
Mehrdimensionale Fluoreszenzspektroskopie
an borbasierten
Donor-Akzeptor-Farbstoffen:
Zusammenhang von Struktur und
photophysikalischer Funktionalität

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Lena Böhling

Juni 2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2011 bis Juni 2014 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis Physikalische Chemie I angefertigt. An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die das Entstehen der Arbeit durch ihre Unterstützung erst möglich gemacht haben.

Zunächst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater apl. Prof. Dr. Andreas Brockhinke bedanken. Ich danke ihm für die Überlassung dieses interessanten, interdisziplinären Forschungsthemas, die gestalterische Freiheit bei der Entwicklung neuer Ideen und die konstruktiven Diskussionen. Weiterhin danke ich Frau Prof. Katharina Kohse-Höinghaus für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Bereitstellung der hervorragenden Infrastruktur.

Herrn Prof. Dr. Lothar Weber danke ich für die Übernahme des Koreferats, die Möglichkeit der Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ein besonders großer Dank gilt meinen Kooperationspartnern Daniel Eickhoff, Johannes Halama, Jan Kahlert und Henry Kutz aus dem Arbeitskreis Anorganische Chemie II von Prof. Dr. Lothar Weber für die Bereitstellung der Donor-Akzeptor-Farbstoffe. Die freundschaftliche Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen haben den Fortgang dieser Arbeit wesentlich mitbestimmt. Weiterhin danke ich Dr. Mark Fox von der Durham University (England) für die Bereitstellung der Carboranfarbstoffe und die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen. Die Anregungen und Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit haben mir sehr geholfen.

Ein weiterer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I, durch die das Arbeiten jederzeit in einer angenehmen und freundlichen Atmosphäre stattgefunden hat. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Stefanie Schwedler und Dr. Regina Brockhinke. Sie hatten stets ein offenes Ohr für meine Fragen und die Diskussionen mit ihnen haben wesentlich zum Entstehen der Arbeit beigetragen. Michael Letzgus danke ich für die Unterstützung bei jeglichen Computerproblemen. Besonders danken möchte ich Julia Krüger, für ihre Hilfsbereitschaft und Freundschaft, sowie die gute Zusammenarbeit in unserem Büro.

Den Bachelorstudenten Stefanie Werner, Janina Althöfer und Pia Kievernagel danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihren Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Eure Unterstützung, gerade in den letzten Wochen vor der Abgabe dieser Arbeit, hat einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke euch!

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht als:

Publikationen

N-Aryl- and N-Thienylcarbazoles with Dimesitylboryl and 1,3,2-Benzodiazaborolyl Functions, L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler und B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **20** (2011), 3091-3101.^[1]

Syntheses, crystal structures, photophysical and theoretical studies of 1,3,2-benzodiazaborolyl-functionalized diphenylacetylenes, L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Böhling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **40** (2011), 4434-4446.^[2]

Diazaborolyl-boryl push-pull systems with ethynylene-arylene bridges as 'turn-on' fluoride sensors, L. Weber, D. Eickhoff, J. Kahlert, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann and M. Fox, *Dalton Trans.* **41** (2012), 10328-10346.^[3]

Luminescence properties of *C*-diazaborolyl-*ortho*-carboranes as Donor-Acceptor Systems, L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Harder and M. Fox, *Chem. Eur. J.* **18** (2012), 8347-8357.^[4]

Luminescent Diazaborolyl-Functionalized Polystyrene, H. Kuhtz, F. Cheng, S. Schwedler, L. Böhling, A. Brockhinke, L. Weber, K. Parab und F. Jäkle, *ACS Macro Lett.* **1** (2012), 555-559.^[5]

Syntheses of rod-shaped fluorescent 1,3,2-benzodiazaboroles with phosphonium and phosphane chalcogenide acceptor functions, L. Weber, H. Kutzt, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Mazière, H.-G. Stammler and B. Neumann, *Dalton Trans.* **41** (2012), 10440-10452.^[6]

Electrochemical and spectrochemical studies of *C*-benzodiazaborolyl-*ortho*-carboranes, L. Weber, J. Kahlert, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Harder, P. Low and M. Fox, *Dalton Trans.* **42** (2013), 2266-2281.^[7]

1,3,2-Benzodiazaboroles with 1,3-pentafluorophenyl and tetrafluoropyridyl substituents as building blocks in luminescent compounds, L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, C. Darrigan, A. Dargelos, H.-G. Stammler and B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **24** (2013), 4268-4279.^[8]

C,C'-Bis(benzodiazaborolyl)dicarba-*closo*-dodecaboranes: Synthesis, structures, photophysics and electrochemistry, L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, J. Halama, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, C. Nervi, R. Harder and M. Fox, *Dalton Trans.* **42** (2013), 4268-4279.^[9]

On the ambiguity of 1,3,2-Benzodiazaboroles as donor/acceptor functionalities in luminescent molecules, L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann and M. Fox *Dalton Trans.* **43** (2014), 3347-3363.^[10]

Vorträge

„Lösungsmittelabhängigkeit der Emission von perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolen mit Carbazol- Akzeptorfunktionen“, L. Böhling, J. Halama, A. Brockhinke, L. Weber, *Borchemikertreffen*, Heigenbrück (2012).

„Low temperature fluorescence of benzodiazaborolyl-*o*-carboranes“, L. Böhling, *Graduate School Workshop*, Universität Bielefeld (2013).

Poster

„Characterisation of various diazaboroles as potential OLED-dyes - Measurements in solution and in solid phase via multi-dimensional fluorescence techniques“, L. Böhling, S. Schwedler, J. Kahlert, L. Weber, A. Brockhinke, 110. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Berlin, Deutschland (2011).

„Analysis of *o*-carborane based donor-acceptor-dyes by static and dynamic fluorescence methods“, L. Böhling, A. Brockhinke, J. Kahlert, L. Weber, M. Fox, 112. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Karlsruhe, Deutschland (2013).

Abstract

Fluorescence spectroscopy is an indispensable analytical method in modern research. The complexity of luminescent systems usually requires the combination of several techniques. In this work, novel donor-acceptor fluorescence dyes with potential applications in electro-optical devices, materials with non-linear optical properties and fluorescence sensors were characterized spectroscopically. For the targeted synthesis of these fluorophores with specific fluorescence properties, a detailed understanding of their optical characteristics is essential.

An important part of this work was the optimization of dynamic and static fluorescence techniques for the spectroscopic characterization of donor-acceptor dyes. In particular, an excitation-emission-spectrometer has been supplemented by an integration sphere for the detection of solid state fluorescence. Furthermore, a newly designed *TCSPC*-experiment enables the analysis of excited states in solution as well as in the solid state. A low-temperature sample holder was integrated in both experiments for static and dynamic fluorescence spectroscopy at temperatures down to 77 K.

In the second part of this work, a number of boron-based donor-acceptor-dyes, containing a 1,3,2-benzodiazaborolyl or a dicarba-*closo*-dodecarborane unit, were investigated spectroscopically. For a comprehensive understanding of the relationship between the structure of dyes and their fluorescence properties, the spectroscopic studies were supplemented by the results of TD-DFT calculations and X-ray structure analysis.

Benzodiazaborolyl-based donor-acceptor dyes exhibit intense luminescence accompanied by large Stokes shifts. The distinct solvatochromism of the emission confirms a strong change in the dipole moment between the ground state and the excited state which is characteristic for donor-acceptor dyes. By the variation of the substituents at the nitrogen atoms of the benzodiazaborole, the originally electron donating character can be changed to an electron accepting behaviour. As a result, the benzodiazaborolyl moiety offers the unique opportunity to create donor-acceptor dyes in which both functionalities originate from the same group of substances.

Systematic measurements revealed that *ortho*-carboranebased donor-acceptor dyes possess unexpected and complex emission properties which include dual fluorescence. UV-emissions are due to local transitions while the low-energy emissions could be traced back to a charge-transfer-transition to an excited state with a geometry significantly different to the ground state. Benzodiazaborolyl-substituted *ortho*-carboranes exhibit yellow to red emission in the solid state. Because of the high quantum yields of up to 70 %, these compounds are a promising candidate for technical applications.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	4
2	Spektroskopische Grundlagen	7
2.1	Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie .	7
2.2	Absorption	9
2.3	Relaxationsprozesse	10
2.4	Fluoreszenz	11
2.4.1	Quantenausbeute	11
2.4.2	Fluoreszenzlebenszeiten	14
2.4.3	Fluoreszenzanisotropie	17
2.4.4	Reabsorption	18
2.4.5	Stokes-Verschiebung	19
2.4.6	Einfluss weiterer Umgebungsparameter auf die Fluoreszenz	22
2.4.7	Fluoreszenz von Feststoffen	23
3	Donor-Akzeptor-Fluoreszenzfarbstoffe	25
3.1	Dreibindige Boreinheiten in Donor-Akzeptor-Farbstoffen	27
3.2	Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane in Fluoreszenzfarbstoffen	29
3.3	Duale Fluoreszenz von Donor-Akzeptor-Verbindungen	30
4	Experiment	33
4.1	Das Anregungs-Emissions-Spektrometer	33
4.1.1	Probenhalterungen	35
4.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	38
4.2.1	Lasersystem	39
4.2.2	Frequenzvervielfachung	39
4.2.3	Probenhalterung	41
4.2.4	Detektion	41
4.3	Das Absorptionsspektrometer	42

4.4	Probenpräparation	43
5	Kalibration, Datenanalyse und Vergleich verschiedener Messmethoden	45
5.1	Kalibration der Anregungs-Emissionsspektren	45
5.1.1	Kalibration der Anregungseffizienz	46
5.1.2	Kalibration der Detektionseffizienz	48
5.1.3	Kalibration der Wellenlängenachse	49
5.2	Datenanalyse	51
5.2.1	Bestimmung von Anregungs- und Emissionsmaxima	51
5.2.2	Bestimmung von Quantenausbeuten	52
5.2.3	Bestimmung des Übergangsdipolmoments	54
5.2.4	Bestimmung von Fluoreszenzlebenszeiten	55
5.2.5	Interpretation der quantenmechanischen Rechnungen	57
5.2.6	Röntgenstrukturanalysen der Farbstoffe	59
5.3	Vergleich verschiedener Messmethoden	60
5.3.1	Vergleich von konventionellen und Ulbrichtkugelmessungen	60
5.3.2	Vergleich von relativen und absoluten Quantenausbeuten	63
5.3.3	Lebenszeitmessungen	64
6	Ergebnisse und Diskussion	67
6.1	Benzodiazaborole als Donor-Einheit in Donor-Akzeptor-Verbindungen	68
6.1.1	Photophysikalische Eigenschaften π -verbrückter Donor-Akzeptor-Verbindungen	68
6.1.2	Einordnung der Donorstärke der Benzodiazaborolyleinheit	77
6.1.3	Reaktion von borhaltigen Fluorophoren mit Fluorid	84
6.1.4	Kombination von Benzodiazaborolen mit phosphororganischen Akzeptorfunktionen	98
6.1.5	Zusammenfassung	104
6.2	Benzodiazaborole als Akzeptorfunktionen	106
6.2.1	Kombination der Benzodiazaborolyleinheit mit einem starken Elektronendonator	106
6.2.2	Erhöhung der Elektrophilie über elektronegative Substituenten am Benzodiazaborolgrundgerüst	114
6.2.3	Benzodiazaborole mit perfluorierten Substituenten in Donor-Akzeptor-Verbindungen	119
6.2.4	Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Benzodiazaborolen als Donor und Akzeptor	129

6.2.5	Zusammenfassung	139
6.3	<i>Ortho</i> -Carborane als Elektronenakzeptoren in Fluoreszenzfarbstoffen . . .	141
6.3.1	Eigenschaften unsubstituierter Carborane	141
6.3.2	Kombination von aromatischen Systemen und <i>ortho</i> -Carboranen .	144
6.3.3	Naphthyl- <i>ortho</i> -Carboran und Dinaphthyl- <i>ortho</i> -Carboran	151
6.3.4	Zusammenfassung	168
6.4	Benzodiazaboroly- <i>ortho</i> -Carborane als Donor-Akzeptor-Farbstoffe	169
6.4.1	Spektroskopische Eigenschaften von 35a - d	170
6.4.2	Spektroskopische Eigenschaften von 36a - c	180
6.4.3	Spektroskopische Eigenschaften von 37a - d	195
6.4.4	Zusammenfassung	205
7	Zusammenfassung und Ausblick	207
	Literaturverzeichnis	215

1 Einleitung

Das Phänomen der Fluoreszenz wurde bereits im Jahre 1845 von Sir J. Frederick entdeckt, der die Fluoreszenz einer Chinin-Lösung beschrieb.^[11] Die Beobachtung, dass das emittierte Licht im Vergleich zu der absorbierten Strahlung meist rotverschoben ist, wurde 1852 von Sir G. G. Stokes geschildert.^[12] Ausgehend von diesen Entdeckungen hat sich ein breites Forschungsgebiet im Bereich der Fluoreszenz entwickelt, das sich in zwei große Themengebiete einteilen lässt: Einerseits dient die detaillierte Analyse von emittierter Strahlung der Weiterentwicklung analytischer Techniken. Andererseits werden neue Fluoreszenzfarbstoffe synthetisiert; die detaillierte Charakterisierung ihrer photophysikalischen Eigenschaften erlaubt eine gezielte Optimierung der Eigenschaften für technische Anwendungen.

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine unverzichtbare Analysemethode in der modernen Forschung, sie zeichnet sich durch die Kombination hoher Selektivität mit einer hohen Sensitivität aus. Vorteilhaft ist, dass es sich um eine nicht-invasive Methode handelt, deren Zeitauflösung hoch genug ist, um Prozesse auf molekularer Ebene darzustellen.^[13] Moderne fluoreszenzspektroskopische Verfahren können eine Vielzahl von Informationen über das untersuchte System liefern.^[14] Strukturelle und elektronische Änderungen innerhalb eines Fluorophors können ebenso analysiert werden, wie dessen Wechselwirkungen mit der Umgebung.^[15, 16]

In den letzten Jahren hat die Entwicklung von gepulsten Lasern und Detektoren mit einer Zeitauflösung im Piko- bis Femtosekundenbereich zu großen Fortschritten im Bereich der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen geführt.^[17–19] Diese liefern Informationen über die Lebenszeiten angeregter Zustände und deren Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsparametern.^[20] Zusätzlich können mit derartigen dynamischen Analysen Reaktionen auf molekularer Ebene verfolgt werden.^[21, 22]

Mit Hilfe von polarisationsaufgelösten Fluoreszenzmessungen kann die Dynamik von Fluorophorbewegungen untersucht werden, wodurch Informationen über die Größe und die Diffusion des Untersuchungsobjektes erhalten werden.^[23] Der Einsatz von Fluoreszenzsensoren bietet außerdem die Möglichkeit, Konzentrationen^[24, 25], pH-Werte^[26, 27] oder Temperaturen^[28] über die Fluoreszenzspektroskopie zu bestimmen.

Aufgrund der hohen Sensitivität können mit Hilfe von fluoreszenzbasierten Analysemethoden auch Einzelmoleküle untersucht werden. Somit kann das Verhalten eines einzelnen Fluorophors unabhängig von der statistischen Gesamtheit analysiert werden.^[29] Mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie kann dann über die Korrelation einzelner Fluoreszenzereignisse die Dynamik innerhalb eines Untersuchungsobjektes dargestellt werden.^[30] Diese Methoden werden oft in der Biochemie zur Aufklärung von physiologischen Prozessen genutzt.^[11] Ergänzt werden sie hier durch die Fluoreszenzmikroskopie, bei der das Verhalten von fluorophormarkierten Proteinen in der lebenden Zelle untersucht werden kann.^[31]

Die oben beschriebenen Analysemethoden sind unverzichtbar, um die optischen Eigenschaften neuer Fluoreszenzfarbstoffe für die verschiedensten Anwendungsgebiete umfassend zu charakterisieren. Die Vielfalt der Fluorophorsysteme und der damit verbundenen Fragestellungen bei der fluoreszenzspektroskopischen Analyse erfordern zudem eine kontinuierliche Weiterentwicklung der bestehenden Techniken, sowie die Entwicklung neuer Methoden der Fluoreszenzspektroskopie.

In der Arbeitsgruppe PCI der Universität Bielefeld wird die Fluoreszenz von Farbstoffen in der kondensierten Phase mittels Anregungs-Emissions-Spektrometrie analysiert. Die simultane Detektion von Anregungs- und Emissionsspektren ermöglicht eine umfassende Charakterisierung der Fluorophore. In Ergänzung zu dieser statischen Methode kann die Dynamik der Fluoreszenz mit Hilfe eines Kurzpulslasersystems und einer Streackamera mit einer Auflösung im Bereich von Pikosekunden untersucht werden. Diese Analysemethoden wurden in der Vergangenheit vorwiegend zur Charakterisierung von Proteinen und anderen biologischen Makromolekülen genutzt.^[32-34]

Die erste Klasse von synthetisch erzeugten Farbstoffen waren Anilinderivate.^[35,36] Ausgehend hiervon wurde eine Vielzahl verschiedener Farbstoffe synthetisiert, eine besonders interessante Klasse technisch relevanter Fluoreszenzfarbstoffe sind die Donor-Akzeptor-Farbstoffe. Bei der optischen Anregung dieser Verbindungen wird Elektronendichte von der Donoreinheit auf die Akzeptoreinheit übertragen. Diese Ladungverschiebung führt zu einzigartigen Emissionseigenschaften.^[37] So werden oft intensive Fluoreszenzbanden im sichtbaren Spektralbereich beobachtet, deren Lage über die Polarität der Umgebung beeinflusst werden kann.^[38] Die hohe Polarisierbarkeit der Verbindungen kann zu einer hohen Suszeptibilität zweiter Ordnung und damit zu interessanten nichtlinearen Eigenschaften führen.^[39]

Aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften werden Donor-Akzeptor-Farbstoffe in verschiedenen technischen Anwendungen verwendet. Systeme dieser Art werden z.B. für die Entwicklung organischer Solarzellen^[40,41] und organischer Leuchtdioden (OLEDs) genutzt.^[42,43] Diese können sehr viel günstiger produziert werden, als konventionelle

Solarzellen und Leuchtdioden; weiterhin sind die neuen Systeme leichter und flexibler, was den möglichen Anwendungsbereich deutlich erweitert.^[44] Die nichtlinearen Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Farbstoffen bieten die Möglichkeit des Einsatzes in optischen Schaltern und der molekularen Elektronik.^[45, 46] Farbstoffe dieser Art können außerdem als Fluoreszenzsensoren für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Ionenkonzentrationen eingesetzt werden,^[47] auch in der biologischen Sensorik spielen sie eine große Rolle.^[48]

Die Vielzahl der möglichen Anwendungen von Donor-Akzeptor-Farbstoffen führt zu einem großen Interesse der Industrie an neuen Verbindungen. In den letzten Jahren sind vermehrt borhaltige funktionelle Gruppen zur Synthese solcher Farbstoffe eingesetzt worden.^[49–51] Dreibindige Boratome sind elektronenarm und besitzen ein freies p_z -Orbital, welches eine Konjugation von organischen π -Systemen über das Boratom hinweg erlaubt.^[52] Funktionelle Gruppen, die ein solches Boratom enthalten, können daher als Elektronenakzeptoren in Donor-Akzeptor-Farbstoffen eingesetzt werden. Die in diesem Zusammenhang am häufigsten verwendete funktionelle Gruppe ist die Dimesitylboryleinheit, deren Akzeptorstärke vergleichbar zu der Akzeptorstärke der Cyanoeinheit ist.^[53, 54]

Bor-Stickstoff-Einheiten sind isoelektronisch zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, außerdem weisen Bor und Kohlenstoff ähnliche Koordinationsumgebungen auf, so dass C=C-Doppelbindungen in Fluoreszenzfarbstoffen formal durch Bor-Stickstoff-Einheiten ersetzt werden können, um neue Fluoreszenzeigenschaften zu erzeugen (Abbildung 3.5).

Im Arbeitskreis von Prof. Weber (ACII, Universität Bielefeld) werden borhaltige Donor-Akzeptor-Farbstoffe synthetisiert, die eine Benzodiazaborolyleinheit (Abbildung 3.5, rechts) enthalten.^[55] Diese Farbstoffe weisen in Lösung intensive Fluoreszenzbanden im sichtbaren Spektralbereich auf. Die Kombination von photophysikalischen Messungen und quantenmechanischen Rechnungen hat gezeigt, dass die Benzodiazaborolyleinheit, im Gegensatz zu anderen Einheiten mit dreibindigem Bor, als Elektronendonator agiert.^[56]

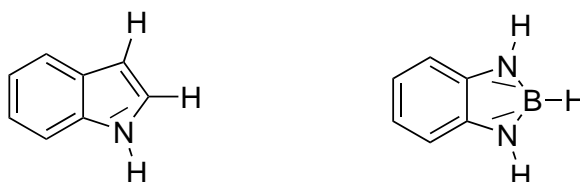


Abbildung 1.1: Indol (links) und isoelektronisches Benzodiazaborol (rechts).

1.1 Zielsetzung

Die gezielte Entwicklung neuer Donor-Akzeptor-Farbstoffe mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften erfordert ein detailliertes Verständnis der spektroskopischen Charakteristika bekannter Verbindungen.^[57,58] Ein Ziel dieser Arbeit ist daher die umfassende Analyse der optischen Eigenschaften von borhaltigen Donor-Akzeptor-Farbstoffen mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Techniken. Für diese Analyse sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verschiedene spektroskopische Methoden eingesetzt und weiter entwickelt werden.

Für die technischen Anwendungen von Farbstoffen sind besonders die Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper entscheidend, da hier zumeist dünne Schichten dieser Farbstoffe eingesetzt werden. Die Quantifizierung der Emission von Feststoffen ist jedoch, aufgrund der Anisotropie der Fluoreszenz und der großen Streuung des Anregungslichtes an den Oberflächen, mit dem in der Arbeitsgruppe vorhandenen konventionellen Anregungs-Emissions-Spektrometer nicht möglich.

Die Integration einer Ulbrichtkugel in das bestehende Anregungs-Emissions-Spektrometer soll die quantitative Messung von Festkörperfluoreszenzen ermöglichen. Die Bestimmung von Festkörperquantenausbeuten erfordert zudem die Entwicklung einer neuen Kalibrations- und Auswertemethode.

Der Aufbau eines Experiments zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten über das *Time-correlated single photon-counting* (TCSPC) bietet eine Alternative zur bisher genutzten Detektion des Abklingens der Fluoreszenz mit Hilfe einer Streakkamera. Mit dem neuen Aufbau sollen die Messungen mit einer um mehrere Größenordnungen geringeren Intensität des Anregungslichtes realisiert werden, womit das Auftreten von Photoreaktionen minimiert werden kann. Die Analyse der dynamischen Fluoreszenzeigenschaften soll eine detaillierte Untersuchung der angeregten Zustände von Farbstoffen ermöglichen. Das TCSPC-Experiment soll neben der Analyse von Fluorophorproben in Lösung ebenfalls für die umfassende Charakterisierung von Festkörperemissionen eingesetzt werden.

Die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Fluorophor ändern sich temperaturabhängig. Mit Hilfe von Messungen bei tiefen Temperaturen kann daher der Lösungsmiteleinfluss auf die Emission der Donor-Akzeptor-Farbstoffe quantifiziert werden. Die Erweiterung der statischen und dynamischen Experimente um eine Tieftemperaturprobenhalterung soll Messungen im Temperaturbereich von 77 K bis 293 K ermöglichen.

Die neuartigen Donor-Akzeptor-Farbstoffe, die im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch charakterisiert werden sollen, wurden in den Arbeitskreisen der Kooperationspartner Prof. Weber (Universität Bielefeld) und Dr. Fox (Durham Universität, England) synthetisiert. Sie beinhalten eine Benzodiazaborolyl- oder eine Carboraneinheit und zeigen einzigartige und komplexe Emissionseigenschaften.

Zu den Zielen der spektroskopischen Analyse der Farbstoffe zählt die Charakterisierung und Zuordnung der beobachteten Absorptions- und Emissionsbanden, hierzu werden neben den Donor-Akzeptor-Farbstoffen auch ihre Grundkörper untersucht. Emissionsmessungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität sollen der Quantifizierung des Ladungsübertrags bei der optischen Anregung der Donor-Akzeptor-Farbstoffe dienen. Die Kombination der spektroskopischen Ergebnisse mit den im Rahmen von Kooperationen entstandenen quantenmechanischen Rechnungen von Dr. Fox (Durham Universität, England) und Prof. Chrostowska (Universität Pau, Frankreich) sollen zudem die Identifizierung der an den optischen Übergängen beteiligten Molekülorbitale ermöglichen.

Die Variation der Substituenten an Donor- oder Akzeptoreinheit ermöglicht die Analyse des Einfluss verschiedener Substituenten auf die Emissionseigenschaften der Fluorophore. Diese Ergebnisse können dann verwendet werden, um die gezielte Synthese neuer Donor-Akzeptor-Farbstoffe mit definierten optischen Eigenschaften zu ermöglichen.

In weiteren Experimenten soll die Fluoridionenaffinität borhaltiger Farbstoffe quantifiziert werden, um die Eignung dieser Verbindungen als Fluoridsensoren zu demonstrieren.

2 Spektroskopische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen Grundlagen erläutert, die den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zu Grunde liegen. Alle im Folgenden beschriebenen Prozesse beziehen sich auf das Verhalten von großen Molekülen in Lösung oder im Festkörper.

