| Pluronic 123 <sup>®</sup>   | -                              | -   |
| Salzsäure, 37 %   | 314-335                        | 260-301+330+331-303+361+353-305+351+338-405-501 |
| Sulforhodamin G   | -                              | -   |
| Tetrabutylammoniumiodid   | 302-315-319-335                | 261-305+351+338                                 |
| Tetrachlorkohlenstoff   | 351-331-311-301-372-412        | 273-281-314-501                                 |
| Tetraethylorthosilicat  | 226-332-319-335                | 210-305+351+338                                 |
| Tetrahydrofuran   | 225-319-335                    | 210-233-243-305+351+338                         |
| Triethoxysilan  | 226-314-330                    | 260-280-284-305+351+338-310                     |
| Triethylamin  | 225-332-312-302-314            | 210-280-303+361+353-305+351+338-310-312         |
| 1,3,3-Trimethyl-2-[5-(1,3,3-trimethyl-1,3-dihydroindol-2-yliden)-penta-1,3-dienyl]-3H-indoliumchlorid | -                              | 261-264   |

**H-Sätze<sup>[221]</sup>**

H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.

H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.

H260 In Berührung mit Wasser entstehen selbstentzündbare Gase.

H301 Giftig bei Verschlucken.

<sup>221</sup> <http://www.seilnacht.com/Chemie/hpsaetze.html>. (abgerufen am 5.07.2013)

- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H335 Kann Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit oder Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen.
- H350 Kann Krebs verursachen.
- H351 Kann vermutlich Krebs verursachen.
- H360 Kann das Kind im Mutterleib schädigen (D).
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen (F).
- H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, Langzeitwirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, Langzeitwirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, Langzeitwirkung.

**P-Sätze**<sup>[221]</sup>

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P210 Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P222 Berührung mit Luft vermeiden.

P223 Berührung mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt vermeiden.

P233 Behälter dicht verschlossen halten.

P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.

P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

P260 Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol nicht einatmen.

P261 Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.

P264 Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.

P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280 (Art der Ausrüstung von Hersteller/Lieferant anzugeben.)

P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

P284 Atemschutz tragen.

P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.

P309 Bei Exposition oder Unwohlsein:

P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P331 Kein Erbrechen herbeiführen.

P301 + P310 Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P301 + P330 + P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.

P302 + P352 Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.

P303 + P361 + P353 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

P305 + P351 + P338 Bei Berührung mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.

P308 + P313 Bei Exposition oder Verdacht: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden. (Geeignetes Medium von Hersteller/Lieferant anzugeben, falls Wasser die Gefahr erhöht).

P405 Unter Verschluss aufbewahren.

P422 Inhalt in/unter ... aufbewahren. (Geeignete Flüssigkeit oder geeignetes inertes Gas von Hersteller/Lieferant anzugeben.)

P402 + P404 An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.

P403 + P235 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.

P501 Inhalt/Behälter ... zuführen. (...gemäß lokalen/ regionalen/ nationalen/ internationalen Vorschriften anzugeben).