2.1 Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Elektromagnetische Strahlung kann als Welle oder auch als ein Fluss von Teilchen betrachtet werden. Dieses Phänomen ist als Welle-Teilchen-Dualismus bekannt.^[59] Eine typische Welleneigenschaft von Licht ist die Interferenz, während die Energieabgabe an Materie über Stöße als Teilcheneigenschaft beschrieben werden kann. Die Energie von elektromagnetischer Strahlung kann aus ihrer Frequenz und dem Planckschen Wirkungsquantum berechnet werden:

$$E = h \cdot \nu \tag{2.1}$$

E : Energie

h : Plancksches Wirkungsquantum

ν : Frequenz der Strahlung

Bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie ist eine Kategorisierung in die folgenden Prozesse möglich: Zum Einen gibt es elastische Stöße, die zur Reflexion oder Streuung der Strahlung an der Materie führen. Zum Anderen können verschiedene Prozesse beobachtet werden, bei denen Energie von der elektromagnetischen Strahlung auf die Materie übergeht oder Materie Energie in Form von Strahlung abgibt. Beispiele für diese Prozesse sind die inelastische Ramanstreuung, die Absorption oder auch die Emission von Licht.^[60]

Ein Energieübertrag zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung ist immer dann möglich, wenn die Materie Energieniveaus aufweist, deren Abstand dem Energiebetrag der Strahlung entspricht. So kann ein Molekül durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einen angeregten Zustand gelangen. Von der Energie der Strahlung hängt nun ab, ob das Molekül durch die Absorption ionisiert wird, oder in einen elektronisch, vibronisch oder rotatorisch angeregten Zustand übergeht.

Moleküle weisen verschiedene elektronische Zustände auf. Jeder elektronische Zustand beinhaltet verschiedene Vibrationsniveaus, diese beinhalten ihrerseits einzelne rotatorische Energiezustände. Somit ist der Energieabstand zwischen zwei benachbarten elektronischen Niveaus erheblich größer als der zwischen zwei rotatorischen Zuständen. Die möglichen Übergänge zwischen diesen Energieniveaus können schematisch in einem Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.1) dargestellt werden.^[61] Die Rotationsniveaus sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Prozesse im Detail erläutert.

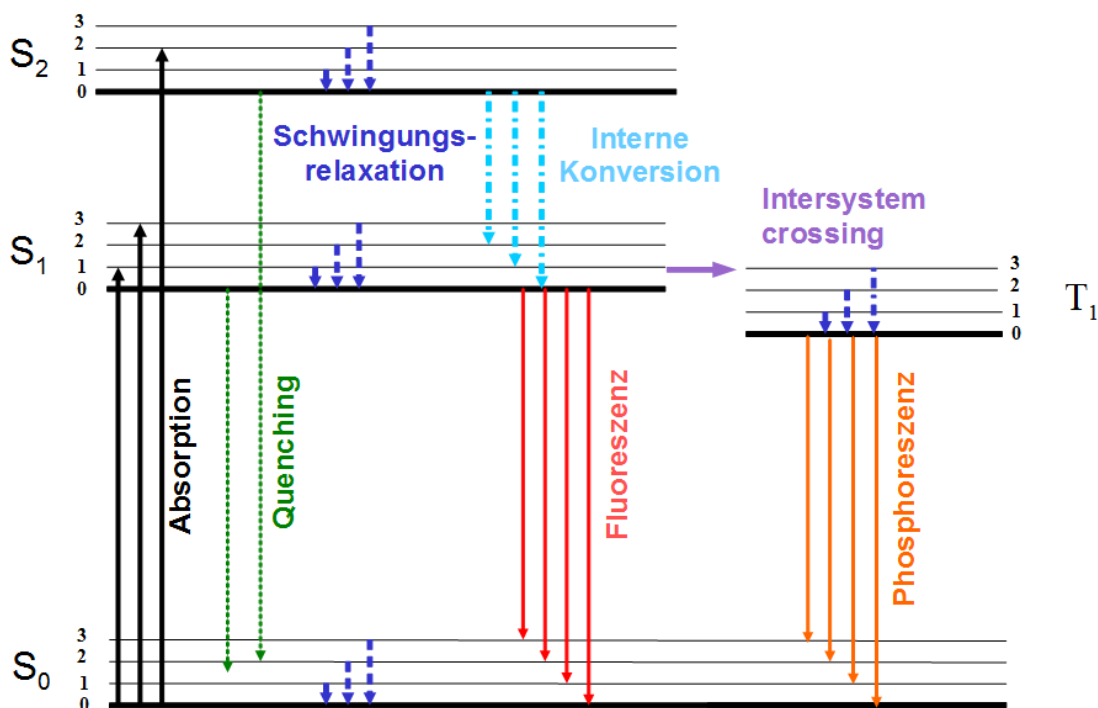


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm: Darstellung der wichtigsten Übergänge von Valenzelektronen nach Anregung mit elektromagnetischer Strahlung.

2.2 Absorption

Absorption von elektromagnetischer Strahlung tritt auf, wenn die Energie der Strahlung dem Abstand zweier Energieniveaus im betrachteten Molekül entspricht.^[62] Durch die Absorption gelangt das Molekül in einen angeregten Zustand. Im Fall von Mikrowellen wird eine Anregung innerhalb der Rotationsniveaus beobachtet, die Absorption von Infrarotstrahlung führt zur vibronischen Anregung und bei der Absorption von sichtbarem oder UV-Licht tritt eine Anregung in einen höheren elektronischen Zustand auf. Nach der elektronischen Anregung befindet sich ein Valenzelektron in einem anderen Molekülorbital als vor der Absorption, somit ist die Elektronendichteverteilung im Molekül verändert.^[63]

Da die Absorption von Licht ein sehr schneller Prozess ist (10^{-15} s), handelt es sich nach dem Franck-Condon-Prinzip um einen vertikalen Übergang. Die Änderung der Elektronendichteverteilung ist so schnell, dass die schwereren Atomkerne des Moleküls nicht unmittelbar auf diese Änderung reagieren können. Durch das veränderte Potenzial unterscheiden sich die vibronischen Energiezustände im angeregten und Grundzustand. Besonders wahrscheinlich ist ein elektronischer Übergang, bei dem die Wellenfunktion des anschließend vorliegenden Vibrationszustand der des Ausgangszustands sehr ähnlich ist. Dieses trifft in der Regel für angeregte Vibrationszustände im elektronisch angeregten Zustand zu, so dass bei der Absorption von sichtbarem oder UV-Licht neben der elektronischen auch eine vibronische Anregung zu beobachten ist.^[64]

Absorptionsspektren von Fluorophoren in Lösung unterscheiden sich von denen, die in der Gasphase gemessen oder berechnet wurden. Dieses ist auf die Interaktion des Farbstoffs mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Weist das Molekül im Grundzustand ein Dipolmoment auf, so wird die energetische Lage dieser Zustände durch die Lösungsumgebung stabilisiert und die Absorption wird rotverschoben zu der in der Gasphase beobachtet.^[65] Weiterhin kann die Interaktion zwischen Farbstoff und Lösungsmittel dazu führen, dass die Vibrationsniveaus im angeregten Zustand so eng beieinander liegen, dass in den Absorptionsspektren keine Auflösung dieser Banden mehr möglich ist und lediglich ein breites Absorptionsspektrum beobachtet wird.

Die Absorption A kann genutzt werden, um die unbekannte Konzentration c einer Substanz über das Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 2.2) zu bestimmen.^[66]

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

I_0, I : Lichtintensität vor und nach Probendurchtritt

ϵ : probenspezifischer Extinktionskoeffizient

d : Schichtdicke

2.3 Relaxationsprozesse

Wie bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben, befinden sich Moleküle nach der Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht in einem elektronisch und vibronisch angeregten Zustand. Direkt im Anschluss an die Anregung finden verschiedene Relaxationsprozesse statt. Der schnellste Prozess (10^{-12} s) ist die Schwingungsrelaxation (*internal conversion*), bei der die Moleküle über Vibration und Rotation Energie abgeben und in den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes (S_1) gelangen.^[14]

Neben der Relaxation innerhalb des ersten elektronisch angeregten Zustands, können auch Relaxationen in den elektronischen Grundzustand S_0 stattfinden. Der Übergang von S_1 nach S_0 kann unter Lichtaussendung als Fluoreszenz (s.u.) oder strahlungslos durch das sogenannte Quenching erfolgen. Beim dynamischen Quenching finden Stöße mit anderen Molekülen in der Umgebung des Fluorophors statt, hierbei wird die Energie des angeregten Fluorophors auf das Lösungsmittel oder auf Quenchemoleküle übertragen.

Weiterhin ist ein Übergang vom Singlett S_1 -Zustand in einen Triplett-Zustand T_1 möglich, das sogenannte *intersystem crossing*, wenn diese beiden Zustände überlappende Vibrationsniveaus aufweisen. Dieser Übergang ist spinverboten, genau wie der anschließende Übergang von T_1 nach S_0 unter Aussendung von Phosphoreszenzlicht. Durch die spinverbotenen Übergänge ist die Lebenszeit des Triplettzustandes bei der Phosphoreszenz mit 10^{-5} - 10^1 s deutlich größer als bei den anderen Relaxationsprozessen, auch diese Lebenszeit ist durch Quenchingprozesse limitiert.^[67]

2.4 Fluoreszenz

Bei der Fluoreszenz handelt es sich um einen spinerlaubten vertikalen Übergang vom S_1 in den S_0 -Zustand unter Aussendung von Strahlung. Typische Fluoreszenzlebenszeiten liegen zwischen 10^{-9} – 10^{-6} s. Wie bereits für die Anregung diskutiert, werden auch bei diesem Übergang angeregte Vibrationsniveaus in S_0 besetzt, durch schnelle Schwingungsrelaxation gelangen die Moleküle in den vibronischen Grundzustand.

Ähneln sich die Wellenfunktionen der Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes und des angeregten Zustandes, so weisen Absorptions- und Emissionsspektren eine Spiegelsymmetrie auf. Beispielhaft ist dieses Verhalten für die Absorption und Emission von Perylen in Cyclohexan in Abbildung 2.2 gezeigt.

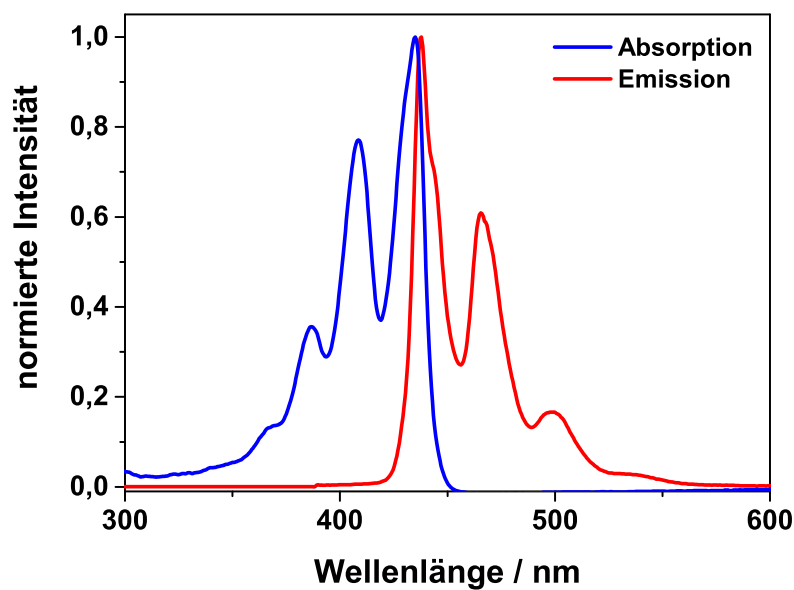


Abbildung 2.2: Spiegelsymmetrie von Absorption und Emission am Beispiel von Perylen.

2.4.1 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute ϕ eines Farbstoffs ist eine wichtige Kenngröße der Fluoreszenz und beschreibt das Verhältnis der Anzahl von emittierten zu absorbierten Lichtquanten. Sie wird maßgeblich durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse wie Quenching, *in-*

tersystem crossing und chemische Reaktionen im angeregten Zustand beeinflusst, die Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz darstellen (Gleichung 2.3).

$$\phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_q + k_i} = \frac{N_e}{N_a} \quad (2.3)$$

- Γ : Emissionrate
- k_q : Quenchingrate
- k_i : Rate der Photoreaktionen
- $N_{e;a}$: Anzahl emittierter bzw. absorbiertes Photonen

Zur Bestimmung der Quantenausbeute gibt es zwei verschiedene Methoden: Die Bestimmung relativ zu einem Referenzfarbstoff und die absolute Bestimmung des Verhältnisses von emittierten zu absorbierten Photonen.

Relative Quantenausbeuten ϕ_X werden hauptsächlich für Farbstoffe in Lösung bestimmt, da diese Methode hier zuverlässige Ergebnisse liefert und keinen großen experimentellen Aufwand erfordert. Für die Bestimmung werden die Absorptions- und Emissionsspektren der zu untersuchenden Probe (X) und eines Referenzfarbstoffs (R) mit bekannter Quantenausbeute ϕ_R benötigt. Als Referenzstandard sollte ein Farbstoff gewählt werden, dessen Spektrum in Form und spektraler Position dem Spektrum der zu untersuchenden Substanz ähnlich ist.^[68] Weiterhin sind eine gute Löslichkeit, Stabilität gegenüber Sauerstoff, eine geringe Überlagerung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum und eine gut bekannte Quantenausbeute der Referenz wichtige Auswahlparameter.^[69] Werden alle diese Voraussetzungen erfüllt, so kann die Quantenausbeute nach Gleichung 2.4 berechnet werden.^[70]

$$\phi_X = \phi_R \cdot \frac{D_X \cdot n_X^2}{D_R \cdot n_R^2} \cdot \frac{A_R \cdot I_R}{A_X \cdot I_X} \quad (2.4)$$

- ϕ : Quantenausbeute
- D : Fluoreszenzintensität
- n : Brechungsindex
- A : Absorption
- I : Intensität des Anregungslichtes

Die Brechungsindizes müssen bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel berücksichtigt werden, da diese einen Einfluss darauf haben, wie hoch die Fluoreszenzintensität ist, die vom Detektor erfasst wird.^[71] Werden die Intensitätsunterschiede des Anregungs-

lichtes bei verschiedenen Wellenlängen bereits durch eine Kalibration der gemessenen Spektren berücksichtigt, so müssen sie in die Berechnung der Quantenausbeute nicht mehr einbezogen werden.

Für viele Proben ist eine Bestimmung der relativen Quantenausbeute nicht möglich. Dieses gilt zum Beispiel für stark streuende Proben, Festkörperschichten oder Kristalle. Eine zuverlässige Bestimmung der Absorption ist hier nicht realisierbar, Feststoffe zeigen in der Regel eine Anisotropie der Fluoreszenz (vgl. Abschnitt 2.4.3), außerdem sind keine geeigneten Referenzfarbstoffe zugänglich. In diesem Fall sollte die Quantenausbeute absolut bestimmt werden, eine Möglichkeit bietet die Nutzung einer Ulbrichtkugel.^[72, 73] Hierbei handelt es sich um eine Hohlkugel, innen mit einer hochreflektiven Schicht überzogen, in deren Mitte die Probe eingebracht werden kann. Diese Kugel kann anstelle der konventionellen Probeneinheit in ein Fluoreszenzspektrometer integriert werden. In der Kugel wird sowohl das Anregungs- als auch das Emissionslicht mehrfach reflektiert, bevor es auf den Detektor gelangt. Somit gehen Polarisierungseffekte (vgl. Abschnitte 2.4.3 und 2.4.7), die ansonsten bei der Emission von Festkörpern berücksichtigt werden müssten, verloren. Das aus der Kugel ausgekoppelte und detektierte Licht liefert ein gemitteltetes Emissionsspektrum.

Für die Bestimmung einer absoluten Quantenausbeute sind drei verschiedene Messungen mit der Ulbrichtkugel notwendig (Abbildung 2.6):

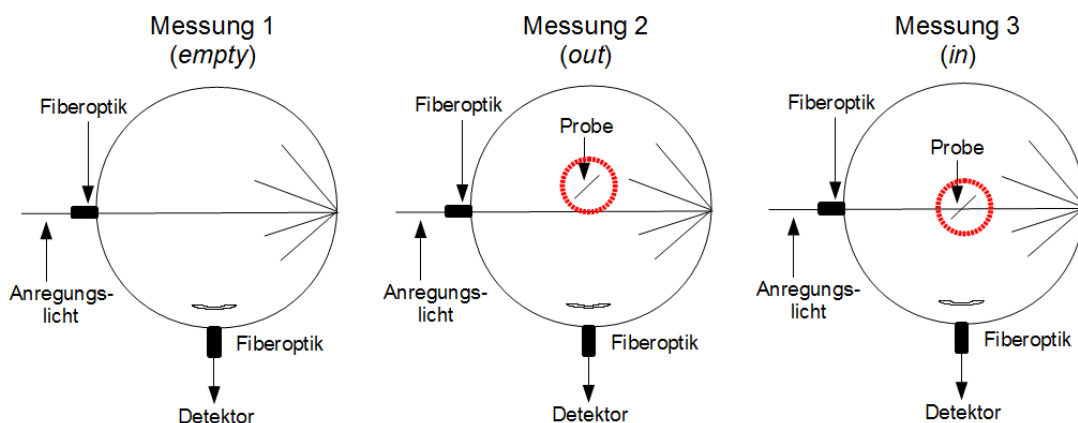


Abbildung 2.3: Verschiedene Anordnungen der Probe in der Ulbrichtkugel bei den Messungen zur Bestimmung der Quantenausbeute.

Mit Hilfe der ersten Messung wird die Anzahl der Anregungsphotonen bestimmt. Die zweite Messung dient dazu, die Emission durch sekundäre Anregung, nach vorheriger Reflexion an der Kugelwand, zu messen. Mit der dritten Messung wird sowohl primäre als auch sekundäre Emission detektiert. Aus der Differenz der Signale für das Anregungslicht in den Messungen 2 und 3 kann der Anteil des Lichtes berechnet werden, der von der Probe absorbiert wird.

Die absolute Quantenausbeute ϕ kann wie folgt bestimmt werden:^[74]

$$\phi = \frac{E_{in}(\lambda) - (1 - \alpha) \cdot E_{out}(\lambda)}{X_{empty}(\lambda) \cdot \alpha} \quad (2.5)$$

und

$$\alpha = \frac{X_{out}(\lambda) - X_{in}(\lambda)}{X_{out}(\lambda)} \quad (2.6)$$

E : integrale Fluoreszenzintensität

α : Absorption

X : integrale Anregungsintensität

2.4.2 Fluoreszenzlebenszeiten

Neben der Quantenausbeute stellt auch die Fluoreszenzlebenszeit τ einen wesentlichen Parameter in der Charakterisierung von Fluorophoren dar. Sie beschreibt die mittlere Verweilzeit eines Fluorophors im angeregten Zustand und ist gegeben durch:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_q + k_i} \quad (2.7)$$

τ : Fluoreszenzlebenszeit

Γ : Emissionsrate

k_q : Quenchingrate

k_i : Rate der Photoreaktionen

Für den theoretischen Fall, dass keine weiteren Relaxationsprozesse neben der Fluoreszenz auftreten, wird die natürliche Lebenszeit τ_0 des Fluorophors erhalten, welche durch den Kehrwert der Emissionsrate beschrieben werden kann. Durch die Kombination dieser Gleichung mit den Gleichungen 2.3 und 2.7 wird ein Ausdruck erhalten, der den

Zusammenhang zwischen der natürlichen Lebenszeit, der gemessenen Lebenszeit und der Quantenausbeute eines Fluorophors wieder gibt:

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma} \quad \text{und} \quad \tau_0 = \frac{\tau}{\phi} \quad (2.8)$$

Die Fluoreszenzlebenszeit einer Substanz kann über das Abklingen der Fluoreszenzintensität nach der Anregung mit einem sehr kurzen Lichtpuls in dynamischen Fluoreszenzmessungen bestimmt werden. Je nach Art des Fluorophors und seiner Umgebung kann das Abklingen der Intensität monoexponentiell, biexponentiell oder multiexponentiell verlaufen.

Ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität wird beobachtet, wenn die Emission aus einem angeregten Zustand erfolgt und keine Reaktionen des angeregten Fluorophors beobachtet werden. Die mathematische Beschreibung ist in Gleichung 2.9 dargestellt. Gleichung 2.10 zeigt den Ausdruck für ein multiexponentielles Abklingen. Dieses tritt zum Beispiel auf, wenn Fluoreszenz aus verschiedenen angeregten Zuständen beobachtet wird, wenn es spezifische Lösungsmittel-Fluorophor-Wechselwirkungen gibt oder wenn Photoreaktionen im angeregten Zustand auftreten.

$$F(t) = F_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.9)$$

$$F(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} = F_0 \cdot \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.10)$$

mit

$$\sum_i a_i = 1 \quad (2.11)$$

- $F(t)$: Fluoreszenzintensität
- F_0 : Fluoreszenzintensität bei $t=0$
- t : Zeit
- τ_i : Lebenszeit
- α_i : Amplitude zu τ_i
- a_i : normierte Amplitude

Der Vergleich von Fluoreszenzlebenszeiten einer Substanz in unterschiedlichen Umgebungen oder der Lebenszeiten von strukturell ähnlichen aber nicht identischen Fluorophoren kann Hinweise darauf liefern, wie sich diese Veränderungen auf die Stabilität des angeregten Zustandes auswirken. Da nur für ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität ein eindeutiger Vergleich der Lebenszeiten möglich ist, wird an

dieser Stelle die intensitätsgemittelte Lebenszeit $\bar{\tau}$ eingeführt (Gleichung 2.12). Sie wird verwendet um auch die Lebenszeiten von multiexponentiellen Prozessen vergleichen zu können.

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_i \alpha_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i \alpha_i \cdot \tau_i} \quad (2.12)$$

$\bar{\tau}$: intensitätsgemittelte Lebenszeit

τ_i : Lebenszeiten

α_i : Amplituden

Strickler-Berg-Gleichung

Neben der Möglichkeit, die Lebenszeit und die Quantenausbeute eines Farbstoffes zu messen und daraus die natürliche Lebenszeit zu bestimmen, besteht die Möglichkeit, mit Hilfe der Strickler-Berg-Gleichung (Gleichung 2.13) die Emissionsrate und hieraus die natürliche Lebenszeit abzuschätzen.^[75] Hierfür werden die Absorptions- und Emissionsspektren des Fluorophors genutzt. Neben der integralen Fluoreszenzintensität des Emissionsspektrums in Wellenzahlen wird auch das Extinktionsspektrum des Fluorophors in Wellenzahlen und der Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels für die Berechnung benötigt.

Die Gleichung ist jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen^[76] anwendbar: Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande muss streng erlaubt sein, weiterhin muss diese Absorptionsbande gut von Banden in höhere elektronische Zustände separiert sein. Im angeregten Zustand dürfen keine signifikanten geometrischen Änderungen im Fluorophor stattfinden und es dürfen keine spezifischen Lösungsmittel-Fluorophor-Wechselwirkungen auftreten.

$$\frac{1}{\tau_0} = A_{u \rightarrow l} = 8\pi c_0 n^2 \cdot \frac{\int I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) \cdot \nu^3 d\nu} \cdot \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (2.13)$$

τ_0 : natürliche Lebenszeit

$A_{u \rightarrow l}$: Einstein Koeffizient für spontane Emission

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

n : Brechungsindex

$\int I(\nu) d\nu$: integrales Fluoreszenzspektrum in Wellenzahlen

$\varepsilon(\nu)$: Extinktionsspektrum in Wellenzahlen

2.4.3 Fluoreszenzanisotropie

Fluoreszenzanisotropie kann beobachtet werden, wenn Fluorophore mit polarisiertem Licht angeregt werden. Als polarisiertes Licht wird elektromagnetische Strahlung bezeichnet, deren elektrischer Feldvektor eine definierte räumliche Ausrichtung aufweist. Bei einer solchen Anregung werden bevorzugt die Fluorophore angeregt, deren Dipolmoment parallel zum Feldvektor des Lichtes ausgerichtet ist. Bleibt die Anordnung der Fluorophore bis zur Emission bestehen, so weist auch das Fluoreszenzlicht eine Polarisation auf. Die Bestimmung der Fluoreszenzanisotropie kann Informationen über die Rotation und damit die Größe eines Fluorophors und die Viskosität seiner Umgebung liefern.

In wenig viskosen Fluorophorlösungen spielt die Anisotropie keine Rolle, da die Rotation der Fluorophore schneller ist, als die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Dipolmomente der angeregten Fluorophore zum Zeitpunkt der Emission wieder statistisch verteilt vorliegen. In Lösungsmitteln hoher Viskosität oder in Festkörpern können Moleküle ihre Orientierung im angeregten Zustand nicht schnell genug oder gar nicht ändern. Somit weisen auch die emittierenden Fluorophore eine bevorzugte Ausrichtung der Dipolmomente und die detektierte Emission eine Polarisation auf. Auch für Proteine wird häufig eine polarisierte Emission beobachtet, da die Rotationsdiffusionskonstanten aufgrund der Größe der Proteine gering sind und in derselben Größenordnung liegen, wie die Lebenszeit des angeregten Zustandes.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzanisotropie r wird eine Fluorophorprobe mit polarisiertem Licht angeregt. Durch den Einsatz von Polarisationsfiltern wird in einer ersten Messung die Fluoreszenzintensität detektiert, deren Feldvektor parallel zum Anregungslicht ausgerichtet ist (I_{\parallel}). In einer zweiten Messung wird die senkrecht ausgerichtete Komponente (I_{\perp}) der Fluoreszenz detektiert. Die Fluoreszenzanisotropie r entspricht nun der Differenz von I_{\parallel} und I_{\perp} , normiert auf die Gesamtintensität der Fluoreszenz $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$.^[77]

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.14)$$

r : Anisotropie

I_{\parallel} : Fluoreszenzintensität bei paralleler Detektion

I_{\perp} : Fluoreszenzintensität bei orthogonaler Detektion

2.4.4 Reabsorption

Ein weiterer Effekt, der bei der Messung von Emissionsspektren auftreten kann, ist die Reabsorption.^[78] Hierbei handelt es sich um die Absorption von bereits emittiertem Licht durch die Probe selbst. Reabsorption wird immer dann beobachtet, wenn das Absorptions- und Emissionsspektrum einer Substanz eine signifikante Überlappung aufweisen. Reabsorption wird verstärkt für konzentrierte Fluorophorlösungen und Festkörperproben beobachtet, da die Absorption hier besonders groß ist. Aus diesem Grunde werden Emissionsmessungen, wenn möglich, mit Probenkonzentrationen durchgeführt, bei denen die Absorption einen Wert von 0,15 nicht überschreitet.

In Abbildung 2.4 ist der Effekt der Reabsorption auf die Emission von POPOP gezeigt. In den Spektren ist zu erkennen, dass die erste Vibrationsbande im Emissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum überlappt. Infolgedessen ist die Intensität der ersten Vibrationsbande bei höheren Konzentrationen deutlich geringer, da die Emission von anderen Fluorophoren in der Lösung absorbiert wird. Auch die gemessene Quantenausbeute kann durch Reabsorptionseffekte beeinflusst werden, da die integrale Fluoreszenzintensität, die aus den Spektren bestimmt wird, nicht länger proportional zu der tatsächlich emittierten Lichtmenge ist.

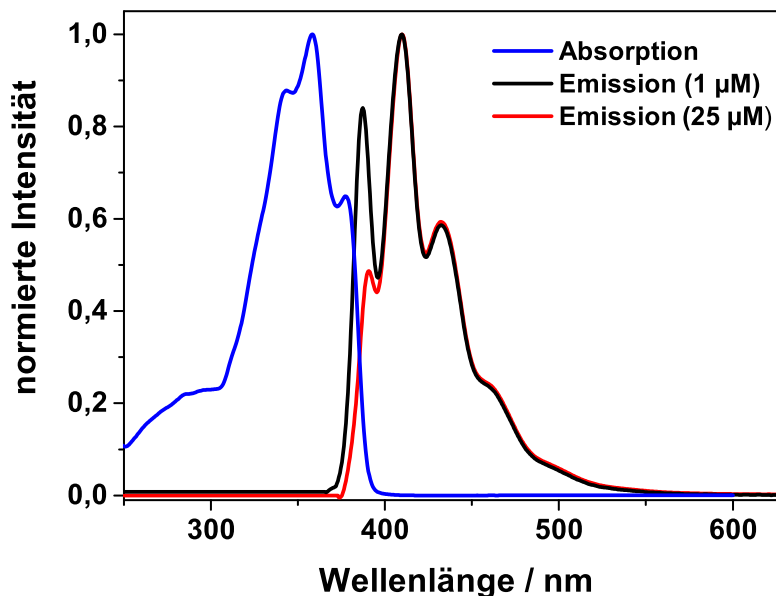


Abbildung 2.4: Absorptions- und Emissionsspektren von POPOP zur Demonstration des Einflusses der Reabsorption auf die Form des Emissionsspektrums.

2.4.5 Stokes-Verschiebung

Im Fall von großen Molekülen tritt die Emissionsbande immer bei größeren Wellenlängen auf als die Absorptionsbande. Demzufolge ist die Fluoreszenzstrahlung energieärmer als die absorbierte Strahlung. Diese Verschiebung der Emission zu größeren Wellenlängen wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

Zu der Stokes-Verschiebung können verschiedene Prozesse beitragen: Hierbei ist zum Einen die bereits oben erwähnte *internal conversion* von angeregten Vibrationsniveaus in den jeweiligen Grundzustand zu nennen. Dabei gibt das Molekül sowohl im Bereich des angeregten als auch des Grundzustandes Energie durch Vibration und Rotation ab, die Energiedifferenz zwischen den resultierenden Zuständen ist damit kleiner als bei der Absorption. Weiterhin können Wechselwirkungen mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen, Konformationsänderungen und Reaktionen im angeregten Zustand sowie Komplexbildungen zu der Rotverschiebung beitragen.^[79] Im Folgenden wird die Wechselwirkung eines Fluoreszenzfarbstoffs mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen diskutiert, die von der Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ zwischen angeregtem und Grundzustand abhängt.^[80]

Die elektronische Anregung eines Fluorophors ändert die Elektronendichteverteilung im Molekül und somit auch das Dipolmoment. In der Regel ist das Dipolmoment des Fluorophors im angeregten Zustand größer als im Grundzustand. Die Änderung in der Elektronendichteverteilung verläuft so schnell, dass die umgebenden Lösungsmittelmoleküle ihre Orientierung nicht sofort ändern können. Innerhalb der Lebenszeit des angeregten Zustandes richten sich die Lösungsmittelmoleküle entsprechend des neu entstandenen Dipolmoments aus und stabilisieren damit den angeregten Zustand des Fluorophors. Auch die Aussendung von Fluoreszenzstrahlung ist ein vertikaler Übergang, der so schnell abläuft, dass sich die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle nicht instantan mit ändern kann. Da die Fluorophorumgebung nach der Emission somit noch der des angeregten Zustandes entspricht, ist der Grundzustand nun weniger gut stabilisiert als vor der Absorption und liegt energetisch höher. Die Energiedifferenz von S_0 und S_1 zum Zeitpunkt der Fluoreszenz ist also kleiner als bei der Absorption und die beobachtete Emission somit rotverschoben. Dieser Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenz wird als Solvenzrelaxation bezeichnet und ist in Abbildung 2.5 schematisch gezeigt.

Die Stärke der Stokes-Verschiebung durch die Solvenzrelaxation hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab. Je polarer ein Lösungsmittel ist, desto stärker wird der polare angeregte Zustand des Fluorophors stabilisiert und die beobachtete Rotver-

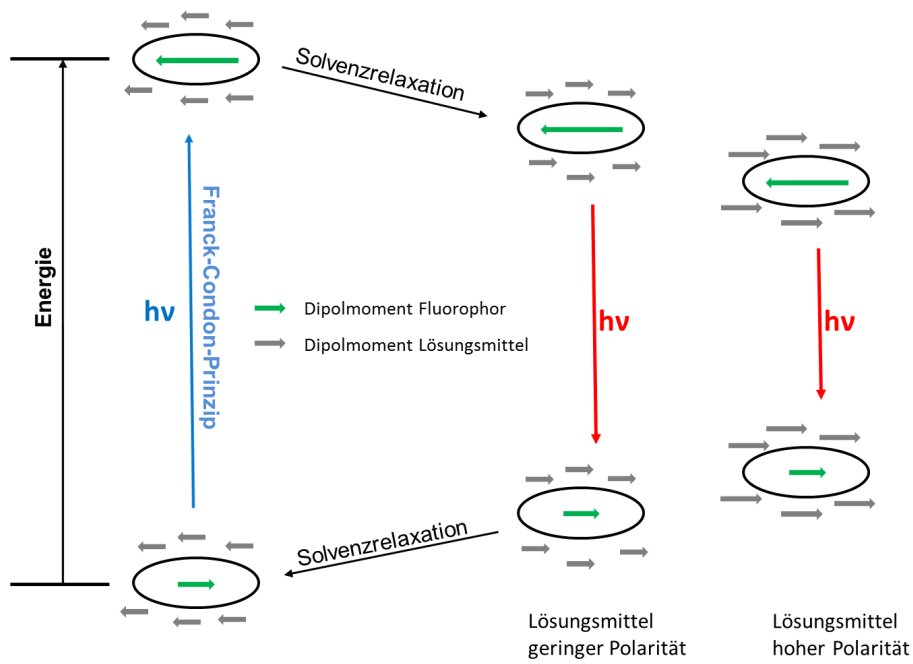


Abbildung 2.5: Lösungsmittelbeitrag zur Stokes-Verschiebung.

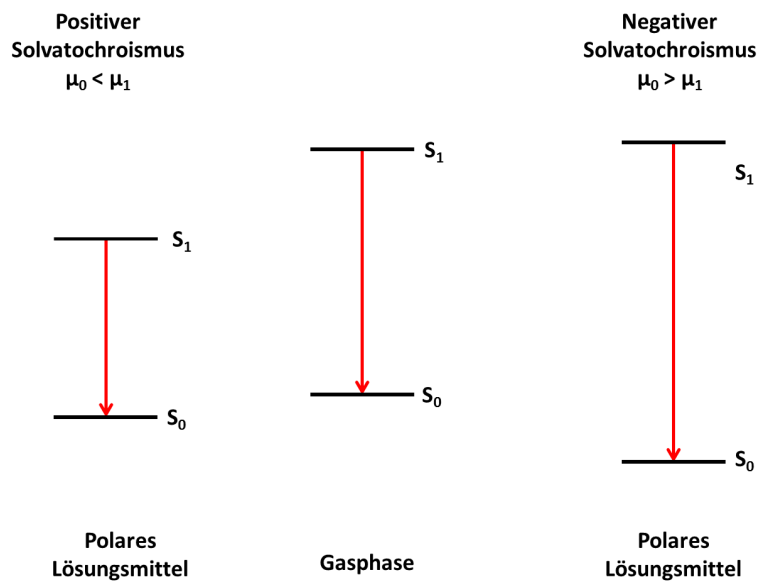


Abbildung 2.6: Einfluss der Lösungsmittelpolarität bei positivem (links) und negativem Solvatochromismus (rechts).

schiebung ist stärker ausgeprägt. Neben dem üblicherweise beobachteten und oben beschriebenen positiven Solvatochromismus kann in Folge der Solvenzrelaxation auch ein negativer Solvatochromismus beobachtet werden.^[81] Dieser tritt auf, wenn das Dipolmoment μ_G des Grundzustandes größer ist als das Dipolmoment μ_E des angeregten Zustandes. In diesem Fall wird eine Blauverschiebung der Fluoreszenzbande mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachtet. Die schematische Darstellung der Stabilisierung der Energiezustände beim positiven und negativen Solvatochromismus ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

Abschätzung der Dipolmomentsänderung im Fluorophor

Die Variationen der Stokes-Verschiebungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität können genutzt werden, um die Veränderung des Fluorophordipolmoments beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand abzuschätzen. Für die Berechnungen wird das verwendete Lösungsmittel als Kontinuum homogener Ladungsverteilung betrachtet^[11] und der Fluorophor als sphärischer Dipol.^[82] Die Größe des Fluorophors geht über den Onsager-Radius in die Berechnung ein und wird aus den Röntgenstrukturdaten der jeweiligen Verbindung abgeschätzt.

Aus der Differenz der Maxima von Anregungs- und Emissionsspektrum werden zunächst die Stokes-Verschiebungen in den verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt. Diese werden entsprechend der Lippert-Mataga-Gleichung (2.15) gegen die Orientierungspolarisation des jeweiligen Lösungsmittel aufgetragen, die Geradensteigung einer linearen Anpassung liefert die Änderung des Dipolmoments (Übergangsdipolmoment) bei einem elektronischen Übergang.^[80]

$$\nu_A - \nu_F = \Delta f \cdot \frac{2(\mu_E - \mu_G)^2}{h \cdot c \cdot a^3} + const \quad \text{und} \quad \Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2 \cdot \epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2 \cdot n^2 + 1} \quad (2.15)$$

$\nu_A - \nu_F$:	Stokes-Verschiebung
Δf :	Orientierungspolarisation des Lösungsmittel
a :	Onsager-Radius
μ_G :	Dipolmoment des Grundzustandes
μ_E :	Dipolmoment des angeregten Zustand
n :	Brechungsindex
ϵ :	Dielektrizitätskonstante Lösungsmittel

2.4.6 Einfluss weiterer Umgebungsparameter auf die Fluoreszenz

Neben der bereits diskutierten Änderung der Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln können auch andere Größen wie der pH-Wert einer Lösung, die Konzentration, die Viskosität oder auch die Temperatur der Probe einen Einfluss auf die beobachtete Emission haben.

Durch eine Veränderung des pH-Wertes kann ein Farbstoff z.B. in seiner protonierten oder deprotonierten Form vorliegen, diese beiden Formen haben oft unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften.^[83] Somit können pH-sensitive Fluoreszenzfarbstoffe als Sonden für die Bestimmung von pH-Werten eingesetzt werden.^[84,85]

Unterschiedliche Konzentrationen von Farbstofflösungen können ebenfalls zu einer Änderung des Emissionsverhalten führen. So können sich in Lösungen höherer Konzentrationen im Grundzustand oder nach der Anregung Aggregate bilden. Bilden sich diese Aggregate bereits im Grundzustand, so unterscheiden sich sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum von denen des Monomers.^[86] Die Aggregation kann auch im angeregten Zustand stattfinden, hierbei werden in der Regel angeregte Dimere, die sogenannten Excimere, gebildet. Die Fluoreszenz dieser kurzlebigen Excimere unterscheidet sich signifikant von der Emission der Monomere.^[87] Bei sehr geringen Abständen der Moleküle in einer Lösung kann es außerdem zu einem Energietransfer zwischen einzelnen Fluorophoren kommen. Dieses Phänomen wurde von Förster und Perrin beschrieben, für Fluorescein in einer 1 %igen NaOH-Lösung beträgt der kritische Abstand zweier Moleküle für den Energietransfer 50 Å.^[88]

Mit temperaturabhängigen Fluoreszenzmessungen lassen sich verschiedene Phänomene untersuchen. Bei geringen Temperaturen erhöht sich die Viskosität der Lösungsmittel und die Solvenzrelaxation ist vor der Emission nicht vollständig abgeschlossen. Daher ist die Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu der bei Raumtemperatur blauverschoben.^[89,90] Fluoreszenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen erlauben somit Rückschlüsse auf den Beitrag der Solvenzrelaxation zur Stokes-Verschiebung. Auch spezifische Fluorophor-Lösungsmittel-Wechselwirkungen, wie das π -stacking von aromatischen Lösungsmitteln^[91] oder die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ändern sich mit der Temperatur, so dass ihr Einfluss auf die Emissionsspektren ebenfalls mit temperaturabhängigen Messungen nachgewiesen werden kann. Auch andere Prozesse werden von der Temperatur beeinflusst. Hierzu zählen Konformationsänderungen im Fluorophor, Photoreaktionen im angeregten Zustand und das Quenching. Da bei tiefen Temperaturen weniger Stöße mit dem Lösungsmittel stattfinden, die zu einem Quenching der Fluoreszenz führen können, wird bei tiefen Temperaturen häufig eine höhere Quantenausbeute beobachtet als bei Raumtemperatur.^[92]

Gleichermaßen wird das statische Quenching, bei dem sich nicht fluoreszierende Komplexe zwischen dem Fluorophor und einem Quencher-molekül bilden, von der Temperatur beeinflusst.^[93]

2.4.7 Fluoreszenz von Feststoffen

Bei der Messung von Festkörperfluoreszenzen müssen verschiedene Faktoren und Prozesse berücksichtigt werden, die in Lösung nicht auftreten oder keine Rolle spielen. Dieses hat sowohl Auswirkungen auf das beobachtete Emissionsverhalten als auch auf die zu verwendenden Messtechniken.

Zunächst gibt es verschiedene feste Zustände, in denen ein Fluorophor untersucht werden kann. Während in Kristallen eine hohe Ordnung der Fluorophore vorliegt, können die Farbstoffe in dünnen Schichten, in einer Polymermatrix oder in Suspensionen sowohl kristallin als auch amorph vorliegen. Da die Orientierungen der einzelnen Farbstoffmoleküle und die Wechselwirkungen dieser Moleküle untereinander in Kristallen eine andere ist als in amorphen Proben, kann schon die Art des festen Zustandes die Emissionseigenschaften beeinflussen.^[94,95]

In allen diesen Fällen tritt eine hohe Streuung des Anregungslichtes an der Oberfläche der Probe auf, was die Bestimmung der Absorption der Substanzen erheblich erschwert und eine Bestimmung von relativen Quantenausbeuten unmöglich macht. Außerdem zeigen Feststoffe in der Regel eine Anisotropie in der Fluoreszenz, da Fluorophore mit einem Dipolmoment parallel zum Anregungslicht bevorzugt angeregt werden und sie ihre Orientierung im angeregten Zustand nicht ändern können.^[96] Dieses führt dazu, dass die Messergebnisse von der Anordnung der Probe zum Detektor abhängen,^[72] bei verschiedenen Detektionswinkeln werden zum Teil unterschiedliche Spektren erhalten. Die Winkelabhängigkeit kann durch die Nutzung einer Ulbrichtkugel kompensiert werden, da hierbei die Fluoreszenz räumlich integriert wird und somit keine Richtungseffekte mehr in den detektierten Spektren vorliegen.^[97] Außerdem ermöglicht die Nutzung der Ulbrichtkugel, wie bereits im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, die Bestimmung von absoluten Quantenausbeuten auch für Feststoffe.^[98]

Neben den Unterschieden in den zu verwendenden Messtechniken sind auch die Wechselwirkungen des Fluorophors mit seiner Umgebung deutlich anders als in Lösung.^[99] Im Gegensatz zu der Wechselwirkung eines gelösten Fluorophors mit den Lösungsmittelmolekülen in seiner Umgebung werden für Festkörperproben vermehrt Fluorophor-Fluorophor-Wechselwirkungen beobachtet.^[100] Die Bildung von Aggregaten aus einzelnen Farbstoffmolekülen kann die Emission genauso beeinflussen wie die Kopplung von

elektronischer Energie und Gittervibrationen in Kristallen.^[95, 101] Auch die Reabsorption von Emissionslicht wird bei der Messung von Fluoreszenzspektren von Festkörpern aufgrund der hohen optischen Dichte dieser Proben verstärkt beobachtet.

3 Donor-Akzeptor- Fluoreszenzfarbstoffe

In dieser Arbeit werden die spektroskopischen Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Farbstoffen und der einzelnen Bausteine solcher Farbstoffe untersucht. Als Donor-Akzeptor-Farbstoffe werden Substanzen bezeichnet, die eine elektronenreiche (Donor) und eine elektronenarme Einheit (Akzeptor) beinhalten. Bei einer optischen Anregung kann Elektronendichte vom Donor auf den Akzeptor übertragen werden.

Es wird zwischen zwei verschiedenen Arten von Donor-Akzeptor Fluoreszenzsystemen unterschieden, den intermolekularen und den intramolekularen Systemen. Bei intermolekularen Donor-Akzeptor-Verbindungen findet die Ladungsübertragung zwischen zwei verschiedenen Molekülen statt, die in räumlicher Nähe zueinander vorliegen. Befinden sich Donor- und Akzeptoreinheit dagegen in einem Molekül, handelt es sich um intramolekulare Donor-Akzeptor-Verbindungen.

Aufbau und Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Farbstoffen

Da in dieser Arbeit ausschließlich die spektroskopischen Eigenschaften von intramolekularen Donor-Akzeptor-Verbindungen untersucht werden, bezieht sich die folgende Beschreibung ihres Aufbaus nur auf solche Systeme. Die Donor- und die Akzeptor-Einheit befinden sich in einem Molekül und sind meist über ein konjugiertes π -System verbrückt, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Dabei erlaubt die Verbrückung der beiden Einheiten die Verschiebung von Elektronendichte über das gesamte Molekül. Eine Voraussetzung für die Übertragung von Elektronendichte ist, dass die verschiedenen Einheiten in den Farbstoffen so zueinander orientiert sind, dass eine Überlappung der Orbitale (Konjugation) möglich ist.

Durch die Ladungsübertragung bei der Anregung von Donor-Akzeptor-Farbstoffen ändert sich das Dipolmoment zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand erheblich. Die Verbindungen besitzen somit ein großes Übergangsdipolmoment, welches in den spektroskopischen Messungen durch eine ausgeprägte Abhängigkeit des Emissions-

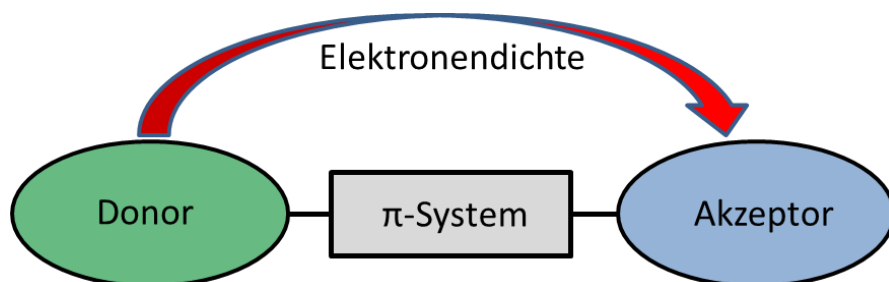


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau von Donor(D)- π -System-Akzeptor(A)-Verbindungen.

maximums von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels deutlich wird.^[38,102] In Lösungsmitteln hoher Polarität werden sehr große Stokes-Verschiebungen beobachtet. Die Absorptionen sind dagegen oft lösungsmittelunabhängig, da das Dipolmoment im Grundzustand in der Regel klein ist.

Die Übertragung von Ladungsdichte ist nur bei einer Überlappung der Orbitale der beteiligten Fluorophoreinheiten möglich. Oft ist diese erst nach einer geometrischen Änderung des Fluorophors im angeregten Zustand gegeben. Eine solche Geometrieänderung führt zu einer Veränderung der energetischen Lage des angeregten Zustandes. In den Absorptions- und Emissionsspektren der Fluorophore ist diese Änderung an einer Rotverschiebung der Emission im Vergleich zur Absorption zu erkennen. Diese tritt auch in unpolaren Lösungsmitteln auf, wodurch eine Abgrenzung zur Solvatochromie der Emission durch ein großes Übergangsdipolmoment möglich ist.

In Abbildung 3.2 ist die Strukturformel eines solchen Donor-Akzeptor-Farbstoffs gezeigt. In diesem Farbstoff dient eine Carbazoleinheit (grün unterlegt) als Elektronendonator und eine Cyanoeinheit (blau unterlegt) als Elektronenakzeptor. Die mesomere Grenzstruktur veranschaulicht die Verschiebung der Ladungsdichte innerhalb des Moleküls. Für diesen Farbstoff wird eine Emissionsbande beobachtet, deren Maximum sich von 420 nm bis 507 nm verschiebt, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, was auf ein großes Übergangsdipolmoment zurückzuführen ist.^[103]

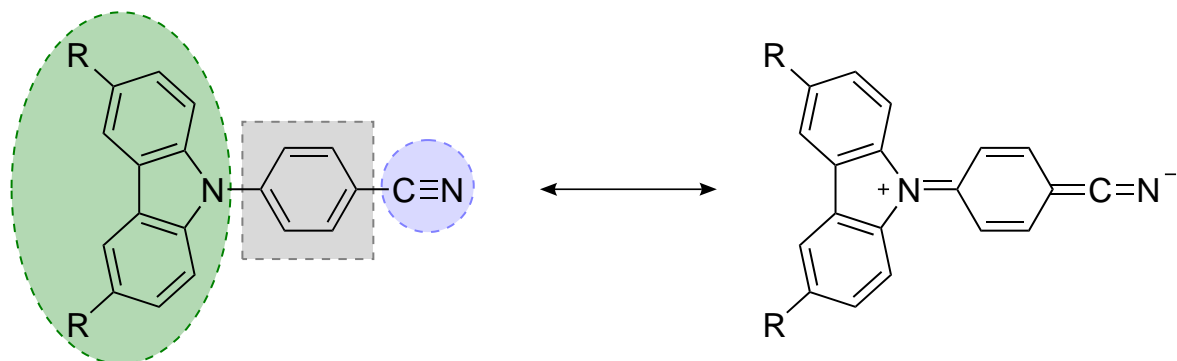


Abbildung 3.2: Der Donor-Akzeptor-Farbstoff 2-(3,6-di-tert-butylcarbazol-9-yl)-nicotinitrile.

3.1 Dreibindige Boreinheiten in Donor-Akzeptor-Farbstoffen

Eine Möglichkeit, Donor-Akzeptor-Verbindungen herzustellen, ist die Verwendung von Molekülen die dreibindiges Bor enthalten. Dreibindige Boratome besitzen ein freies p_z -Orbital, welches die Ausbildung von konjugierten Elektronensystemen über das Boratom hinweg erlauben (Abbildung 3.3). Gleichzeitig führt die freie Koordinationsstelle am Boratom zu einer hohen Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

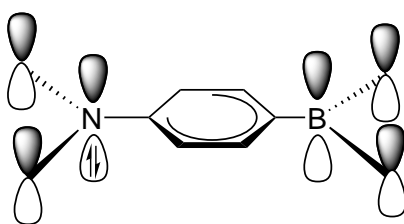


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer borhaltigen Donor-Akzeptor-Verbindung.

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Molekülgruppen mit dreibindigen Boratomen in den Donor-Akzeptor-Verbindungen eingesetzt. Die Dimesitylboryleinheit (Abbildung 3.4, links) ist eine vielfach eingesetzte Akzeptorfunktion in Fluoreszenzfarbstoffen.^[104,105] Die sterisch anspruchsvollen Dimesitylborylreste schirmen das reaktive Borzentrum gegen Nucleophile ab, so dass die Fluorophore trotz der hohen Elektrophilie des Boratoms stabil sind.



Abbildung 3.4: Links: Dimesitylboryl-Akzeptoreinheit, Rechts: Benzodiazaborolyldonoreinheit.



Abbildung 3.5: Indol und isoelektronisches Benzodiazaborol.

Die Benzodiazaborolyleinheit (rechts in Abbildung 3.4) gehört zur Klasse der Borazaaromaten. Sie ist isoelektronisch zur Indoleinheit (vgl. Abbildung 3.5). Das Benzodiazaborol wird erhalten, wenn eine C-C-Einheit des Indols durch eine B-N-Einheit ersetzt wird. Durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome und das freie p_z -Orbital des Bors ist auch im Benzodiazaborol die Ausbildung von Mehrfachbindungen möglich, die Planarität des Benzodiazaborolylringsystems spiegelt den aromatischen Charakter der Verbindung wider. Die unterschiedlichen Elektronegativitäten zwischen Stickstoff und Bor führen jedoch zu einer Polarisierung einer solchen Bindung und damit zur Schwächung der Aromatizität von Borazaaromaten in Vergleich zu klassischen Aromaten.