### **Teilnahme an Tagungen**

*21<sup>th</sup> German Zeolite Conference, Kiel*

4.–6. März 2009

*23<sup>th</sup> German Zeolite Conference, Erlangen*

2. – 4. März 2011

*25<sup>th</sup> German Zeolite Conference, Hamburg*

6. – 8. März 2013

### **Posterpräsentation**

L. Grösch, M. Fröba

Periodic Mesoporous Organosilica with Tetrasulfide moieties

*23<sup>th</sup> German Zeolite Conference, Erlangen*

2. – 4. März 2011

## Lebenslauf

- Personendaten** Am 25. Januar 1972 in Holoskiv (Goloskowo) in der Ukraine geboren. Seit 2000 in Hamburg lebend.
- Familienstand** Verheiratet, ein Sohn
- 10. 2008 – 11. 2013** **Promotionsstudium zum Dr. rer. nat. in Chemie**  
Thema der Doktorarbeit: „Periodisch Mesoporöse Organosilica-Materialien mit Förster-Resonanzenergietransfer-Eigenschaften“. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba
- 10. 2008 – 12. 2012** **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
- 10. 2008 – 09. 2011** **Praktikumsbetreuung**  
Grundpraktikum in allgemeiner Chemie, Betreuung des Lehrlabores und Organisation des Begleitseminars  
Grundpraktikum der anorganischen Chemie, Betreuung des Lehrlabores und Organisation des Begleitseminars
- 10. 2004 – 09. 2008** **Studium im Fach Chemie der Universität Hamburg (Diplom)**  
Diplom: Juli 2008  
Gesamtnote: sehr gut  
Thema der Diplomarbeit: „Strukturaufklärung der Photocyclodimere ausgewählter, an C(3) methylsubstituierter, Oxacyclohex-2-en-1-one“.  
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Paul Margaretha
- 10. 2006 – 10. 2008** **Praktikumsbetreuung**  
Zahnmedizin-/ Medizin-Chemiepraktikum, Betreuung des Lehrlabores und Organisation des Begleitseminars
- 08. 2004 – 09. 2004** **Bewerbung um einen Studienplatz** an der Universität Hamburg
- 09. 2003 – 08. 2004** **Deutsch-Institut** für Ausländer e. V. mit Zertifikat vom Goethe-Institut in Hamburg
- 04. 2000 – 09. 2003** Umzug nach Deutschland und Elternzeit
- 12. 1995 – 04. 2000** **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**  
Laboratorium der Molekularbiologie und Genetik der Viren des Tierärztlichen Institutes in Kiew/Ukraine  
Schwerpunkt: Detektion vom Schweinepest-Virus in den Zellkultursuspensionen mittels Fluoreszenz-Mikroskopie

- 10. 1995 – 12. 1995**                    **Wissenschaftliche Mitarbeiterin** Institut der Kardiologie in Kiew
- 06. 1995 – 10. 1995**                    **Medizinische Laborantin** Kinderkrankenhaus in Kiew,  
Analyselabor für Gastro- und Enterkrankheiten
- 09. 1989 – 06. 1995**                    **Studium im Fach Biologie/Virologie** der Schewchenko-Universität  
in Kiew/ Ukraine (Diplom)  
Diplom: Biologin/Virologin
- 07. 1989 – 08. 1989**                    **Eintrittsprüfungen** an der Schewchenko-Universität in Kiew
- 09. 1979 – 06. 1989**                    **Gesamtschule** in Holoskiv (Goloskowo), Ukraine

## **Danksagung**

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. M. Fröba für die Möglichkeit, an diesem interessanten Thema zu forschen, sein stetes Interesse am Verlauf dieser Arbeit und großzügige Unterstützung.

Herr Prof. Dr. J. Heck danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herr Prof. Dr. P. Margaretha danke ich für die hilfreichen Diskussionen zur IUPAC-Benennung, Synthese und Analyse von organischen Substanzen.

Ich bedanke mich für die schöne Arbeitsatmosphäre bei allen Arbeitskreismitgliedern und für lustige Stunden beim Essen mit der EDEKA-Fraktion.

Für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die Unterstützung bedanke ich mich bei Dr. Y. J. Lee, Dr. F. Brieler, Dr. F. Hoffmann, Dr. J. Morell und Dr. B. Ufer.

Für die zahlreichen Messungen bedanke ich mich bei C. Bretzke, Dr. Y. J. Lee, S. Maracke, I. Nevoigt und U. Sazama.

Für hilfreiche Diskussionen und vielseitige Unterstützung bedanke ich mich herzlich bei Uta Sazama und Sandra Maracke.

Für die zahlreichen NMR-Messungen und hilfreiche Diskussion zu Si-HMBC-Spektren bedanke ich mich bei Dr. E. Haupt und Mitarbeiter.

Für die MS-Messungen bedanke ich mich bei Dr. M. Trusch und Mitarbeiter.

J.-Prof. Dr. M. Brasholz danke ich für die freundlich überlassene Möglichkeit, einige Bestrahlungen mit UV-Licht in seinem Arbeitskreis durchzuführen.

Ich bedanke mich bei allen Praktikanten, die mich im Labor praktisch unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei Gundela Richter für die Deutsch-Korrekturen, Unterstützung und Interesse an meiner Arbeit.

Ich bedanke mich bei Julia Reich für die emotionale Unterstützung und dafür, dass sie stetig an mich geglaubt hat.

Ich danke herzlich meiner Familie, dass sie all diese Jahre mir beigestanden ist.