In der Benzodiazaborolyleinheit ist die Elektrophilie (Lewisacidität) des dreibindigen Bors durch die benachbarten Stickstoffatome stark herabgesetzt. Diese Einheit agiert deshalb, im Gegensatz zu anderen Einheiten mit dreibindigen Boratomen, in Donor-Akzeptor-Farbstoffen nicht als Elektronenakzeptor sondern als Elektronendonator.^[55,56] Eine besondere Eigenschaft von borhaltigen Donor-Akzeptor-Farbstoffen ist ihre hohe Fluoridionenaffinität. Durch die freie Koordinationsstelle am dreibindigen Boratom und die hohe Stabilität einer Bor-Fluorid-Bindung, werden Fluoridionen von diesen Sys-

temen sehr effektiv gebunden. Mit dem Ausbilden dieser Bindung steht das p_z -Orbital nicht länger für das konjugierte Elektronensystem des Donor-Akzeptor-Farbstoffs zur Verfügung und die Fluoreszenz des Farbstoffes ändert sich erheblich.^[106,107] Oft kann entweder eine vollständige Auslöschung der Fluoreszenz oder eine Verschiebung der Emissionsbande vom sichtbaren in den UV-Bereich beobachtet werden. Da die Bindungskonstanten sehr groß sind, können kleinste Fluoridmengen spektroskopisch nachgewiesen werden, borbasierte Donor-Akzeptor-Farbstoffe eignen sich demnach für den Einsatz als Fluoridsensoren.

3.2 Dicarba-closo-dodecaborane in Fluoreszenzfarbstoffen

Dicarba-closo-dodecaborane sind eine weitere, borhaltige Substanzklasse, die bei der Synthese fluoreszenter Verbindungen eingesetzt wird. Für solche Verbindungen werden oft Emissionen mit großen Stokes-Verschiebungen beobachtet. Bei Dicarba-closo-dodecaboranen handelt es sich um ikosaedrische Moleküle mit der chemischen Summenformel $C_2B_{10}H_{12}$. Von den zwölf Ecken des Ikosaeders werden somit zehn von Boratomen und zwei von Kohlenstoffatomen besetzt. An jedes der zwölf Gerüstatome ist ein Wasserstoffatom kovalent gebunden. Je nach Position der Kohlenstoffe zueinander werden die Substanzen als *ortho*-, *meta*- oder *para*-Carborane bezeichnet (Abbildung 3.6). Die Carborane werden in dieser Arbeit in den Donor-Akzeptor-Farbstoffen als Elektronenakzeptoren eingesetzt. In den Ikosaedern stehen am Boratom weniger Elektronen als Valenzen zur Verfügung, da das Boratom vier Orbitale aber nur drei Bindungselektronen besitzt. Carborane werden daher als Elektronenmangelverbindungen bezeichnet.^[108]

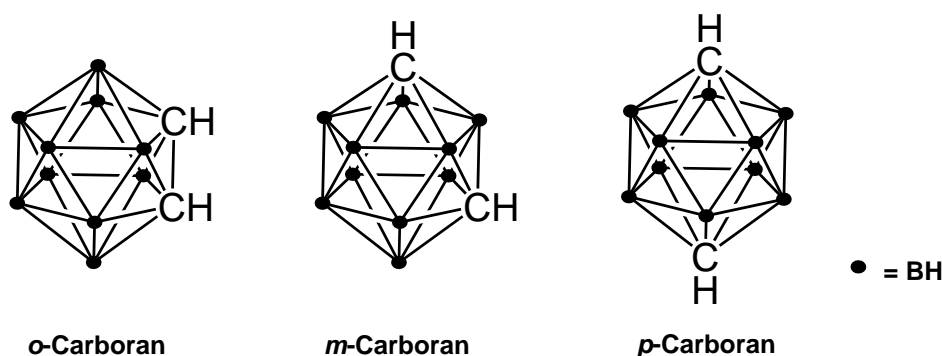


Abbildung 3.6: Strukturformeln von *ortho*-, *meta*- und *para*-Carboran.

Die Bindungssituation in den Carboranen lässt sich nicht über kovalente Zwei Zentren - Zwei Elektronen Bindungen beschreiben, sondern mit Drei Zentren - Zwei Elektronen Bindungen.^[109] Hierbei entstehen aus je einem Atomorbital der drei Zentren drei Molekülorbitale. Es wird ein bindendes, ein antibindendes und ein weiteres Molekülorbital gebildet, dieses kann schwach bindend, schwach antibindend oder nichtbindend sein. Die zwei Bindungselektronen besetzen das bindende Molekülorbital.

Die Struktur von Carboranen lässt sich, analog zu denen von Boranen, aus ihrer Summenformel über die Wadesche Regel vorhersagen.^[110] Diese Regel besagt, dass die Geometrie des Gerüsts von Boranen, Boran-Anionen und Carboranen durch das Verhältnis der Anzahl der Gerüstelektronen zur Anzahl der Gerüstatome n bestimmt ist. Neutrale $C_2B_{10}H_{12}$ -Verbindungen bilden nach der Wadeschen Regel *closo*-Geometrien und demnach einen geschlossenen Ikosaeder. Die Reduktion mit zwei Elektronen führt zur zweifach negativ geladenen *nido*- $[C_2B_{10}H_{12}]^{2-}$ -Verbindung, die eine geöffnete Struktur des Ikosaeders aufweist.^[111]

3.3 Duale Fluoreszenz von Donor-Akzeptor-Verbindungen

Ein weiteres Beispiel für einen Donor-Akzeptor-Farbstoff ist das 4,4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN), welches in Abbildung 3.7 gezeigt ist.^[112,113] Für Verbindungen mit dieser Struktur (Donor- π -System-Akzeptor) ist eine große Stokes-Verschiebung zu erwarten. In den Spektren sind allerdings zwei Emissionsbanden, eine sogenannte duale Fluoreszenz, zu beobachten.^[114,115] Neben einer lösungsmittelabhängigen Emissionsbande im Bereich von 450 nm wird eine weitere Fluoreszenz bei etwa 340 nm detektiert,

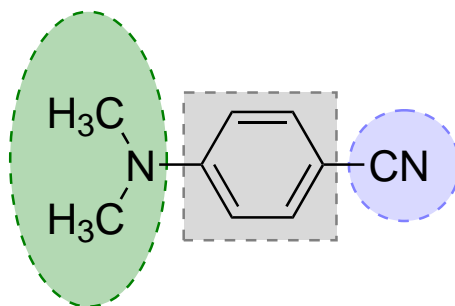


Abbildung 3.7: Strukturformel von DMABN.

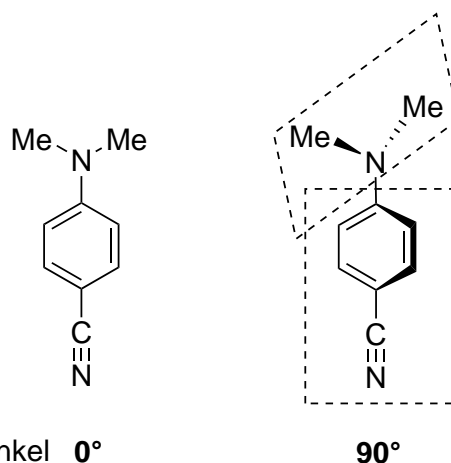


Abbildung 3.8: Grenzfälle der Geometrie von DMABN bei der UV-Emission (Interplanarwinkel 0°) und der sichtbaren Emission (Interplanarwinkel 90°).

deren Maximum nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist. Über die Ursache dieser beiden Emissionsbanden wurde in der Vergangenheit ausführlich diskutiert.^[113] Der derzeitige Konsens ist, dass die beiden Emissionen aus zwei verschiedenen angeregten Zuständen resultieren, die eine unterschiedliche Geometrie der Donoreinheit (Dimethylaminoeinheit) zur Akzeptoreinheit (Cyanogruppe) aufweisen (vgl. Abbildung 3.8).

Die kurzwellige Emission ($\lambda_{max} = 340 \text{ nm}$) wird beobachtet, wenn die Dimethylaminoeinheit coplanar (Interplanarwinkel 0°) zu der Ebene des Phenylrings vorliegt.^[116] In diesem Fall kann keine elektronische Interaktion zwischen dem Phenylring und der Dimethylaminoeinheit stattfinden. Der beobachtete Übergang wird als *local excitation* (LE) bezeichnet. Liegen die Dimethylaminoeinheit und der Phenylring dagegen verdreht vor (Interplanarwinkel 90°), so ist eine Interaktion zwischen ihnen möglich und die sichtbare Emission wird beobachtet. Bei der optischen Anregung wird hier Elektronendichte von der Dimethylaminoeinheit über das π -System auf die Cyanoeinheit übertragen und es kann eine Grenzstruktur angenommen werden, in der der Elektronendonator (NMe_2) positiv geladen ist und der Elektronenakzeptor (CN) negativ. Aufgrund der Ladungsübertragung wird dieser Zustand als *Charge-Transfer-Zustand* (CT-Zustand) bezeichnet. Der angeregte Zustand besitzt ein hohes Dipolmoment, deshalb wird für die langwellige Emission auch eine große Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels beobachtet.^[117]

Seit der Entdeckung dieser dualen Fluoreszenz wurden weitere Systeme synthetisiert, die ähnliche Eigenschaften wie das DMABN aufweisen.^[118,119]

4 Experiment

In diesem Abschnitt wird das Anregungs-Emissions-Spektrometer beschrieben, insbesondere wird hierbei auf die neu integrierten Probenhalterungen für die Fluoreszenzmessungen von Feststoffschichten und die Messungen bei tiefen Temperaturen eingegangen.

In einem weiteren Abschnitt wird das neu aufgebaute Laser- und Detektionssystem für die Messungen von Fluoreszenzabklingkurven mittels *Time-correlated single photon-counting* beschrieben.

4.1 Das Anregungs-Emissions-Spektrometer

In Abbildung 4.1 ist der allgemeine Aufbau des Anregungs-Emissions-Spektrometers gezeigt. Das Anregungslicht wird von einer 75 W Xenon-Bogenlampe (*LOT Oriel*, Modell 6263) generiert, durch den Rückreflektor hinter der Lampe wird die Lichtintensität in Richtung des Anregungsmonochromators erhöht. Mit Hilfe der Kondensorlinsen wird die Strahlung auf den Eintrittsspalt des Monochromators (*Acton Research*, SpektraPro-150) fokussiert, der die Auswahl bestimmter Anregungswellenlängen ermöglicht. Über den verstellbaren Austrittsspalt gelangt das Anregungslicht in die Probeneinheit.

Das von der Probe emittierte Licht wird im rechten Winkel detektiert. Hierzu gelangt es zunächst in eine Optik zur Korrektur des Astigmatismus im nachfolgenden Spektrographen (*Acton Research*, SpektraPro-275, Gitter 1: 150 Striche/mm, Gitter 2: 300 Striche/mm). Die spektral aufgespaltene Strahlung wird auf die sensitive Fläche einer gekühlten (-27°C) CCD-Kamera (*Princeton Instruments*, SpectrumM:250B,) mit einem back-illuminated CCD-Sensor (*Hamamatsu*) der Größe 124×252 Pixel abgebildet. Die Datenaufnahme erfolgt rechnergestützt mit dem Programm Winspec32,^[120] die externe Triggerung über das Programm AES-Control.^[121]

Durch die Aufnahme von Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen können Anregungs-Emissions-Spektren erzeugt werden. Die inkrementelle, rechnerge-

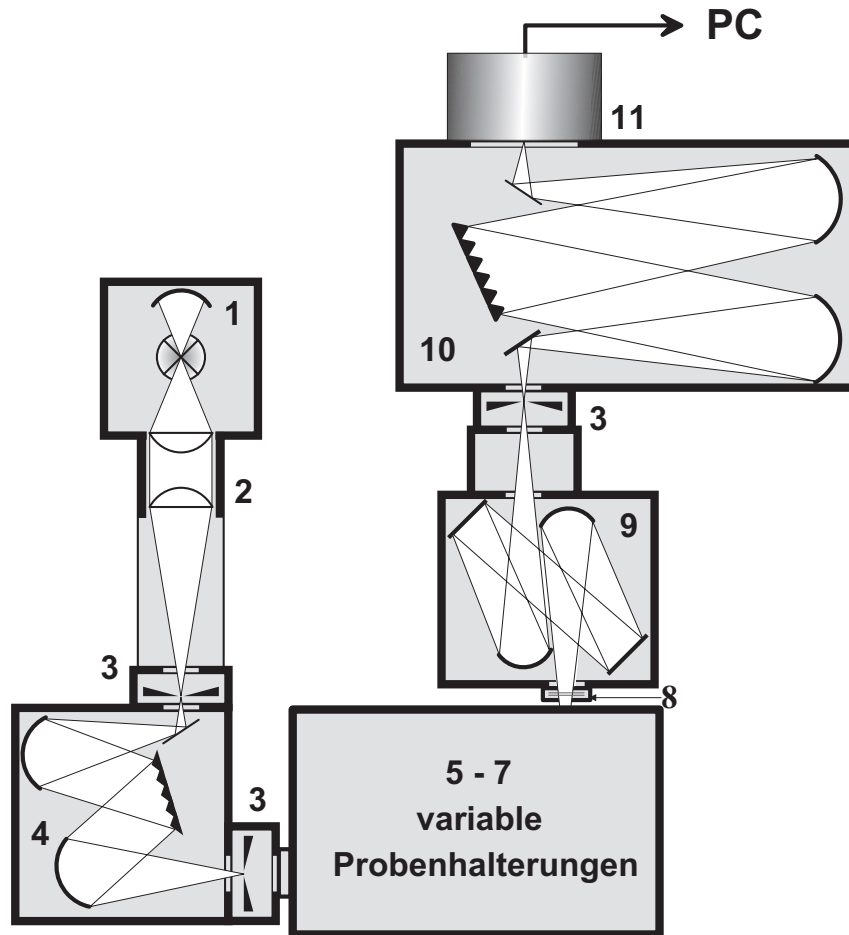


Abbildung 4.1: Anregungs-Emissions-Spektrometer: **1** Xenon-Bogenlampe mit Rückreflektor, **2** Kondensorenlinen, **3** verstellbare Spalte, **4** Anregungsmonochromator, **5 - 7** variable Probenhalterungen (vgl. Abbildung 4.2), **8** Filterhalter und Shutter, **9** Fokussieroptik, **10** Spektrograph, **11** CCD-Kamera.

stützte Änderung der Anregungswellenlänge (gesteuert mit AES-Control) liefert für verschiedene Anregungswellenlängen jeweils ein Emissionsspektrum. In diesen Spektren wird eine *Region of Interest (ROI)* bezüglich der Höhe des Sensors festgelegt, die Emissionsintensität aus diesem Bereich wird über das sogenannte *software binning* im Computer addiert. Die einzelnen Emissionsspektren werden anschließend zu einem 2D-Anregungs-Emissionsspektrum zusammengesetzt. Die X-Achse der 2D-Spektren gibt die Emissionswellenlänge wieder, die Y-Achse die Anregungswellenlänge, die Intensität wird über eine Falschfarbenskala dargestellt.^[32]

Bei dieser Prozedur geht jedoch die Ortsauflösung bezüglich der Höhe verloren. Wird diese benötigt, so können die Bilder im *Full-Chip Modus* aufgenommen werden. Hierbei wird ein höhenauflöstes Emissionsspektrum erhalten, allerdings können mit dieser

Messmethode nur Emissionsspektren bei einer einzelnen Anregungswellenlänge dargestellt werden.

4.1.1 Probenhalterungen

Mit dem Anregungs-Emissions-Spektrometer wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Fluorophore in Lösung untersucht. Eine verlässliche Charakterisierung von Feststoffproben war aufgrund der Anisotropie der Fluoreszenz dieser Proben und der großen Streuung des Anregungslichtes an der Oberfläche nicht möglich. Der Aufbau einer neuen Probenhalterung **6**, mit der eine Ulbrichtkugel in das bestehende Messsystem integriert wird, löst diese Probleme.

Der Einfluss der Umgebungspolarität auf die Emissionseigenschaften eines Fluorophors kann über Messung bei verschiedenen Temperaturen quantifiziert werden, da sich die Fluorophor-Lösungsmittel-Wechselwirkungen temperaturabhängig ändern. Für diese Untersuchungen wird die Probenhalterung **7** für die Messungen von Emissionsspektren und Fluoreszenzabklingkurven (s.u.) bei tiefen Temperaturen (293 – 77 K) neu in den bestehenden Messaufbau integriert.

Die Probenhalterungen **6** (Ulbrichtkugel) und **7** (Tieftemperaturmessungen) sind zusammen mit der konventionellen Probenhalterung **5** in Abbildung 4.2 gezeigt. In den nächsten Abschnitten werden die einzelnen Probenhalterungen detaillierter beschrieben.

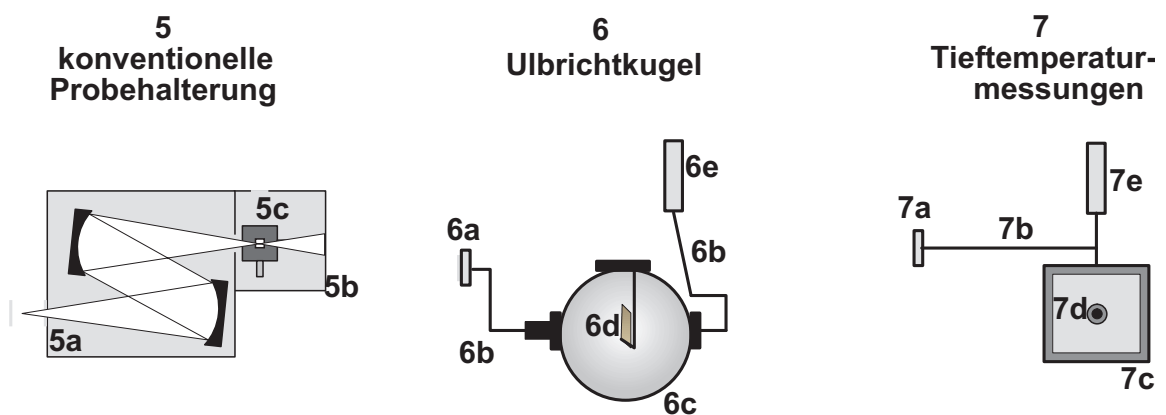


Abbildung 4.2: Probeneinheiten für Fluoreszenzmessungen: **5a** Focussieroptik, **5b** Probengehäuse, **5c** Probenhalterung, **6a/7a** Faseradapter Anregung, **6b** Faser, **6c** Ulbrichtkugel, **6d** Teflon-Probenhalter, **6e/7e** Faseradapter Emission, **7b** Y-Fiber, **7c** Styropor-Dewar, **7d** Tieftemperaturküvette.

Probenhalterung für gelöste Farbstoffe 5

Die Probeneinheit **5**, für die Messungen von gelösten Farbstoffen, beinhaltet eine Spiegeloptik (**5a**) die das Anregungslicht in die Probe fokussiert. Der Probenhalter (**5c**) ist so konstruiert, dass seine Position in alle 3 Raumrichtungen verändert werden kann. Es werden Quarzglasküvetten (Hellma, Suprasil, $10 \times 10 \text{ mm}^2$) verwendet, die so positioniert werden, dass der Lichtweg von Anregungs- und Emissionslicht durch die Probe möglichst kurz ist, damit Intensitätsverluste durch Absorption und Reabsorption minimiert werden. Der Probenhalter ist von einem Gehäuse (**5b**) umgeben, welches die Probe gegen Umgebungslicht abschirmt.

Messungen mit der Ulbrichtkugel 6

Für Festkörperproben und Messungen von absoluten Quantenausbeuten wird das Anregungs-Emissions-Spektrometer in dieser Arbeit um eine Ulbrichtkugel (**6c**) erweitert. Hierzu wird eine Quarzfiber (**6b**, *LOT Oriel*, LLB592, Länge 1 m) mittels eines Adapters (**6a**) an den Austrittsspalt des Monochromators angebracht. Das Anregungslicht wird in diese Fiber eingekoppelt und gelangt über eine Kollimationslinse ($f = 19 \text{ mm}$, $\phi = 12,7 \text{ mm}$) am Ende der Fiber in die Ulbrichtkugel. Die Kugel (*Labsphere*, AS-02296-053, $\phi = 12,5 \text{ cm}$) ist innen mit hochreflektivem Spektralton beschichtet, sie hat drei Öffnungen, den Anregungs- und den Emissionsport, sowie die Öffnung für die Probenhalterung. Die Probe wird mittels eines Probenhalters (**6d**) aus Teflon im Inneren der Kugel positioniert. Es sind verschiedene Halterungen vorhanden, für die Messungen von Feststoffschichten und gelösten Proben.

In der Kugel werden sowohl Anregungslicht, als auch das von der Probe emittierte Licht, mehrfach reflektiert, bevor es über eine weitere Fiber und einen Adapter (**6e**) in die Detektionseinheit gelangt. Aufgrund dieser Reflexionen gehen Polarisierungseffekte verloren und es werden, trotz der Anisotropie in der Fluoreszenz von Feststoffen, gemittelte Emissionsspektren erhalten. Die simultane Detektion des Anregungs- und Emissionslichtes ermöglicht außerdem eine direkte Bestimmung der absoluten Quantenausbeute, ohne dass Absorptionsspektren der Festkörper gemessen werden müssen.

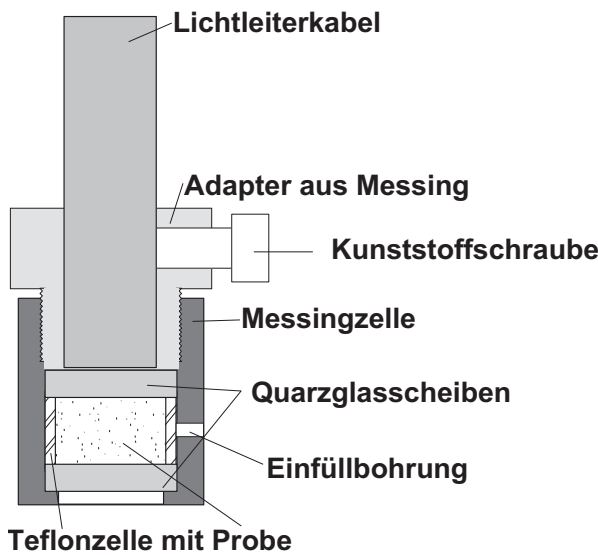


Abbildung 4.3: Schematische Zeichnung und Foto der Tieftemperaturküvette.

Messungen bei tiefen Temperaturen 7

Die Messungen der Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen, zur Quantifizierung des Lösungsmiteleinflusses auf die Emissionsspektren bei Raumtemperatur, erfordern die Verwendung einer temperierbaren Probeneinheit **7**. Diese kann sowohl in das Anregungs-Emissions-Spektrometer als auch in das, im Folgenden beschriebene, Experiment zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten integriert werden.

Bei dieser Einheit wird eine 2-armige Y-Fiber (**7b**) (*LOT-Oriel*, LLB365, Länge: 2m) verwendet. Das Anregungslicht wird in einen Arm der Y-Fiber eingekoppelt, das gemeinsame Ende dieser Fiber reicht in die Tieftemperaturküvette. Über dieses Fibe- rende wird die Probe angeregt und auch das Emissionslicht aufgenommen. Der zweite Arm der Fiber dient der Detektion des Emissionslichtes, das über den Adapter (**7e**) in das Detektionssystem eingekoppelt. Die Tieftemperaturküvette (**7d**) befindet sich in einem Styropor-Dewar (**7c**), der mit flüssigem Stickstoff oder Kältemischungen zur Temperierung der Probe befüllt werden kann. Eine schematische Zeichnung sowie ein Foto der verwendeten Tieftemperaturküvetten sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

Der Temperaturbereich, in dem die Probe untersucht werden kann, hängt von den verwendeten Kältemischungen ab. Mit Mischungen aus Isopropanol und flüssigem Stickstoff ist ein Temperaturbereich von 140 – 293 K zugänglich. Zusätzlich werden Messungen durchgeführt, bei denen nur flüssiger Stickstoff als Kühlmittel verwendet wird, in diesen Fällen liegt die Temperatur bei 77 K.

4.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Für die Bestimmung von Fluoreszenzlebenszeiten werden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen benötigt. Eine Möglichkeit die zeitliche Veränderung der Fluoreszenzintensität zu betrachten, ist die zeit-korrelierte Detektion von Einzelphotonen (*Time-correlated single photon-counting, TCSPC*). Dabei wird der Fluorophor mit sehr kurzen Lichtpulsen angeregt und die resultierenden Fluoreszenzphotonen zeitabhängig detektiert. Der Nachweis von Einzelphotonen ermöglicht im Vergleich zu anderen Methoden Messungen mit sehr geringen Lichtintensitäten. Die Intensität des Anregungslichtes kann verringert und somit Photoreaktionen in der Probe minimiert werden. Außerdem können auch die Fluoreszenzlebenszeiten von Farbstoffen mit extrem geringen Quantenausbeuten zuverlässig bestimmt werden.

Im Folgenden wird das in dieser Arbeit neu aufgebaute Laser- und Detektionssystem zur Messung von zeit-korrelierten Einzelphotonen beschrieben. In Abbildung 4.4 ist die verwendete Messapparatur schematisch dargestellt.

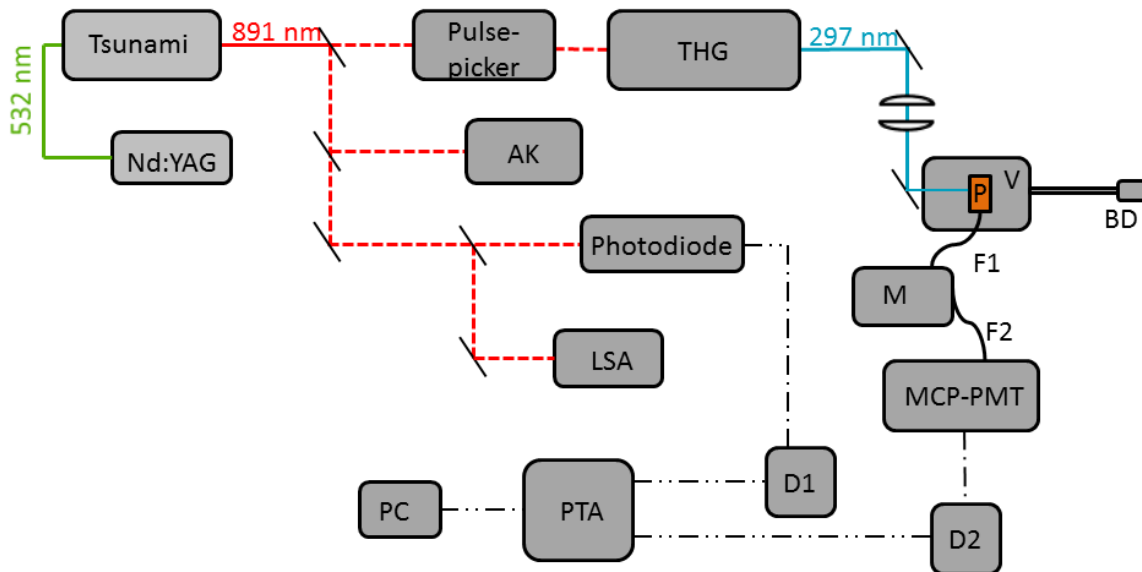


Abbildung 4.4: Schematischer Versuchsaufbau für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen.

AK: Autokorrelator, **THG:** Frequenzverdreifung, **LSA:** Laser Spectrum Analyzer, **V:** Verdunklungseinheit, **BD:** Beam Dump, **M:** Monochromator, **F:** Fiber, **D:** Diskriminator, **MCP-PMT:** Multichannelplate-Photomultiplier, **PTA:** picosecond time analyzer (genauere Erklärungen: Abschnitte 4.2.1 – 4.2.4).

4.2.1 Lasersystem

Die kurzen Lichtpulse zur Anregung der Probe werden von einem Titan:Saphir-Laser (*Spectra Physics*, Tsunami) erzeugt, der von einem diodengepumpten Nd:YAG-Laser (*Coherent*, Verdi V10) mit einer Leistung von 7 Watt gepumpt wird. Der Titan:Saphir-Laser kann mit 3 ps oder 80 ps Pulslänge bei einer Repetitionsrate von 80 MHz betrieben werden. Die Leistung der Fundamentalen des Titan:Saphir-Lasers beträgt etwa 560 mW. In dieser Arbeit wird eine Pulslänge von 3 ps für die Messungen verwendet, da in diesem Modus die Energiedichte höher und die anschließend durchgeführte Frequenzverdreifachung deutlich effizienter abläuft als bei einer Pulslänge von 80 ps. Ein kleiner Teil der Laserstrahlung wird mit Hilfe eines Strahlteilers ausgekoppelt, um den Puls auf dem Autokorrelator (*Spectra Physics*, 409 Autokorrelator) abzubilden, ein Signal auf der Photodiode (*Hamamatsu* C1808-03) zur Steuerung des *TCSPC*-Experiments zu erzeugen und die Wellenlänge über den Laser Spectrum Analyzer (*High Finesse*, LSA 49L) zu kontrollieren. Der Großteil der Strahlung wird für die Frequenzverdreifachung und die anschließende Probenanregung genutzt.

4.2.2 Frequenzvervielfachung

Mit dem Titan:Saphir-Laser ist ein Wellenlängenbereich von von 700 – 900 nm zugänglich, somit können über eine Frequenzverdopplung (*Second Harmonic Generation*, *SHG*) Wellenlängen von 375 – 450 nm und mit der Frequenzverdreifachung (*Third Harmonic Generation*, *THG*) Wellenlängen von 250 – 300 nm erzeugt werden. Da sich alle zeitaufgelösten Messungen in dieser Arbeit mit einer Anregungswellenlänge von 297 nm realisieren lassen, wird als Fundamentale eine Wellenlänge des Titan:Saphir-Lasers von 891 nm verwendet und anschließend frequenzverdreifacht.

Die Frequenzvervielfachung findet in Kristallen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften statt. Die Einbringung von Energiedichte in das Kristallmaterial führt zu einer Verschiebung der Elektronenhüllen, als Folge entstehen elektrische Dipolmomente $p(E_0)$. Die Vektorsumme dieser elektrischen Dipolmomente, bezogen auf das Volumen, wird als dielektrische Polarisation $P(E_0)$ bezeichnet. In Gleichung 4.1 ist die Potenzreihenentwicklung für die Polarisation im Kristall mit nichtlinearen Eigenschaften gezeigt. Die in der Gleichung verwendete Suszeptibilität n -ter Ordnung ist eine Materialeigenschaft, welche beschreibt, wie groß die Rückstellkraft nach der Auslenkung der Elektronenhüllen ist. Bei der Relaxation der Dipole nach der Auslenkung der Elektronenhüllen wird Licht ausgesandt. Wird eine hohe Energiedichte in einen entsprechenden

Kristall eingestrahlt, so steigt der Anteil nichtlinearen Auslenkung der Elektronenhüllen ($n > 1$ in der Potenzreihenentwicklung) und somit die Wahrscheinlichkeit bei der Relaxation der Dipolmomente neben Licht der Frequenz ω auch Licht mit der Frequenz $n\omega$ zu beobachten. Die Strahlung mit der Frequenz 2ω bezüglich der eingestrahnten Fundamentalen (ω) wird als zweite Harmonische bezeichnet.

$$P(\omega) = \epsilon_0 \cdot (\xi^1 \cdot E(\omega) + \xi^2 \cdot E^2(\omega) + \xi^3 \cdot E^3(\omega) + \dots) \quad (4.1)$$

$P(\omega)$: Polarisierung bei Frequenz ω

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum

ξ^n : Suszeptibilität n-ter Ordnung

$E(\omega)$: eingestrahnte Energie

Im Experiment wird der Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 891 nm und einer Leistung von ca. 560 mW in einen β -Bariumborat-Kristall eingekoppelt. Die frequenzverdoppelte Strahlung hat eine Wellenlänge von 445,5 nm mit einer Leistung von ca. 14 mW. Die Polarisierung der zweiten Harmonischen ist im Vergleich zu der Fundamentalen um 90° gedreht.

Zur Erzeugung der dritten Harmonischen wird eine Frequenzmischung der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen in einem weiteren β -Bariumborat-Kristall durchgeführt. Hierfür müssen die beiden Strahlen in diesem Kristall räumlich und zeitlich überlappen. Da die Polarisierungen der zweiten Harmonischen und der Fundamentalen nicht übereinstimmen, muss die Polarisierung der Fundamentalen vor der Frequenzverdreifung gedreht werden. Hierzu werden die beiden Laserstrahlen über einen dichroitischen Spiegel getrennt und auf unterschiedlichen Wegen zum Kristall geführt. Während die Polarisierung der Fundamentalen auf ihrem Weg gedreht wird, beinhaltet der Weg der zweiten Harmonischen eine Einheit zur Zeitverzögerung, die dazu dient, dass ein exakter Phasenüberlapp zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen erreicht wird. Bei der Mischung der beiden Strahlen im Kristall ist neben der exakten Justage der Zeitverzögerungseinheit auch der Kristallwinkel entscheidend. Es muss genau der Winkel verwendet werden, bei dem der Brechungsindex für die Fundamentale, die zweite Harmonische und die dritte Harmonische übereinstimmen.

Nach der Verdreifung werden die Fundamentale und die zweite Harmonische über einen weiteren dichroitischen Spiegel vom frequenzverdreiften Licht abgetrennt. Die dritte Harmonische hat bei 297 nm eine Leistung von ca. 5,8 mW.

4.2.3 Probenhalterung

Um eine möglichst effiziente Anregung der Probe mit so wenig Streulicht wie möglich zu gewährleisten, wird der frequenzverdreifachte Laserstrahl über ein Teleskop in die Probe fokussiert. Für die Lebenszeitmessungen bei Raumtemperatur befindet sich die Probenküvette zur Minimierung von Umgebungslicht in einem schwarzen Kasten, wobei der Laserstrahl durch schwarze Kunststoffrohre bis zur Probe geleitet wird. Durch die dunklen Oberflächen wird die Streustrahlung erheblich reduziert. Das Emissionslicht wird im 90°-Winkel ausgehend von der Küvette über eine Quarzfiber (*LOT Oriel*, LLB592, Länge 1 m) in die Detektionseinheit geleitet.

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wird das Licht vom Teleskop in die Probenhalterung für die Aufnahme von Tieftemperaturmessungen (Abschnitt 4.1.1) fokussiert. Die Kombination der *TCSPC*-Apparatur mit der Tieftemperaturprobenhalterung ermöglicht erstmals die Messungen von temperaturabhängigen Lebenszeiten über die zeit-korrelierte Detektion von Einzelphotonen in der Arbeitsgruppe PCI der Universität Bielefeld.

4.2.4 Detektion

Die Detektionseinheit für die Aufnahme von zeitkorrelierten Einzelphotonen (*TCSPC*) besteht aus einem Monochromator, einem Multi-Channel-Plate Photomultiplier (MCP-PMT) und einem *picosecond time Analyzer* (PTA).

Die emittierte Strahlung gelangt von der Probe über eine weitere Fiber zunächst in einen Monochromator (*Acton Research*, SpectraPro-150). Mit Hilfe dieses Monochromators kann das Abklingen bei verschiedenen Emissionswellenlängen getrennt betrachtet werden. Am Austrittsspalt wird das Licht erneut in eine Fiber eingekoppelt und gelangt damit in den Photomultiplier, der die Detektion von einzelnen Photonen ermöglicht. Hinter dem MCP-PMT ist ein Schwellenwert-Diskriminator (*Ortec* 9327, 1GHz Aplifier und Timing Discriminator) geschaltet. Durch die Einstellung eines geeigneten Schwellenwertes können die Messsignale von Fluoreszenzereignissen vom Untergrundrauschen des Photomultipliers durch thermische Elektronenemission getrennt werden. Der Diskriminator erzeugt aus dem Messsignal ein NIM-Signal, welches als START-Signal an den PTA weitergegeben wird.

Der *picosecond time Analyzer* (*Ortec*, 9308) generiert mit Hilfe von START- und STOP-Signalen ein Histogramm, welches das zeitliche Abklingen der Fluoreszenzintensität wiedergibt. Durch das Eintreffen eines START-Signals vom Photomultiplier wird die in-

terne Uhr des PTAs auf 0 gesetzt, das STOP-Signal erhöht die Anzahl der Ereignisse im entsprechenden Kanal um 1.

Die zugehörigen STOP-Signale liefert die Photodiode (*Hamamatsu* C1808-03, Synchronscan), sie werden durch die Laserpulse des Titan:Saphir-Lasers ausgelöst. Das Signal der Photodiode muss über einen weiteren Diskriminator (*Ortec* 3927) so angepasst werden, dass es zur Steuerung des PTAs geeignet ist. Somit wird ein zweites NIM-Signal generiert und in den STOP-Eingang des PTAs eingespeist. Der PTA verfügt über 35536 Kanäle (Bins). Im 3 ps-Modus des Titan:Saphir-Lasers beträgt das Fenster für die Messungen der Lebenszeiten 12,5 ns.

4.3 Das Absorptionsspektrometer

Zur weiteren Charakterisierung der Farbstoffe und für die Bestimmung der Quantenausbeute relativ zu einem Referenzfarbstoff werden Absorptionsspektren benötigt. Für die Aufnahme der Absorptionsspektren wird ein kommerziell erhältliches Zweistrahl-spektrometer (*Shimadzu*, UV2501PC) verwendet, mit dem ein Wellenlängenbereich von 190 – 900 nm zugänglich ist. Als Lichtquellen dienen eine Deuterium- und eine Halogenlampe. Die Scangeschwindigkeit des Spektrometers kann zwischen 85 und 1400 nm/min in vier Stufen variiert werden.

Im Vorfeld jeder Absorptionsmessung wird eine Baseline aufgenommen, die eigentlichen Probenmessungen erfolgen gegen das Lösungsmittel im Referenzstrahlengang. In dieser Arbeit werden die Absorptionsspektren in einem Bereich von 200 – 600 nm aufgenommen, mit einer Scangeschwindigkeit von 100 nm/min.

4.4 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Donor-Akzeptor-Farbstoffe stammen aus dem Arbeitskreis von Prof. Weber (Universität Bielefeld) und von Dr. Fox (Durham Universität, England) und wurden als Feststoffe zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Referenzfarbstoffe und die 1 molare *tetra*-Butylammoniumfluorid-Lösung (in THF) wurden bei Sigma-Aldrich erworben.

Für die Herstellung von gelösten Farbstoffproben werden, sofern nicht anders angegeben, Lösungsmittel des p.A.-Reinheitsgrades verwendet. Für feuchtigkeitsempfindliche Proben werden getrocknete Lösungsmittel benutzt.

Die Konzentrationen der Proben ist so gewählt, dass die Absorption der hergestellten Lösungen bei 1 cm Schichtdicke am Absorptionsmaximum zwischen 0,1 und 0,15 liegt, um Reabsorptionseffekte bei der Messung von Fluoreszenzspektren zu minimieren. Im Fall der benzodiazaborolylbasierten Farbstoffe werden 2 – 10 μM -Lösungen verwendet, für die Carboranfarbstoffe werden Konzentrationen bis zu 100 μM eingesetzt.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Festkörper werden mit Hilfe von dünnen Schichten der Fluorophore auf einem Quarzglasobjektträger untersucht. Hierzu werden die Farbstoffe je nach Substanz unter Schlenk-Bedingungen auf Quarzglasobjektträger sublimiert, oder durch Verdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten Farbstofflösung auf diese Objektträger aufgebracht.

Anhand von Mikroskopieaufnahmen kann gezeigt werden, dass die Farbstoffe auf den Objektträgern als mikrokristalline Schichten vorliegen (Abbildung 4.5, links). Die Kristallgrößen dieser Schichten liegen im Bereich weniger Mikrometer. Auf der rechten Seite der Abbildung ist exemplarisch ein Foto der Schichtemission von Verbindung **34** gezeigt, deren Emissionseigenschaften im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden.

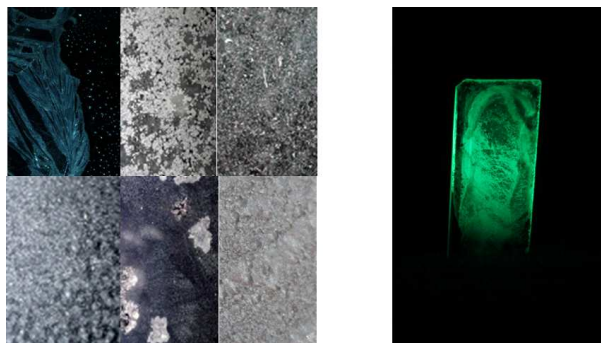


Abbildung 4.5: Mikroskopieaufnahmen von Feststoffschichten (links) und Emission der Schicht von Verbindung **34** (rechts).

5 Kalibration, Datenanalyse und Vergleich verschiedener Messmethoden

In diesem Kapitel wird die quantitative Auswertung der Anregungs-Emissionsspektren und der Lebenszeitmessungen beschrieben. Aus den Spektren können wichtige Kenngrößen der Fluoreszenz erhalten werden, hierzu zählen die Wellenlänge von Anregung und Emission, die Quantenausbeute, die Lebenszeit und die Stokes-Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Für eine verlässliche Datenanalyse müssen die gemessenen Anregungs-Emissionsspektren (AE-Spektren) zunächst kalibriert werden. Die Kalibrationsprozedur wird hier ebenso beschrieben, wie die anschließende Auswertung der kalibrierten Spektren.

Am Beispiel der Spektren von gut charakterisierten Referenzfarbstoffen wird gezeigt, dass die verschiedenen Probeneinheiten des Anregungs-Emissionsspektrometers die Ergebnisse nicht beeinflussen. Der Vergleich von gemessenen Quantenausbeuten und Lebenszeiten mit Literaturwerten erlaubt eine Abschätzung der Genauigkeit der erhaltenen Messwerte.

5.1 Kalibration der Anregungs-Emissionsspektren

Bei Anregungs-Emissions-Spektren (vgl. Abschnitt 4.1) handelt es sich um zweidimensionale Bilder, wobei die Y-Achse die Variation der Anregungswellenlänge und die X-Achse die Emissionswellenlänge wieder gibt. Exemplarisch ist das Anregungs-Emissionsspektrum von POPOP in Abbildung 5.1 gezeigt. Im Vorfeld der Kalibration wird von den gemessenen AE-Spektren zunächst ein Dunkelbild oder ein AE-Spektrum des reinen Lösungsmittels subtrahiert. Anschließend werden diese Bilder mit den Kali-

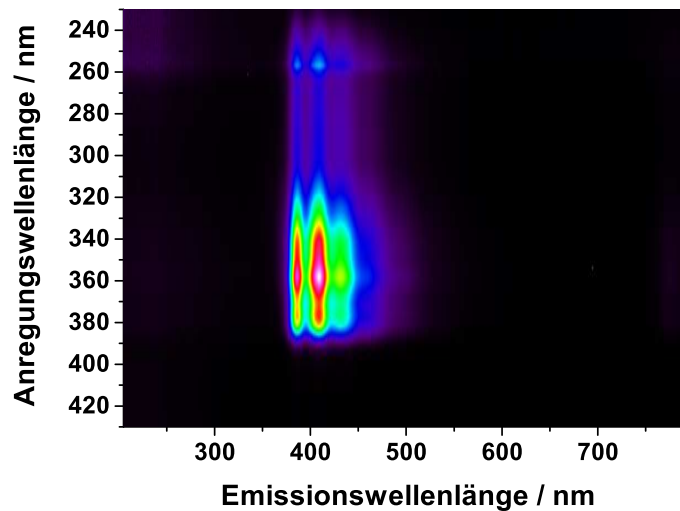


Abbildung 5.1: Anregungs-Emissions-Spektrum des Farbstoffes POPOP in Cyclohexan.

brationsfaktoren für die Anregungs- und die Detektionseffizienz multipliziert und zuletzt müssen die Positionen im Bild den entsprechenden Wellenlängen zugeordnet werden.

5.1.1 Kalibration der Anregungseffizienz

Die Anregungseffizienz muss bei der Bearbeitung der gemessenen Spektren berücksichtigt werden, da die Intensität der Xe-Anregungslampe nicht für alle Wellenlängen gleich ist. Außerdem sind bei der Messung von Emissionsspektren bei tiefen Temperaturen und bei den Ulbrichtkugel-Messungen im Lichtweg des Anregungslichtes Fibern vorhanden. Diese transportieren Licht unterschiedlicher Wellenlängen verschieden effizient und müssen daher in die Anregungskalibration einbezogen werden.

Für die Kalibration des konventionellen Aufbaus wird ein Reflexionsstandard (*Edmund Optics*) im 45° -Winkel vor der Detektionseinheit positioniert und das Streulicht der Anregungslampe gemessen. Im Falle der beiden neuen Messaufbauten mit Fiber wird das Licht in die jeweilige Anregungsfiber eingekoppelt und anschließend nach Durchtritt der Y-Fiber oder der Ulbrichtkugel detektiert. Die Anregungswellenlänge wird bei allen drei Varianten in 1 nm Schritten von 200 – 700 nm verändert, so dass für jede Anregungswellenlänge das Streusignal detektiert wird. Die gemessenen Spektren werden mit den Kalibrationsfaktoren für die Detektionseffizienz (s.u.) multipliziert, aus der Signalintensität des Streulichtes bei den verschiedenen Wellenlängen werden anschließend die

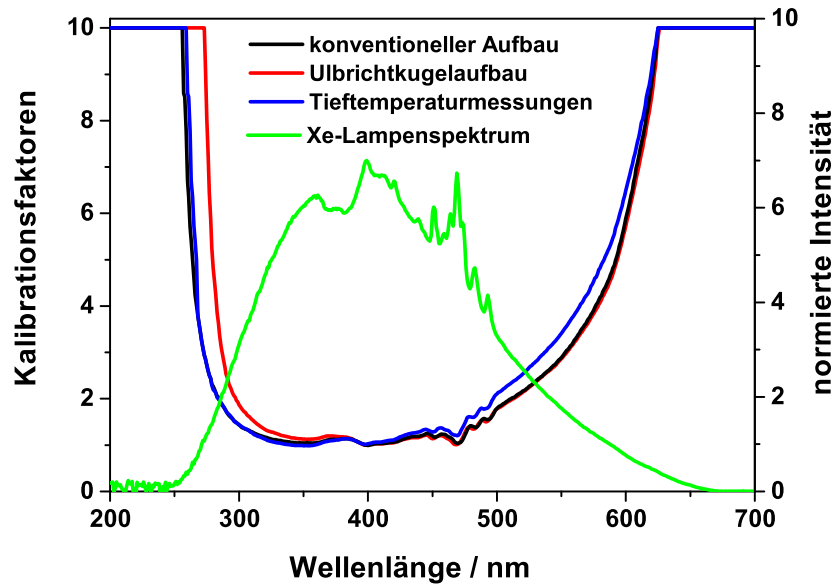


Abbildung 5.2: Kalibrationsfaktoren der Anregungseffizienz.

Anregungsfaktoren berechnet.^[32]

In Abbildung 5.2 sind die Kalibrationsfaktoren der verschiedenen Messaufbauten zusammen mit dem Spektrum der Xenonlampe in diesem Bereich gezeigt. Hierbei fällt auf, dass im Spektrum der Xenonlampe unterhalb von 260 nm nahezu keine Signalintensität detektiert wird. Entsprechend ist auch die Signalintensität in den Kalibrationsmessungen sehr gering und das Signal-Rausch-Verhältnis schlecht. Damit die Kalibrationsdaten Rauschen im Bereich unter 260 nm nicht zu stark gewichten, wird hier ein fester Wert 10 für die Kalibration verwendet. Gleichermäßen kommen die Werte von 10 bei Wellenlängen oberhalb von 600 nm zustande. Somit ist in diesen Bereichen keine absolute Kalibration möglich, Messwerte können aber durchaus relativ verglichen werden. Weiterhin zeigt der Vergleich der Kalibrationsfaktoren mit dem Spektrum der Xenonlampe, dass die Struktur im Lampenspektrum bei etwa 470 nm von den Kalibrationsfaktoren wieder gegeben wird. Der Vergleich der Kalibrationsfaktoren für die verschiedenen Messaufbauten macht deutlich, dass die verwendeten Fibern einen signifikanten Einfluss auf die Anregungseffizienz haben.

5.1.2 Kalibration der Detektionseffizienz

Sowohl der bei der Detektion verwendete Spektrograph als auch die CCD-Kamera zeigen Variationen in der Effizienz für verschiedene Wellenlängen. Weiterhin treten bei den Messaufbauten für die Ulbrichtkugel- und die Tieftemperaturmessungen wellenlängenabhängige Unterschiede in der Transmission der Fasern und der Reflektivität der Ulbrichtkugel auf. Dieses muss in den gemessenen Spektren korrigiert werden.

Für die Kalibration werden die bekannten Spektren einer Deuteriumlampe (*LOT Ori-el*) und einer Halogenlampe (*Osram*, xenophot, 50 W, 12 V, Schwarzkörpertemperatur 3350 K) aufgenommen und die gemessenen Spektren mit den Referenzspektren der Hersteller verglichen. Für den Wellenlängenbereich unterhalb von 370 nm werden die Daten der Deuteriumlampe verwendet, für größere Wellenlängen die der Halogenlampe. Im Fall des Ulbrichtkugelaufbaus wird die Kalibrationsroutine um die Messung der Spektren einer Xenon-Lampe (*LOT Ori-el*, Modell 6263) erweitert. Dieses ist notwendig, da im Bereich um 370 nm sowohl die Intensität der Deuteriumlampe als auch die Intensität der Halogen-Lampe relativ gering ist, dieser Bereich aber für die Bestimmung der integralen Anregungsintensität zur Berechnung der absoluten Quantenausbeuten wichtig ist (vgl. Abschnitt 2.4.1). Die Spektren der Deuteriumlampe werden bei den Ulbrichtkugelmessungen bis 320 nm verwendet, die der Xe-Lampe von 320 nm bis 450 nm und für höhere Wellenlängen werden die Daten aus den Messungen der Halogenlampe verwendet.

Eine Division der Referenzspektren der verschiedenen Lampen durch die entsprechenden gemessenen Spektren ergibt die Kalibrationsprofile, die bei der Datenauswertung mit den gemessenen Spektren multipliziert werden. Bei sehr kleinen Wellenlängen kann der Kalibrationsfaktor sehr groß werden. Dieses liegt zum Einen daran, dass die Detektionseffizienz der Kamera hier gering ist, zum Anderen ist die Transmission der verwendeten optischen Elemente (z.B. Neutralsichtfilter) hier geringer. Da bei den konventionellen Messungen in diesem Bereich kein wichtiges Messsignal detektiert wird, werden alle Werte in diesem Bereich auf einen festen Wert gesetzt. Damit wird verhindert, dass Rauschen durch die Multiplikation zu stark gewichtet wird. Dieses Vorgehen kann für die Ulbrichtkugel-Spektren nicht angewendet werden, da das Rayleighsignal, welches zur Bestimmung der integralen Anregungsintensität genutzt wird, oft in diesen Bereichen des Spektrums liegt. Hier wird die starke Gewichtung des Rauschens durch die Multiplikation mit den Kalibrationsdaten in Kauf genommen.

Exemplarisch sind die Kalibrationsfaktoren für den konventionellen Messaufbau, die Ulbrichtkugel-Messungen und die Tieftemperaturmessungen für eine Zentralwellenlänge des Detektionsmonochromators von 500 nm in Abbildung 5.3 gezeigt. Auch bei diesen

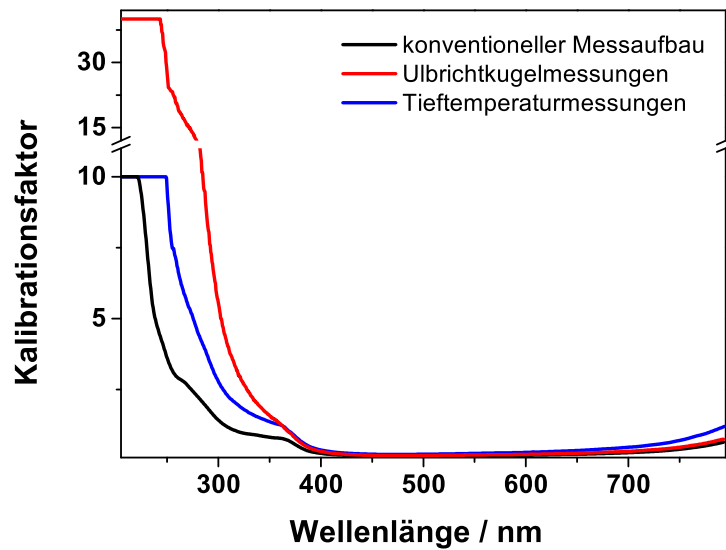


Abbildung 5.3: Kalibrationsfaktoren der Detektionseffizienz für die verschiedenen Messaufbauten.

Spektren ist zu erkennen, dass die Transmission der verwendeten Fibern im UV-Bereich geringer ist, als im sichtbaren Bereich und damit im UV-Bereich höhere Kalibrationsfaktoren erhalten werden.

5.1.3 Kalibration der Wellenlängenachse

Bei der Wellenlängenkalibration werden die Bildpositionen der Anregungs- und Emissionsachse einer bestimmten Wellenlänge zugeordnet. Die Emissionsachse wird mit Hilfe des bekannten Linienspektrums einer Quecksilberdampflampe^[122] (*LOT-Oriel*) in Wellenlängen umgerechnet. Nach Auftragung der bekannten Wellenlängen gegen die gemessene Pixelzahl der Quecksilberdampflampfenlinien kann eine lineare Regression durchgeführt werden. Die Geradengleichung hat die folgende allgemeine Form:

$$\lambda[nm] = \text{Achsenabschnitt}[nm] + m \left[\frac{nm}{px} \right] \cdot \text{Pixelanzahl}[px] \quad (5.1)$$

Diese Kalibration muss sowohl für die verschiedenen Gittereinstellungen des Detektionsspektrographen als auch für die verschiedenen Messaufbauten durchgeführt werden.

Durch die leicht unterschiedlichen Lichtwege bei der Verwendung von Lichtleitern für die Ulbrichtkugel- und Tieftemperaturmessungen im Vergleich zu den Messungen mit dem konventionellen Messaufbau können die erhaltenen Geradengleichungen leicht variieren. Alle auf diesem Wege bestimmten Geradengleichungen sind Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Parameter der Geradengleichungen zur Kalibration der Wellenlängenachse

Messaufbau	Zentralwellenlänge [nm]	Y-Achsen-Abschnitt [nm]	Steigung m [$\frac{nm}{px}$]
konventionelle Messung	400	105,803	0,575
	450	155,626	0,574
	500	205,262	0,574
	550	255,296	0,574
	600	305,135	0,574
Ulbrichtkugel	400	106,143	0,575
	450	155,992	0,575
	500	205,734	0,575
	550	255,604	0,575
	600	305,458	0,575
Tieftemperatur	500	205,053	0,575
	550	254,943	0,576
	600	305,001	0,574

Im Fall der Anregung (Y-Achse in 2D-Bildern) ergibt sich die Zuordnung der Anregungswellenlängen aus den gewählten Messeinstellungen. Der Startwert der Anregungswellenlänge entspricht der ersten Zeile in den Anregungs-Emissions-Spektren, die weiteren Werte ergeben sich aus der gewählten Schrittweite der Anregung. Die jeweilige Anregungswellenlänge kann in den gemessenen AE-Spektren auch anhand der Position des Rayleighsignals in den Emissionsspektren bestimmt werden.

5.2 Datenanalyse

In diesem Abschnitt wird das allgemeine Vorgehen bei der Datenanalyse beschrieben. Dieses beinhaltet unter anderem die Bestimmung von Emissions- und Anregungsmaxima, die Berechnung von Quantenausbeuten aus den gemessenen Daten und die Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven zur Bestimmung der Lebenszeiten des angeregten Zustandes.

Außerdem wird eine kurze Erklärung zur Interpretation von quantenmechanischen Rechnungen gegeben. Diese liefern bei der Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von Fluorophoren oft wertvolle Hinweise auf die Elektronendichteverteilungen im Grund- und angeregten Zustand.

5.2.1 Bestimmung von Anregungs- und Emissionsmaxima

Die Anregungs- und Emissionsspektren werden aus den AE-Spektren durch das Ziehen von drei Pixel breiten, vertikalen und horizontalen Profilen mit Hilfe des Auswertungsprogramms SUAP^[123] erhalten (Abbildung 5.4). Hierbei wird das Emissionsspektrum im Anregungsmaximum und das Anregungsspektrum im Emissionsmaximum bestimmt. Die Bestimmung der Maxima aus den Anregungs- bzw. Emissionsspektren erfolgt mit Hilfe der in Gleichung 5.2 gezeigten Extreme-Funktion.^[124] Hiermit ist es möglich Emissionsmaxima unterschiedlicher Breite anzupassen, weiterhin können so die Maxima in intensitätsschwachen Spektren mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis gut bestimmt werden. In der Gleichung entspricht x der Breite der jeweiligen Emissionsbande und x_c der Position des Maximums. A gibt die Amplitude der Funktion an und y_0 den

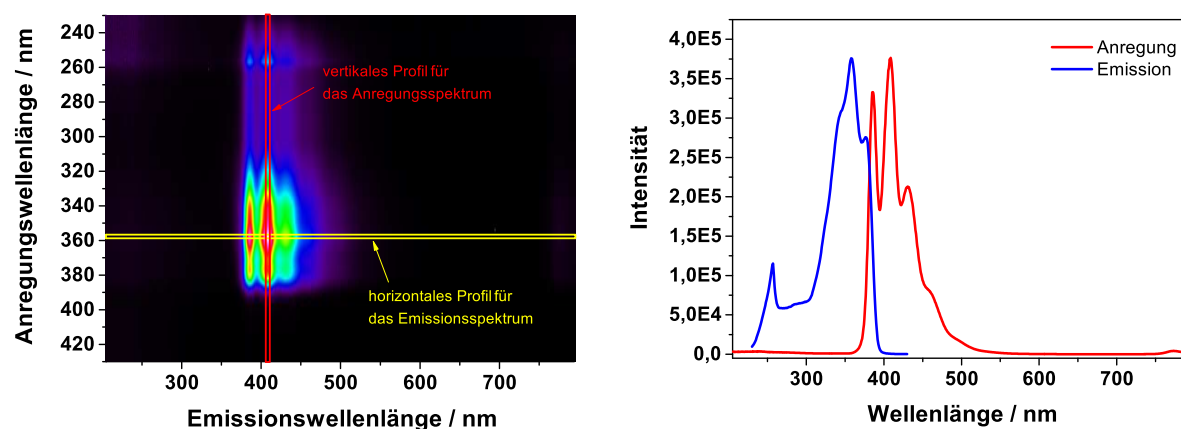


Abbildung 5.4: AE-Spektrum von POPOP in Cyclohexan (links) und die aus diesem Spektrum erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren (rechts).

Offset. Die Anpassung erfolgt mit Hilfe des Programmes Origin,^[124] die Maxima verschiedener Peaks im Emissionsspektren werden über separate Anpassungen bestimmt.

$$y = y_0 + A \cdot e^{(-e^{-z}-z+1)} \quad \text{mit} \quad z = \frac{(x - x_c)}{w} \quad (5.2)$$

5.2.2 Bestimmung von Quantenausbeuten

Wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, können Quantenausbeuten entweder relativ zu einer Referenzsubstanz oder absolut z.B. mit Hilfe einer Ulbrichtkugel bestimmt werden. In dieser Arbeit werden die Quantenausbeuten immer im Anregungsmaximum des Fluorophors bestimmt. In der Regel stimmen Anregungs- und Absorptionsmaximum überein, treten jedoch mehrere Maxima im Absorptionsspektrum auf, ist das absolute Absorptionsmaximum nicht in allen Fällen mit dem Anregungsmaximum gleichzusetzen.

Relative Quantenausbeuten

Die Bestimmung von relativen Quantenausbeuten nach Gleichung 2.4 setzt die Kenntnis der Absorption im Anregungsmaximum und der integralen Fluoreszenzintensität voraus. Zunächst wird über die Extreme-Funktion das Anregungsmaximum ermittelt und anschließend aus den Absorptionsspektren der zugehörige Absorptionswert. Die integrale Fluoreszenzintensität entspricht der Fläche unter dem Emissionsspektrum, welches auf die Photonenzahl pro Wellenlängenintervall kalibriert ist und wird mittels einer Integrationsfunktion aus den Emissionsspektren bestimmt. Die kritischste Größe bei der Berechnung der relativen Quantenausbeute ist die Quantenausbeute des Referenzfarbstoffs. Eine fehlerhafte Referenzgröße führt direkt zu Fehlern der damit bestimmten Quantenausbeuten. In dieser Arbeit wird POPOP (1,4-Bis-(5-phenyloxazol-2-yl)-benzol) in Cyclohexan als Referenzfarbstoff ($\phi_R = 0,93$ ^[125]) für Emissionsspektren im Bereich von 250 – 500 nm verwendet. Für Farbstoffe mit Emissionsmaxima bei größeren Wellenlängen wird Coumarin 153 in Methanol genutzt ($\phi_R = 0,42$ ^[126]).

Absolute Quantenausbeuten

Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute erfolgt mit einer Ulbrichtkugel in Anlehnung an die Methode von MELLO (Gleichung 2.6).^[74] Bei dieser Methode wird die Quantenausbeute, durch die Berücksichtigung der Emissionen des Fluorophors im (E_{in})

und außerhalb (E_{out}) des direkten Anregungslichtes und über die Messung des Streulichtes der leeren Ulbrichtkugel berechnet. Diese Methode berücksichtigt jedoch nur die Absorptionen vom Farbstoff selbst, daher wird die Methode in dieser Arbeit um die Absorption der Küvette mit Lösungsmittel bzw. um die Absorption des Quarzglasobjektträgers bei Festkörpermessungen erweitert. Um diese Absorptionen zu erfassen und von der Absorption der Probe zu unterscheiden, wird das Rayleighsignal des Anregungslichtes nicht in der leeren Kugel sondern jeweils mit Küvette bzw. Objektträger im Anregungslicht gemessen (X_{LM}).

Um weiterhin eine mögliche Eigenfluoreszenz der Ulbrichtkugel zu berücksichtigen, wird von den beiden Emissionsspektren mit Farbstoff (E_{in} bzw. E_{out}) das skalierte Spektrum der Messung ohne Farbstoff ($y \cdot E_{LM}$ bzw. $z \cdot E_{LM}$) subtrahiert. Hierbei sind y und z die Skalierungsfaktoren, die erhalten werden, wenn die Intensität des Rayleighsignals der farbstofffreien Messung auf die jeweilige Probenmessung skaliert wird. Damit wird eine mögliche Eigenfluoreszenz der Ulbrichtkugel von der eigentlichen Emissionsintensität subtrahiert.

Die erweiterten Gleichungen für die Berechnung der absoluten Quantenausbeute lauten somit:

$$\phi = \frac{(E_{\text{in}}(\lambda) - y \cdot E_{LM}(\lambda)) - (1 - \alpha) \cdot (E_{\text{out}}(\lambda) - z \cdot E_{LM}(\lambda))}{X_{LM}(\lambda) \cdot \alpha} \quad (5.3)$$

und

$$\alpha = \frac{X_{\text{out}}(\lambda) - X_{\text{in}}(\lambda)}{X_{\text{out}}(\lambda)} \quad (5.4)$$

- E : integrale Fluoreszenzintensität
- X : Rayleighsignal
- $_{\text{in}}$: Probe im direkten Anregungslicht
- $_{\text{out}}$: Probe außerhalb des direkten Anregungslichtes
- $_{LM}$: Lösungsmittel / Objektträger im direkten Anregungslicht
- α : Absorption
- y, z : Skalierungsfaktoren

In Abbildung 5.5 sind exemplarisch die Spektren der drei Ulbrichtkugelmessungen für Coumarin 153 in Methanol gezeigt. Die integralen Intensitäten werden bei der anschließenden Datenauswertung in Origin ermittelt.

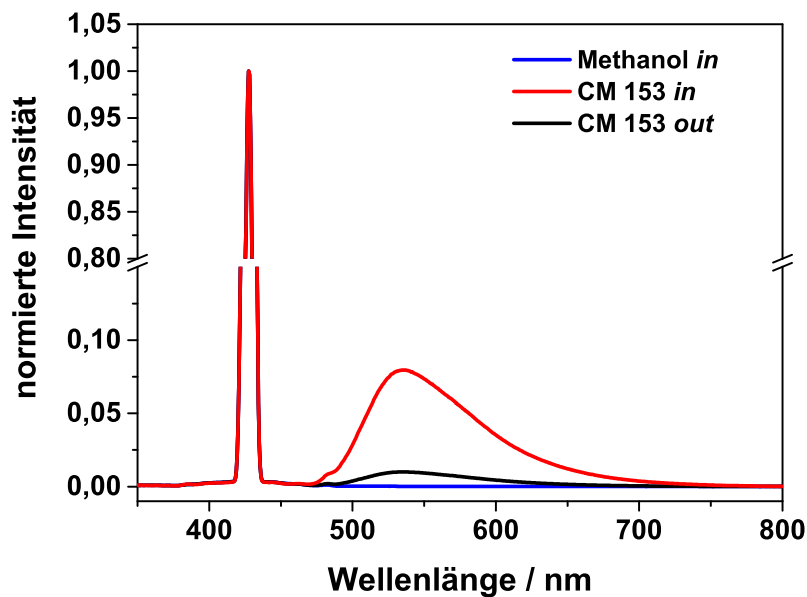


Abbildung 5.5: Emissionsspektren von Coumarin 153 in Methanol gemessen mit Hilfe der Ulbrichtkugel.

5.2.3 Bestimmung des Übergangsdipolmoments

Die Abschätzung des Übergangsdipolmoments eines Fluorophors gemäß der Lippert-Mataga-Gleichung (Gleichung 2.15) erfordert die Kenntnis der Stokes-Verschiebungen der Emission in verschiedenen Lösungsmitteln. Außerdem müssen die Orientierungspolarisationen dieser Lösungsmittel und der Onsager-Radius des Fluorophors bekannt sein.

Die Bestimmung der Stokes-Verschiebungen in Wellenzahlen erfordert die Umrechnung der x-Achse in den Anregungs- und Emissionsspektren. Hierzu wird der mathematische Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Wellenzahl genutzt. Da das Intervall $d\lambda$ nicht dem Intervall $d\tilde{\nu}$ entspricht muss auch die Intensität neu bestimmt werden:

$$I(\tilde{\nu}) = I(\lambda) \cdot \lambda^2 \quad (5.5)$$

In Tabelle 5.2 sind die Orientierungspolarisationen Δf der Lösungsmittel angegeben, die in den Emissionsmessungen zur Abschätzung von Übergangsdipolmomenten verwendet werden. Die Orientierungspolarisationen werden aus den Brechungsindices und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel bei 20 °C nach Gleichung 2.15 berechnet. Werden für einen Farbstoff die Emissionseigenschaften in verschiedenen Lösungs-

mitteln gemessen, so sind die Ergebnisse im Folgenden in der Reihenfolge ansteigender Orientierungspolarisationen angegeben.

Tabelle 5.2: Orientierungspolarisationen der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel.

	CyH	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	Tol	Et ₂ O	CHCl ₃
Δf	0,001	0,002	0,013	0,167	0,185

	THF	CH ₂ Cl ₂	<i>i</i> -PrOH	EtOH	CH ₃ CN
Δf	0,21	0,217	0,272	0,289	0,305

Für die Bestimmung des Onsager-Radius werden Daten aus der Röntgenstrukturanalyse der Fluorophorkristalle (s.u.) genutzt. Es wird hierfür von einer kugelförmigen Geometrie des Fluorophors mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen ausgegangen. Aus den Strukturdaten wird die Länge und die Höhe des betrachteten Moleküls ermittelt. Hierfür werden die Abstände der am weitesten voneinander entfernten Atome auf den jeweiligen Achsen ausgemessen. Der gemittelte Wert dieser Abstände entspricht dem Durchmesser der Kugel, die den Fluorophor repräsentiert.

5.2.4 Bestimmung von Fluoreszenzlebenszeiten

Die zeitkorrelierten Messungen von Einzelphotonen (Kapitel 4.2) liefern das zeitliche Abklingen der Fluoreszenzintensität als Histogramm. Bei diesen Kurven handelt es sich um eine Faltung aus der sogenannten *instrument response function* (*IRF*) und dem tatsächlichen Abklingen der Fluoreszenz (Gleichung 5.6). Die *IRF* ist eine Funktion, die die Geräteparameter der verwendeten Apparatur beschreibt. Hierbei ist sowohl die Breite des verwendeten Anregungspulses als auch die Zeitauflösung der Detektion von Bedeutung.

$$F_{det}(t) = IRF(t) \otimes F(t) \quad (5.6)$$

$F_{det}(t)$: detektierte Fluoreszenzabklingkurve

$IRF(t)$: Instrument response function

$F(t)$: tatsächliche Fluoreszenzabklingkurve

Für die Ermittlung der *IRF* wird mit dem Messaufbau ein Spektrum vom Rayleighsignal des Lasers aufgenommen. Die Breite dieses Rayleighsignals wird durch die Breite des Laserpulses und die Zeitauflösung des verwendeten Detektionssystems bestimmt. An

dieses Rayleighsignal wird im Anschluss eine Gauss-Funktion angepasst, um die Halbwertsbreite zu ermitteln. Der entscheidende Parameter für diese Breite ist die Zeitauflösung des Detektionssystems.

Nachdem die Parameter der *IRF* bekannt sind, kann die Breite der Gaussfunktion genutzt werden, um über eine iterative, numerische Entfaltung die Fluoreszenzlebenszeit zu bestimmen. An die entfaltete Kurve wird eine Exponentialfunktion (Gleichungen 2.9 und 2.10) angepasst, die das exponentielle Abklingen der Fluoreszenz beschreibt. Die hierzu verwendete Fitfunktion wurde in der Arbeitsgruppe PCI von Michael Letzgun entwickelt und erlaubt die Anpassungen bei einem mono- oder biexponentiellen Abklingen der Intensität.

Aus der Anpassung wird die Amplitude der jeweiligen Exponentialfunktion gemeinsam mit der Fluoreszenzlebenszeit erhalten. Bei einem biexponentiellen Abklingen kann über die zwei erhaltenen Amplituden und Lebenszeiten nach Gleichung 2.12 die mittlere Lebenszeit bestimmt werden. Als Gütekriterium für den Fit wird die Minimierung der reduzierten Fehlerquadratsumme χ^2 nach Levenberg und Marquard genutzt (Gleichung 5.7).

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(F_{det}(t_i) - F_{det,Fit}(t_i))^2}{F_{det}(t_i)} \quad (5.7)$$

- N : Anzahl Messpunkte
- $F_{det}(t)$: detektierte Fluoreszenzabklingkurve
- $F_{det,Fit}(t)$: angepasste Abklingkurve

Für die graphische Darstellung der Güte des verwendeten Fits wird das Residuum R genutzt, welches den Verlauf der gewichteten Abweichung zwischen Anpassung und Messdaten mit der Zeit darstellt (Gleichung 5.8). Somit können niederfrequente, systematische Abweichungen erkannt werden.

$$R(t_i) = \frac{F_{det}(t_i) - F_{det,Fit}(t_i)}{\sqrt{F_{det}(t_i)}} \quad (5.8)$$

In Abbildung 5.6 ist auf der rechten Seite die gemessene Abklingkurve der Emission von Coumarin 120 in Ethanol zusammen mit dem Rayleighsignal des Lasers und der exponentiellen Anpassung gezeigt. Auf der rechten Seite ist das Residuum für diese Anpassung dargestellt, es zeigt eine hohe Güte der Anpassung, da die Punkte statistisch um den Nullwert verteilt sind.

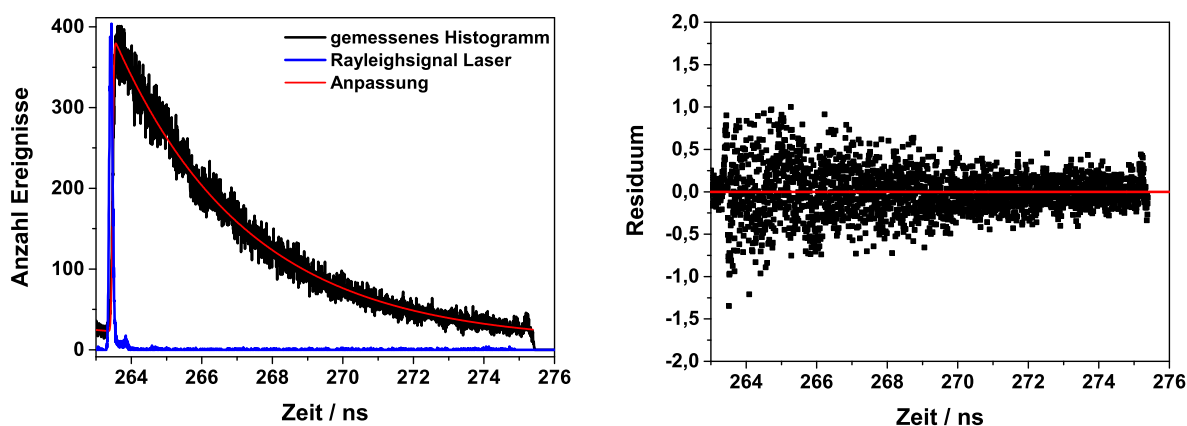


Abbildung 5.6: Fluoreszenzabklingkurve, Rayleighsignal und Anpassung zur Ermittlung der Fluoreszenzlebenszeit (links) und das zugehörige Residuum (rechts) von Coumarin 120 in Ethanol.

5.2.5 Interpretation der quantenmechanischen Rechnungen

Bei der Diskussion der Eigenschaften verschiedener Donor-Akzeptor-Farbstoffe (Kapitel 6) werden auch die Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen genutzt. Diese Rechnungen wurden im Arbeitskreis von Dr. Fox (Durham Universität, England), von Jan Kahlert (Universität Bielefeld) und im Arbeitskreis von Prof. Chrostowska (Universität Pau, Frankreich) durchgeführt.

Die quantenmechanischen Rechnungen werden in diesen Arbeitskreisen mit dem Gaussian 03-^[127] oder Gaussian 09-Programmpaket^[128] durchgeführt, die Geometrien werden auf dem B3LYP/6-31G*-Theorieniveau optimiert. Darstellungen der Molekülorbitale werden mit Molekel^[129] angefertigt, die prozentualen Orbital-Beiträge werden mit Hilfe von Gaussum2.2^[130] berechnet. Im Folgenden wird erläutert, welche Ergebnisse die Rechnungen liefern, und wie diese, in Zusammenhang mit den spektroskopischen Messungen, interpretiert werden können.

Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen können die energetischen Lagen von Molekülorbitalen und die Lokalisierung dieser Orbitale auf den Molekülen beschrieben werden. Bei Donor-Akzeptor-Farbstoffen sind insbesondere die Energien und die Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des energetisch niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) von Bedeutung. Bei der Absorption von UV- oder sichtbarem Licht wird in der Regel Elektronendichte vom HOMO ins LUMO verschoben. Die anschließende Emission entspricht dem Übergang vom LUMO ins HOMO, wobei jedoch Änderungen in der energetischen Lage von HOMO und LUMO während der Lebens-

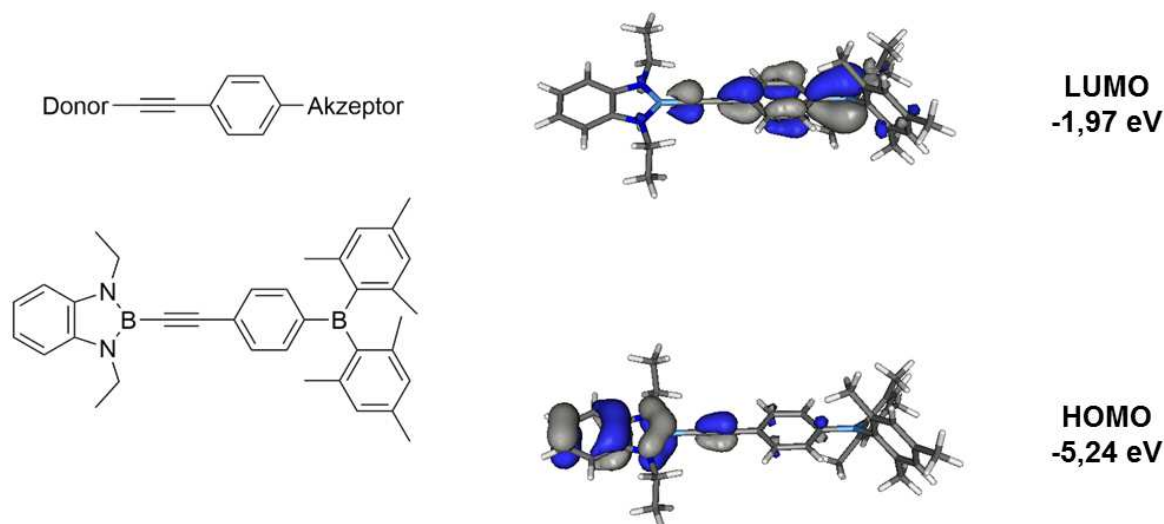


Abbildung 5.7: Darstellungen von HOMO und LUMO eines Donor-Akzeptor-Farbstoffes bei der Absorption.

zeit des angeregten Zustandes möglich sind. Diese Veränderungen können über Geometrieoptimierungen für den angeregten Zustand erfasst werden, anhand der optimierten Geometrie können dann die Lagen von LUMO und HOMO bei der Emission berechnet werden. Aus der Lokalisierung der Elektronendichte im Molekül können außerdem die Dipolmomente des Grundzustandes μ_g und des angeregten Zustandes μ_a ermittelt werden. Sind die energetischen Lagen von HOMO und LUMO bekannt, so können aus diesen Werten theoretische Absorptions- und Emissionswellenlängen berechnet werden. In Abbildung 5.7 sind exemplarisch die Orbitaldarstellungen von HOMO und LUMO eines Benzodiazaborolfarbstoffs gezeigt. Die dreidimensionalen, hervorgehobenen grauen und blauen Bereiche repräsentieren das jeweilige Molekülorbital, die energetischen Lagen dieser Orbitale sind in Elektronenvolt neben den Zeichnungen angegeben. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Elektronendichte im HOMO hauptsächlich auf der Donoreinheit lokalisiert ist, während die Elektronendichte im LUMO auf dem π -System und auf der Akzeptoreinheit liegt. Der Vergleich von HOMO und LUMO zeigt die Verschiebung von Elektronendichte bei der optischen Anregung. Die Energiedifferenz von HOMO und LUMO beträgt 3,27 eV, die zugehörige berechnete Absorptionswellenlänge beträgt 325 nm.

In der Regel werden quantenmechanische Berechnungen für ein einzelnes Molekül im Vakuum durchgeführt, daher werden Wechselwirkungen von Fluorophoren mit dem umgebenden Lösungsmittel oder anderen Fluorophormolekülen in den Rechnungen nicht

wiedergegeben. Die berechneten Wellenlängen weichen dementsprechend von den gemessenen Wellenlängen ab. Die beste Übereinstimmung wird erwartet, wenn auch im Experiment wenig Wechselwirkungen des Fluorophors mit seiner Umgebung auftreten. Daher werden die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen in dieser Arbeit immer mit den spektroskopischen Eigenschaften der Fluorophore im unpolaren Cyclohexan verglichen.

5.2.6 Röntgenstrukturanalysen der Farbstoffe

Neben den quantenmechanischen Rechnungen können auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von Fluorophorkristallen Beiträge zum Verständnis der Fluoreszenzeigenschaften liefern. Als Ergebnisse dieser Analysen werden 3D-Strukturen der Kristalle erhalten, welche unter anderem die Bindungslängen zwischen einzelnen Atomen, Winkel zwischen verschiedenen Atomen und Molekülebenen und die Orientierung verschiedener Moleküle zueinander angeben.

Neben Bindungslängen werden in dieser Arbeit Torsions- und Interplanarwinkel der spektroskopisch untersuchten Farbstoffe diskutiert. Als Torsionswinkel wird der Winkel bezeichnet, der in einer Kette von Atomen A-B-C-D zwischen den Atomebenen ABC und BCD besteht. Der Interplanarwinkel gibt dagegen die Verdrillung von zwei in sich planaren Ebenen im Molekül an.

Bei Donor-Akzeptor-Verbindungen ist eine π -Konjugation zwischen den einzelnen Fluorophoreinheiten die Voraussetzung dafür, dass Ladungsdichte von einer Einheit auf die Andere verschoben werden kann. Die Torsions- und Interplanarwinkel erlauben eine Abschätzung, ob eine Überlappung zwischen den Orbitalen der einzelnen Einheiten und somit die Übertragung von Ladungsdichte möglich ist. Die Ergebnisse der 3D-Strukturen der Kristalle können jedoch nicht einfach auf die Geometrie der Moleküle in Lösung übertragen werden, da hier Rotationen um die einzelnen Bindungen möglich sind. Vergleiche der Winkel und Bindungslängen im Kristall von strukturell ähnlichen Verbindungen können jedoch Anhaltspunkte für die Erklärung unterschiedlicher Emissionseigenschaften in Lösung liefern.

5.3 Vergleich verschiedener Messmethoden

In diesem Kapitel wird am Beispiel von spektroskopisch gut charakterisierten Fluoreszenzfarbstoffen gezeigt, dass die Emissionsspektren aus Messungen mit dem Ulbrichtkugelaufbau mit denen des konventionellen AES-Aufbaus übereinstimmen. Außerdem werden die relativ und absolut bestimmten Quantenausbeuten einiger Farbstoffe verglichen. Dieser Vergleich soll zeigen, dass die neu entwickelten Strategien zur Kalibration und Auswertung der Messungen mit Ulbrichtkugel zuverlässige Ergebnisse liefern. Abschließend werden die Ergebnisse von zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an diesen Farbstoffen vorgestellt und die Gültigkeit der Strickler-Berg-Gleichung demonstriert.

5.3.1 Vergleich von konventionellen und Ulbrichtkugelmessungen

Die unterschiedlichen Aufbauten für konventionelle und Ulbrichtkugelmessungen erfordern eine separate Bestimmung der Kalibrationsfaktoren (s.o.). Hier soll verifiziert werden, dass Emissionsspektren von Farbstoffen, die mit Hilfe unterschiedlicher Apparaturen gemessen werden, in ihrer Form übereinstimmen. Beispielhaft sind in Abbildung 5.8 die normierten Emissionsspektren von Coumarin 120 in Ethanol und POPOP in Cyclohexan von konventioneller und Ulbrichtkugelmessung gezeigt. Bei den Ulbrichtkugelmessungen werden außerdem die Konzentrationen der Fluorophorlösung variiert. Coumarin 120 wird für diese Messungen bei 350 nm angeregt, POPOP bei 358 nm.

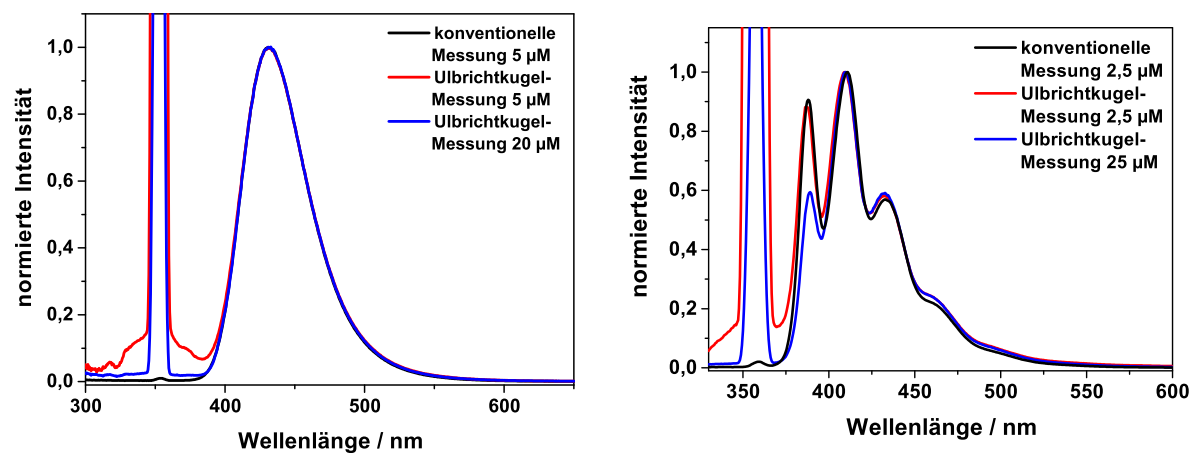


Abbildung 5.8: Vergleich der Emissionsspektren von Coumarin 120 (links) und POPOP (rechts) gemessen mit dem konventionellen AES-Aufbau und dem Ulbrichtkugelaufbau.

Werden die Emissionsspektren der konventionellen Messung von Coumarin 120 mit den Spektren der Ulbrichtkugelmessungen verglichen, so ist eine gute Übereinstimmung der Spektren zu erkennen. In allen drei Emissionsspektren liegt das Emissionsmaximum bei 428 nm. Für die konventionelle Messung ist nahezu kein Rayleighsignal im Spektrum zu erkennen, bei den Ulbrichtkugelmessungen hängt das Verhältnis von Streusignal zu Emissionssignal deutlich von der Konzentration der Fluorophorlösung ab. Wird die Konzentration erhöht, so nimmt der Anteil des Streusignals, durch verstärkte Absorption und einen höheren Anteil an Emission, ab. Dieses ist in Abbildung 5.8 durch den deutlich geringeren Untergrund des Streusignals der 20 μM -Lösung im Vergleich zu dem Spektrum der 5 μM -Lösung erkennbar.

Beim Vergleich der Spektren von POPOP ist zu erkennen, dass die Emissionen der konventionellen Messung und der Ulbrichtkugelmessung mit geringerer Fluorophorkonzentration (2,5 μM) sehr gut übereinstimmen. Auch hier ist jedoch eine Beeinflussung des Emissionsspektrums der Ulbrichtkugelmessung durch das Streusignal zu beobachten. Das Emissionsspektrum der Ulbrichtkugelmessung mit einer hohen Fluorophorkonzentration (25 μM) weist dagegen eine deutlich geringere Intensität im kurzwelligen Spektralbereich auf. Diese Intensitätsabnahme ist auf Reabsorption zurückzuführen. Durch die mehrfachen Reflexionen in der Ulbrichtkugel wird der effektive Lichtweg durch die Küvette deutlich erhöht und das bereits emittierte Licht kann, aufgrund der Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum von POPOP, wieder absorbiert werden (vgl. Abschnitt 2.4.4). Ulbrichtkugelmessungen von Fluorophoren mit kleinen Stokes-Verschiebungen sollten daher mit gering konzentrierten Proben durchgeführt werden.

Reabsorptionskorrektur

Der Einfluss der Reabsorption auf die Emissionsspektren kann rechnerisch korrigiert werden. Neben dem Absorptionsspektrum der Probe muss für die Korrektur der Reabsorption in den Ulbrichtkugelmessungen auch die Form des Emissionsspektrums ohne Reabsorption bekannt sein.

Für die Korrektur wird davon ausgegangen, dass das emittierte Licht nicht direkt gemessen wird, sondern vor der Detektion eine Strecke L durch die Farbstofflösung zurücklegt und dabei zum Teil wieder absorbiert wird. Der Zusammenhang zwischen gemessenem Spektrum $I_m(\lambda)$ und dem Spektrum ohne Reabsorption $I_0(\lambda)$ kann dann durch die Anwendung des Lambert-Beer-Gesetzes beschrieben werden.^[126]

$$I_m(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot L} \quad (5.9)$$

Der Faktor $10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot L}$ entspricht der Transmission der Lösung für die Strecke L und ist wie die Absorption wellenlängenabhängig. Bei den konventionellen Messungen kann bei gleichem Aufbau eine konstante Wellenlänge L für alle Probenlösungen bestimmt werden ($L = 0,5$ cm).

Im Fall von Ulbrichtkugelmessungen kann kein fester Wert für L angegeben werden, da die Häufigkeit des Lichtdurchtritts durch die Küvette von der Anzahl der Reflexionen in der Kugel abhängt und damit auch von der Absorption der Probe. Für jeden Fluorophor und jede Konzentration muss daher ein separater Wert für L bestimmt werden. Hierfür wird ein konventionell gemessenes AE-Spektrum benötigt und mit Hilfe von Gleichung 5.9 L bestimmt. L wird so lange variiert, bis die Form des Referenzspektrums reproduziert wird. In Abbildung 5.9 sind auf der linken Seite die POPOP-Spektren der Ulbrichtkugelmessungen bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt und auf der rechten Seite die nach Gleichung 5.9 korrigierten Spektren zusammen mit dem Referenzspektrum der konventionellen Messung. In diesem Beispiel liegen die Weglängen zwischen 1,6 und 1,8 cm, je höher die Konzentration ist, desto größer ist der Unterschied zur konventionellen Messung.

Der Vergleich der Gemessenen mit den korrigierten Spektren zeigt deutlich, dass der Einfluss der Reabsorption weitgehend aus den Spektren entfernt werden kann. Diese Korrektur ist insbesondere dann von großer Bedeutung, wenn mit Hilfe der Ulbrichtkugelmessungen die Quantenausbeuten von Farbstoffen bestimmt werden, bei denen Absorptions- und Emissionsspektrum überlappen.

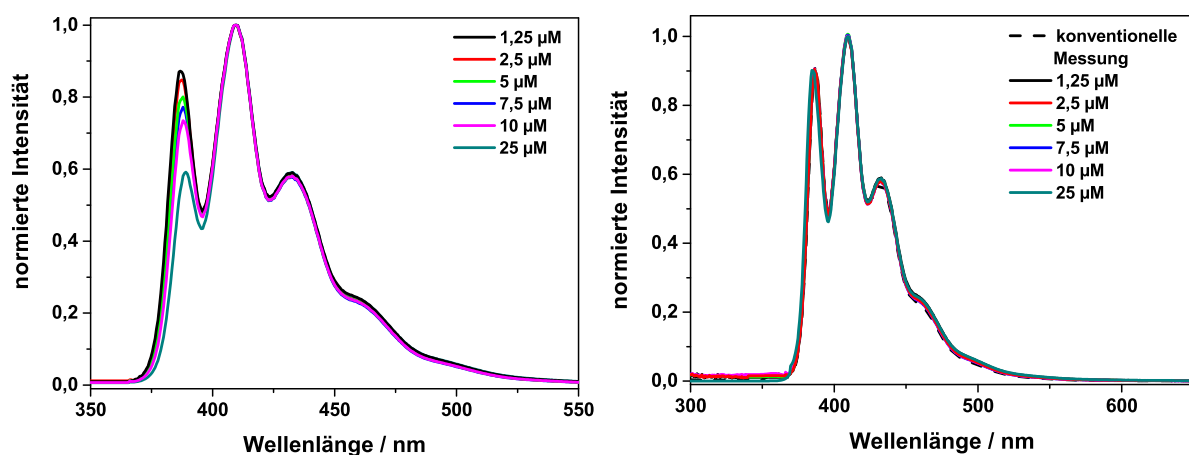


Abbildung 5.9: Vergleich der Emissionsspektren von POPOP mit dem Ulbrichtkugelaufbau bei verschiedenen Konzentrationen und der nach Gleichung 5.9 korrigierten Spektren.

5.3.2 Vergleich von relativen und absoluten Quantenausbeuten

Relative und absolute Quantenausbeuten werden aus Messungen mit unterschiedlichen Messaufbauten ermittelt. In diesem Abschnitt soll demonstriert werden, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern. Für alle Messungen beträgt die Fluorophorkonzentration $2,5 \mu\text{M}$, um den Einfluss der Reabsorption auf die Quantenausbeute gering zu halten. Zur Ermittlung der relativen Quantenausbeuten wird POPOP ($\phi = 0,93$) als Referenzfarbstoff verwendet. Im Vorfeld der Bestimmung der absoluten Quantenausbeuten wird eine Reabsorptionskorrektur durchgeführt (s.o.), bei der die Spektren zur Ermittlung der relativen Quantenausbeute als Referenz dienen.

Die erhaltenen Quantenausbeuten von sechs Referenzfarbstoffen¹ sind, zusammen mit den Emissionsmaxima der Fluorophore, in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Vergleich der relativ und absolut bestimmten Quantenausbeuten verschiedener Referenzfarbstoffe.

Farbstoff	LM	$\lambda_{em,max}$ [nm]	QA _{relativ} [%]	QA _{absolut} [%]	Abweichung [%]	Literatur
Tryptophan	Wasser	349	14	13	8	14 ^[131,132]
CM 120	EtOH	427	83	87	5	51 ^[133] 75 ^[134]
CM 102	EtOH	464	80	78	3	95 ^[135] , 58 ^[134]
CM 153	MeOH	543	39	35	11	38 ^[136] , 46 ^[137]
RhoB	EtOH	568	78	72	8	46 ^[138] , 65 ^[139] , 70 ^[140] , 97 ^[141]
DCM*	MeOH	627	28	26	8	43 ^[142]
Py 2	EtOH	710	12	12	0	-

Die Quantenausbeuten, die mit Hilfe der beiden Methoden bestimmt wurden, stimmen relativ gut überein. Die größte relative Abweichung wird für Coumarin 153 (11 %) beobachtet, die absolute Abweichung beträgt hier aber nur 4 %. Es ist außerdem keine Abhängigkeit der Abweichung von der Emissionswellenlänge zu erkennen. Somit können beide Methoden sowohl im UV- als auch im sichtbaren Spektralbereich angewendet werden.

Werden die Werte mit den Literaturwerten für die einzelnen Farbstoffe verglichen, so wird deutlich, dass die Übereinstimmungen der in unserem Labor gemessenen relativen und absoluten Quantenausbeuten deutlich besser ist, als die Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Der Vergleich der verschiedenen Literaturwerte der Quantenaus-

¹Die systematischen Namen der Referenzfarbstoffe sind im Abkürzungsverzeichnis (Seite 213) angegeben

beuten für die einzelnen Fluorophore zeigt, dass in der Literatur sehr große Varianzen der Werten beobachtet werden. Oft sind die Unterschiede von Quantenausbeuten durch fehlerhafte Annahmen in der Quantenausbeute des Referenzfarbstoffs begründet. Die Möglichkeit, in unserem Labor absolute und relative Quantenausbeuten zu bestimmen, bietet den Vorteil, dass Fehler in den einzelnen Methoden schnell erkannt und gegebenenfalls korrigiert werden können.

5.3.3 Lebenszeitmessungen

Um die Qualität des neuen *TCSPC*-Messaufbaus zu testen, werden für die verschiedenen Referenzfarbstoffe die Fluoreszenzlebenszeiten im Emissionsmaximum bestimmt. Der Vergleich mit Literaturwerten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung, eine Auswahl der Ergebnisse wird in Tabelle 5.4 präsentiert. Die mit unserem Aufbau gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten weichen um maximal 6 % von den Literaturwerten ab. Auch hier ist keine Abhängigkeit der Abweichung von der Wellenlänge des Emissionsmaximums erkennbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass sowohl das Detektionssystem, als auch die Auswerteprozedur zur Ermittlung der Lebenszeiten, im UV- und im sichtbaren Spektralbereich zuverlässige Werte liefern.

Tabelle 5.4: Vergleich der gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten der verschiedenen Referenzfarbstoffe mit Literaturwerten.

Farbstoff	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{em,max}}$ [ns]	τ [ns]	$\tau_{\text{Literatur}}$ [ns]	Abweichung [%]
PPO	EtOH	361	1,39	1,48 ^[143]	6
DPA	CyH	406	5,63	5,85 ^[69]	4
CM 102	CyH	406	2,60	2,60 ^[144]	0
POPOP	CyH	409	1,11	1,13 ^[145]	2
POPOP	EtOH	417	1,35	1,39 ^[145]	3
CM 120	EtOH	427	3,65	3,64 ^[146]	1
CM 153	MeOH	534	4,17	4,30 ^[144]	3
Rho B	H ₂ O	575	1,78	1,74 ^[144]	2
Rho 101	EtOH	586	4,56	4,46 ^[147]	2

Die Abweichungen der hier gemessenen Werte von den Literaturwerten sind für die Lebenszeitmessungen deutlich geringer als für die Bestimmung der Quantenausbeuten (Abschnitt 5.3.2). Bei der Bestimmung von relativen Quantenausbeuten stellt die Quantenausbeute des Referenzfarbstoffs eine erhebliche Fehlerquelle dar. Eine solche Referenzierung findet bei der Bestimmung von Fluoreszenzlebenszeiten nicht statt. Die

Quantenausbeute ist jedoch trotzdem die Kenngröße eines Fluoreszenzfarbstoffs, die in der Literatur verbreitet verglichen wird, da der experimentelle Aufwand zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten erheblich höher ist als für die Bestimmung von Quantenausbeuten.

Anwendung der Strickler-Berg-Gleichung

Um die Gültigkeit der Strickler-Berg-Gleichung zu demonstrieren, werden aus den gemessenen Lebenszeiten und Quantenausbeuten der Fluorophore die natürlichen Lebenszeiten τ_0 nach Gleichung 2.8 berechnet. Diese Werte werden im Folgenden mit den natürlichen Lebenszeiten $\tau_{0,SB}$ verglichen, die mit Hilfe der Strickler-Berg-Gleichung (Gleichung 2.13) aus den Absorptions- und Emissionsspektren ermittelt werden.

In Tabelle 5.5 sind die Emissionsmaxima und Stokes-Verschiebungen der verwendeten Farbstoffe zusammen mit den gemessenen Lebenszeiten und Quantenausbeuten angegeben. Außerdem sind die mit Gleichung 2.8 berechneten natürlichen Lebenszeiten und die gemäß der Strickler-Berg-Gleichung (Gleichung 2.13) ermittelten natürlichen Lebenszeiten zusammen mit den relativen Abweichungen dieser Werte zueinander aufgelistet.

Tabelle 5.5: Natürliche Lebenszeiten ausgewählter Farbstoffe berechnet aus den gemessenen Lebenszeiten und Quantenausbeuten und über die Strickler-Berg-Gleichung.

Farbstoff	LM	$\lambda_{em,max}$ [nm]	Stokes-Shift [cm ⁻¹]	ϕ [%]	τ [ns]	τ_0 [ns]	$\tau_{0,SB}$ [ns]	Abweichung [%]
PPO	CyH	356	1990	83	1,57	1,89	1,99	5
PPO	EtOH	361	4060	93	1,39	1,50	1,65	9
DPA	EtOH	405	760	50	5,84	11,67	11,30	3
DPA	CyH	406	780	91	5,63	6,16	6,66	7
CM 102	CyH	406	430	76	2,60	3,41	3,53	3
POPOP	CyH	409	3450	93	1,11	1,19	1,38	14
POPOP	EtOH	417	3800	98	1,35	1,38	1,57	9
CM 120	EtOH	427	4450	83	3,65	4,40	6,14	28
Perylene	CyH	438	460	68	3,97	5,84	6,38	8
CM 102	EtOH	464	4070	80	4,53	5,66	5,80	2
CM 153	MeOH	534	4300	39	4,17	10,69	5,56	93
Rho B	EtOH	568	720	78	3,35	4,30	4,63	7
Rho 101	EtOH	586	610	96	4,56	4,75	5,14	8
DCM*	EtOH	627	4580	28	2,01	7,18	5,24	37

In Abbildung 5.10 sind die Abweichungen der beiden Werte für die natürliche Lebenszeit, die über die Gleichungen 2.13 und 2.4.2 bestimmt werden, gegen die Stokes-Verschiebungen der Emission aufgetragen. Für fast alle Farbstoffe ist eine sehr gute

Übereinstimmung zu erkennen, die Abweichungen liegen zumeist im einem Bereich von 10 %. Lediglich die Fluorophore Coumarin 153 in Methanol und Coumarin 120 und DCM* in Ethanol zeigen große Abweichungen zwischen 28 und 93 %. Für diese Fluorophore werden gleichzeitig die größten Stokes-Verschiebungen der Emission detektiert. Diese Beobachtungen können erklärt werden, wenn die Bedingungen für die Gültigkeit der Strickler-Berg-Gleichung betrachtet werden (Seite 16). Es dürfen bei der Anregung keine signifikanten geometrischen Änderungen im Fluorophor stattfinden. Große Stokes-Verschiebungen können jedoch ein Hinweis auf solche Änderungen sein. Somit liefert der Vergleich der natürlichen Lebenszeiten, die nach den Gleichungen 2.13 und 2.4.2 bestimmt werden, Hinweise auf geometrische Änderungen im Fluorophor infolge der optischen Anregung.

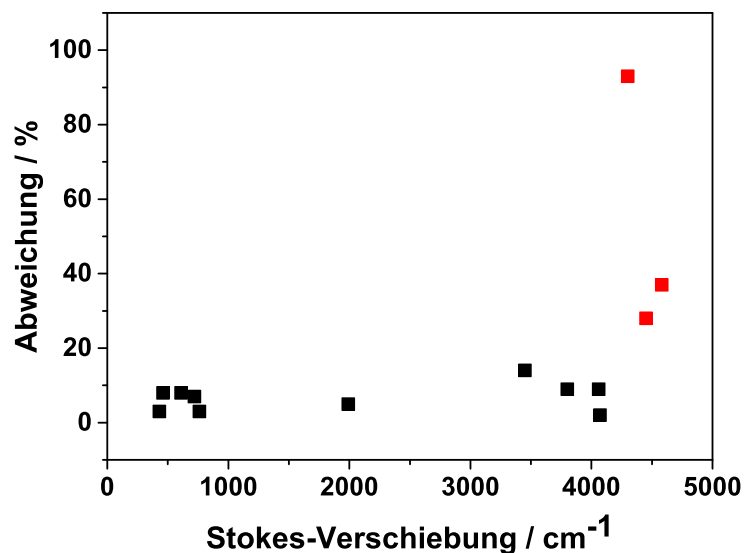


Abbildung 5.10: Korrelation der Abweichungen der natürlichen Lebenszeiten mit den Stokes-Verschiebungen der Emission.

6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der umfassenden spektroskopischen Charakterisierung verschiedener Donor-Akzeptor-Fluoreszenzfarbstoffe vorgestellt.

Die Kombination von statischen und dynamischen Fluoreszenzmessungen ermöglichen die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Emission der Farbstoffe. Die Analyse der Fluoreszenzeigenschaften der Donor-Akzeptor-Verbindungen bei tiefen Temperaturen erlauben zudem erstmalig eine Quantifizierung dieses Einflusses. Im Hinblick auf potentielle technische Anwendungen der Farbstoffe bietet die Erweiterung des Messsystems um die Ulbrichtkugel die einmalige Möglichkeit, auch die Fluoreszenz der Feststoffe umfassend zu charakterisieren.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Analysen der Verbindungen werden mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen verglichen, um einen umfassenden Einblick in den Zusammenhang zwischen der Struktur eines Farbstoffes und seinen Emissionseigenschaften zu erhalten.

Zunächst werden die photophysikalischen Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Farbstoffen diskutiert, in denen eine Benzodiazaborolyleinheit als Elektronendonator agiert. Die erstmalige systematische Untersuchung entsprechender Farbstoffe mit unterschiedlichen Akzeptorgruppen soll das Potential dieser Verbindungen für technische Anwendungen demonstrieren. Insbesondere wird hierbei auf die hervorragenden Eigenschaften der benzodiazaborolylbasierten Farbstoffe für den Einsatz in Fluoridsensoren eingegangen.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Benzodiazaborolyleinheit erlauben es, diese funktionelle Gruppe in Abhängigkeit ihrer Substituenten sowohl als Elektronendonator, als auch als Elektronenakzeptor in Fluoreszenzfarbstoffen einzusetzen. Somit bietet sich die einmalige Möglichkeit, Donor-Akzeptor-Farbstoffe zu erzeugen, in denen beide Einheiten einer Substanzklasse entstammen. Die spektroskopischen Eigenschaften solcher Farbstoffen werden im Rahmen dieses Kapitels ebenfalls diskutiert.

Zuletzt werden Farbstoffe untersucht, in denen eine Dicarba-*closo*-dodecarboraneinheit als Elektronenakzeptor dient. Für derartige Verbindungen werden ungewöhnliche optische Eigenschaften beobachtet. Neben großen Stokes-Verschiebungen zeigen substituierte

Carborane außergewöhnlich hohe Quantenausbeuten im Festkörper, was sie für technische Anwendungen sehr interessant macht.

Aufgrund der großen Menge untersuchter Verbindungen können in diesem Kapitel lediglich ausgewählte Ergebnisse präsentiert werden. Weitere Resultate der spektroskopischen Charakterisierung und insbesondere Informationen zur Synthese und Struktur der Verbindungen können den, im Rahmen von Kooperationen entstandenen, Veröffentlichungen [1] – [10] entnommen werden.

6.1 Benzodiazaborole als Donor-Einheit in Donor-Akzeptor-Verbindungen

Zu Beginn der photophysikalischen Untersuchungen an benzodiazaborolylbasierten Fluorophoren wurde davon ausgegangen, dass diese Einheit in Donor-Akzeptor-Farbstoffen als Akzeptor agiert. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, war die theoretische Erwartung, dass die Benzodiazaborolyleinheit aufgrund des freien p_z -Orbitals und des Elektronendefizits am dreibindigen Bor in der Lage sein sollte, Elektronendichte aufzunehmen und somit analog zur Dimesitylboryleinheit zu reagieren. Die Kombination von spektroskopischen Messungen in unserer Arbeitsgruppe mit quantenmechanischen Berechnungen hat jedoch gezeigt, dass diese funktionelle Einheit kein Akzeptor- sondern ein Donorverhalten aufweist.^[56] Ein Ziel dieser Arbeit ist daher die systematische spektroskopische Untersuchung verschiedener Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Benzodiazaborolen als Elektronendonoren und eine Einordnung der Donorstärke dieser Einheit.

6.1.1 Photophysikalische Eigenschaften π -verbrückter Donor-Akzeptor-Verbindungen

Der allgemeine Aufbau von Donor-Akzeptor-Verbindungen (Abbildung 6.1, oben) und der hier verwendeten Benzodiazaborolyl- und Dimesitylboryleinheit wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben. Hier werden zunächst die photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe **1a** - **c** und **2** diskutiert, in denen die benzodiazaborolyl-Donoreinheit mit einer Dimesitylboryleinheit (BMes₂) oder einer Cyanogruppe als Akzeptor kombiniert ist. In beiden Fällen wird zudem das π -System zwischen Donor und Akzeptor variiert

(Abbildung 6.1). Die wichtigsten Ergebnisse der photophysikalischen Messungen der vier Verbindungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

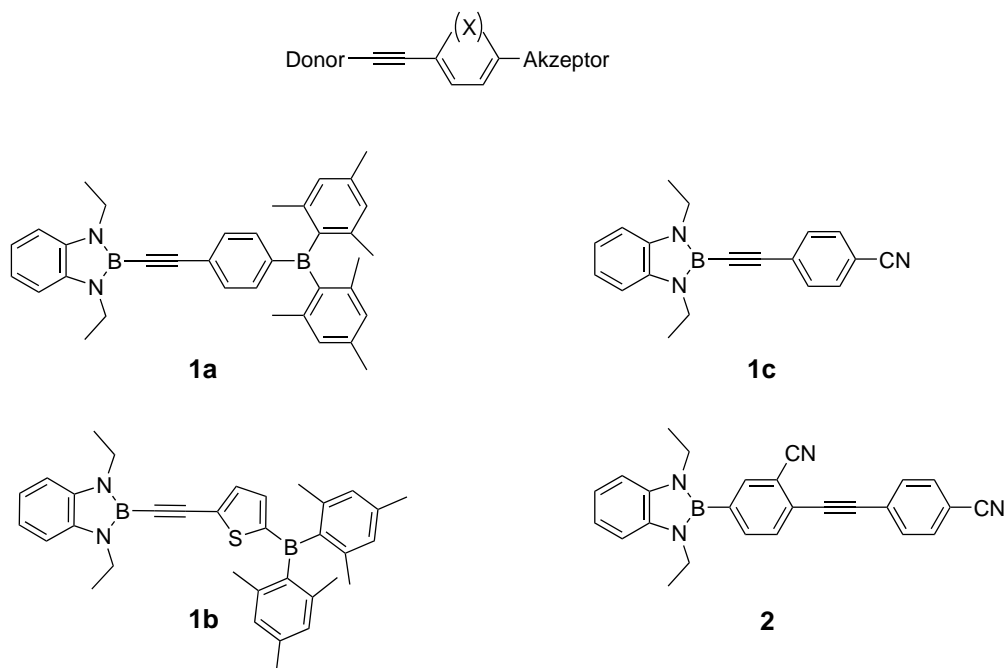


Abbildung 6.1: Strukturformeln der Benzodiazaborole **1a-c** und **2**.

Absorption

Die Auswirkungen der Variation von π -System und Akzeptoreinheit auf die photophysikalischen Eigenschaften kann gut anhand des Vergleiches der Absorptionsspektren der vier Fluorophore im unpolaren Cyclohexan verdeutlicht werden (Abbildung 6.2). Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **1a** und **1c** sind nahezu identisch ($\lambda_{max} = 342$ nm und 343 nm). In beiden Verbindungen sind Donor und Akzeptor über das gleiche π -System verbrückt. Die Variation des Akzeptors hat hier kaum Auswirkung auf die Absorptionsspektren. Wird dagegen der Phenylring in Verbindung **1a** durch einen Thiophenring ersetzt (**1b**), führt dieses zu einer signifikanten Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen ($\lambda_{max,1b} = 373$ nm). Gleichzeitig wird ein etwas höherer Extinktionskoeffizient beobachtet (**1a**: $\epsilon = 20320$ L/(mol·cm); **1b**: $\epsilon = 22520$ L/(mol·cm)).

Die Rotverschiebung der Absorptionsbande bei der Substitution von Phenyl- durch Thiophenringe im π -System wurde auch von Branger *et al.* für verschiedene Dimethylborylverbindungen beobachtet.^[148] Sie führen diese Verschiebung unter Anderem auf die höhere Elektronendichte des Thiophens im Vergleich zum Phenylring zurück. Das

Tabelle 6.1: Photophysikalische Daten der Donor-Akzeptor-Farbstoffe **1a-c** und **2**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
1a	ber. ^a	325			
	CyH	342	421	4930	76
	Tol	343	458	6640	71
	CHCl ₃	342	481	8070	56
	THF	342	503	9140	2
	CH ₂ Cl ₂	342	511	9250	47
	CH ₃ CN	335	391 / 572	6890 / 13680	16
1b	ber. ^a	352			
	CyH	374	418 / 441	3910	83
	Tol	370	473	5690	72
	CHCl ₃	370	495	6650	65
	THF	373	516	7550	5
	CH ₂ Cl ₂	371	525	7980	49
	CH ₃ CN	354	394 / 567	10100	18
1c	CyH	343	405 / 424	4110	21
	THF	339	477	8580	5
2	ber. ^b	332			
	CyH	300	426	8610	60
	Tol	301	470	10250	49
	CHCl ₃	301	497	11710	34
	THF	300	334 / 532	12230	16
	CH ₂ Cl ₂	300	530	12900	13
	CH ₃ CN	298	340 / 617	16400	0,1

^a: siehe [3], ^b: siehe [2]

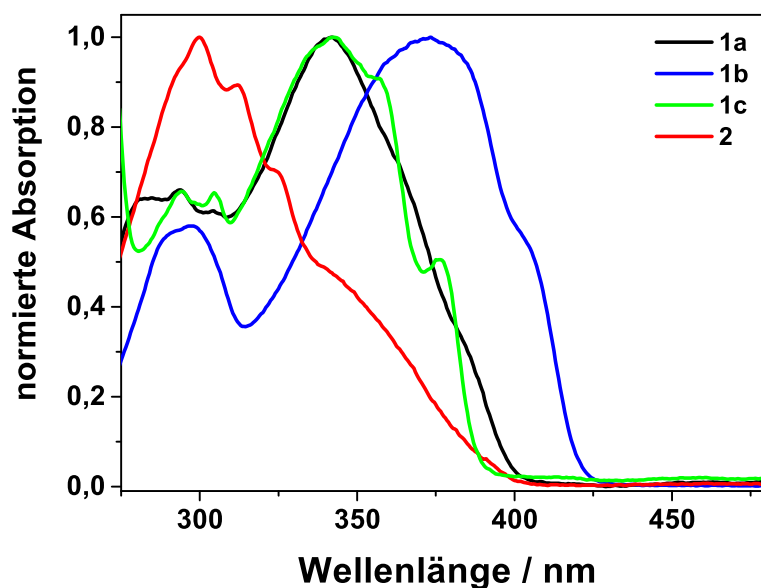


Abbildung 6.2: Vergleich der Absorptionsspektren in Cyclohexan für **1a-c** und **2**.

Thiophen ist besser polarisierbar, wodurch der Elektronentransfer zwischen Donor- und Akzeptor verbessert wird. Weiterhin werden für thiophenverbrückte Benzodiazaborole in der Regel geringere Torsionswinkel festgestellt, als für Verbindungen mit einem Phenylring am π -System.^[56,149] Ein kleinerer Torsionswinkel führt dazu, dass das System eine größere Planarität aufweist und die Delokalisierung der π -Elektronen weiter erhöht wird.

Die Rotverschiebung der Absorption von Verbindung **1b** im Vergleich zu **1a** kann auch von theoretischen Modellen bestätigt werden.^[3] Hierzu wurden die HOMO-LUMO-Lücken (HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*; LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) von **1a** und **1b** berechnet. Für Verbindung **1a** wird eine Energielücke von 3,81 eV ermittelt, die einer Absorptionswellenlänge von 325 nm entspricht. Verbindung **1b** weist dagegen laut den Berechnungen eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke von 3,52 eV auf, somit liegt das berechnete Absorptionsmaximum bei einer höheren Wellenlänge von 352 nm. Für beide Verbindungen liegt das berechnete Absorptionsmaximum im Vergleich zu den gemessenen Maxima bei geringeren Wellenlängen. Diese Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten sind bekannt und werden auf die fehlende Lösungsumgebung in den Modellierungen zurückgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.5).

Die Absorption von Verbindung **2** ist mit einem Absorptionsmaximum von 300 nm deutlich blauverschoben zu denen der anderen Verbindungen. Mit der Einführung des acetylen-substituierten Phenylrings wird ein zweiter starker Akzeptor in das System eingebracht. Die HOMO-LUMO-Berechnungen zeigen, dass ein signifikanter Anteil des LUMOs auf dem acetylen-substituierten Phenylring lokalisiert ist.^[2] Neben dem Maximum bei 300 nm ist im Absorptionsspektrum von **2** eine Schulter bei etwa 350 nm zu erkennen. Die große Veränderung im Absorptionsspektrum zeigt, dass die elektronische Situation in Verbindung **2** sich deutlich von der in Verbindung **1c** unterscheidet. Das berechnete Absorptionsmaximum für den HOMO-LUMO-Übergang von **2** liegt bei 332 nm. In Analogie zu den Beobachtungen für **1a** und **1b**, dass das berechnete Absorptionsmaximum in der Regel blauverschoben zum Gemessenen auftritt, ist anzunehmen, dass die Schulter im Absorptionsspektrum bei etwa 350 nm den HOMO-LUMO-Übergang repräsentiert. Die Bande bei 300 nm könnte durch einen HOMO-1→LUMO-Übergang zustande kommen. Da jedoch nur die HOMO und LUMO-Lagen berechnet wurden, kann die Absorptionsbande bei 300 nm mit keinem berechneten Maximum verglichen werden.

Emission

Für alle vier Fluorophore wird eine Emission detektiert, deren Maximum von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Die Emissionsmaxima im unpolaren Cyclohexan liegen zwischen 405 und 441 nm, beim Wechsel zum polaren Acetonitril wird eine Rotverschiebung von 6190 – 8750 cm⁻¹ beobachtet ($\lambda_{em,max} = 567 - 617$ nm). In Cyclohexan ist für die Verbindungen **1b** und **1c** außerdem eine Vibrationsstruktur in der Emission vorhanden, in den Lösungsmitteln höherer Polarität ist nur eine breite Emissionsbande zu erkennen (Abbildung 6.3).

Die Tatsache, dass das Absorptionsmaximum weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist, während sich die Emissionsbande mit steigender Polarität zu größeren Wellenlängen verschiebt, weist auf ein geringes Dipolmoment im Grundzustand und ein hohes Dipolmoment im angeregten Zustand hin (vgl. Kap. 2.4.5). Die Rotverschiebung des Emissionsmaximums ist auch mit bloßem Auge erkennbar, wie ein Foto der Emissionen von Verbindung **1a** in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigt (Abbildung 6.3, rechts). Alle vier Fluorophore weisen also ein ausgeprägtes Donor-Akzeptor-Verhalten auf.

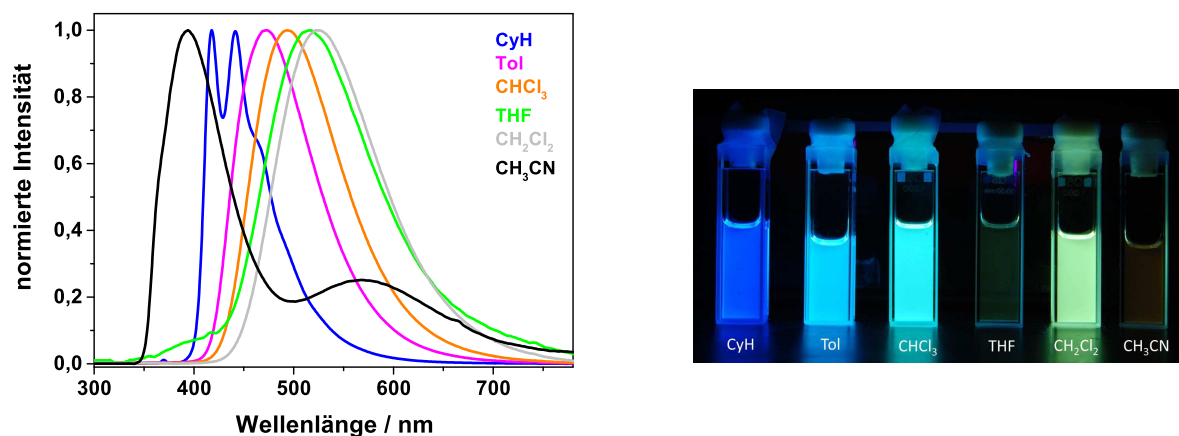


Abbildung 6.3: Emissionsspektren von **1b** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität sowie das Foto der Emission von **1a** in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Quantenausbeuten der Verbindungen zeigen ein gleichartiges Verhalten der vier Fluorophore. Im unpolaren Cyclohexan wird in allen Fällen die höchste Quantenausbeute detektiert. Mit Werten von etwa 80 % in Cyclohexan für die Verbindungen **1a** und **1b** zeigen die dimesitylborylsubstituierten Farbstoffe hohe Quantenausbeuten. Während der cyanosubstituierte Fluorophor **1b** mit 21 % in Cyclohexan relativ geringe Quantenausbeuten aufweist, liegen die Werte für **2** (60 % in CyH) in einem mittleren Bereich. Mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel nimmt die Quantenausbeute bei allen vier Verbindungen ab. Besonders in Tetrahydrofuran und Acetonitril ist die Quantenausbeute sehr gering (siehe Foto in Abbildung 6.3).

Photoreaktion

Die geringen Quantenausbeuten in THF und Acetonitril zeigen, dass in diesen Lösungsmitteln ein signifikanter Desaktivierungsprozess auftreten muss. Auch in den Emissionsspektren sind Unterschiede zwischen den Emissionen in THF und Acetonitril und den anderen Lösungsmitteln zu erkennen. In Acetonitril wird bei allen Messungen neben der langwelligeren Emissionsbande eine weitere Bande mit einem Maximum im UV-Bereich ($\lambda_{max,1a} = 391$ nm, $\lambda_{max,1b} = 394$ nm, $\lambda_{max,2} = 340$ nm) detektiert. Für Verbindung **2** ist eine solche kurzwellige Bande auch in THF zu beobachten ($\lambda_{max,2} = 334$ nm). Bei den Verbindungen **1a-c** ist in diesem Bereich eine Schulter im Emissionsspektrum in THF zu erkennen (vgl. Abbildung 6.3, links).

Das Auftreten dieses weiteren Emissionsmaximums im blauen Spektralbereich ist auf eine Reaktion zwischen Fluorophor und Lösungsmittel zurückzuführen. Beide Lösungsmittel verfügen über ein bzw. zwei freie Elektronenpaare und können über diese an das dreibindige Bor koordinieren. Hierdurch wird das freie p_z -Orbital am Bor besetzt und

somit die π -Konjugation unterbrochen. Es kann infolge der Koordination sogar zu einer Spaltung der B-C-Bindung kommen. Zu beobachten ist weiterhin, dass die Intensität der kurzwelligen Emission mit der Dauer der UV-Bestrahlung korreliert, die Koordination des Lösungsmittels an den Fluorophor wird also durch das UV-Licht verstärkt. Um die Effekte der Zersetzungsreaktion in den Emissionsspektren gering zu halten, werden für empfindliche Verbindungen die Integrationszeiten bei der Aufnahme der Spektren gering gehalten. Da bei den hier betrachteten Farbstoffen die UV- und die langwellige Emissionsbande weit auseinander liegen, können aus den Spektren ohne Probleme die Emissionsmaxima und Stokes-Verschiebungen bestimmt werden.

Übergangsdipolmoment

Die ausgeprägte Abhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums von **1a-c** und **2** von der Lösungsmittelpolarität weist auf ein großes Dipolmoment im angeregten Zustand hin, und somit auf eine Ladungsverschiebung vom Donor auf den Akzeptor während der Anregung des Fluorophors. In Abbildung 6.4 sind die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **1a**, **1b** und **2** gegen die Orientierungspolarisation des jeweiligen Lösungsmittels aufgetragen. Mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung (Gleichung 2.15, S. 21) kann aus der Steigung der linearen Anpassung die Änderung des Dipolmoments bei der Anregung, das sogenannte Übergangsdipolmoment, abgeschätzt werden. Diese Werte sind ebenfalls in der Abbildung angegeben. Sie weichen leicht von den bereits von uns veröffentlichten Werten ab,^[3] da erst eine erneute Messung der Emissionsspektren in Acetonitril¹ die Bestimmung der Stokes-Verschiebung für die langwellige Bande möglich gemacht hat. Diese konnte dann auch in der Bestimmung der Änderung des Dipolmoments berücksichtigt werden. Beim Anpassen der Geraden werden die Stokes-Verschiebungen in Toluol nicht einbezogen, da hier das sogenannte π -stacking auftritt. Dabei tritt das π -System des Toluols in Wechselwirkung mit dem π -System des Fluorophors. Die Folge ist, dass die Stokes-Verschiebung der Fluorophore in Toluol immer größer ist, als es nach der Lippert-Mataga-Gleichung zu erwarten wäre.^[91] Die Übergangsdipolmomente von **1a**, **1b** und **2** betragen 22,3 D, 19,4 D und 21,2 D. Diese hohen Werte zeigen, dass durch die Übertragung von Ladungsdichte vom Donor auf den Akzeptor eine große Ladungstrennung im angeregten Zustand vorliegt.

¹Es wurden neue Messungen mit kurzer Integrationszeit durchgeführt, um den Anteil der Emissionsbande, die durch die Photoreaktion entsteht, gering zu halten. Mit diesen neuen Messungen war es möglich, das Emissionsmaximum der langwelligen Fluoreszenz zu bestimmen.

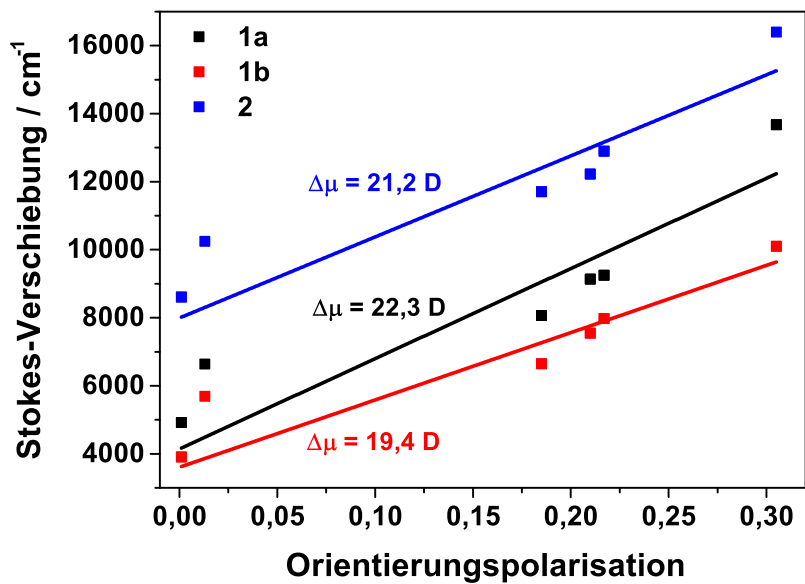


Abbildung 6.4: Lippert-Mataga-Auftragung für die Verbindungen 1a,b und 2.

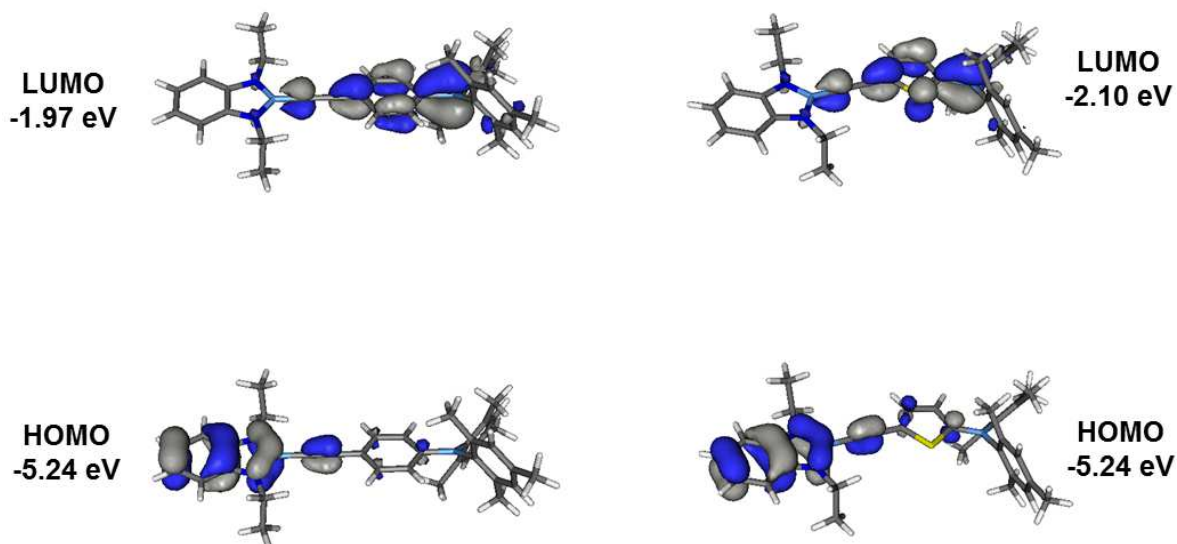


Abbildung 6.5: Darstellung der berechneten HOMOs und LUMOs für die Verbindungen 1a (links) und 1b (rechts).

Die Übertragung von Ladungsdichte bei der optischen Anregung kann auch durch quantenmechanische Berechnungen^[2,3] bestätigt werden. In Abbildung 6.5 sind die Orbitaldarstellungen für HOMO und des LUMO von **1a** und **1b** gezeigt. In diesen Bildern ist deutlich zu erkennen, dass sich HOMO und LUMO in unterschiedlichen Bereichen der Moleküle befinden. Während das HOMO für Verbindung **1a** zu 83 % auf der Benzodiazaborolyeinheit lokalisiert ist, hat diese Einheit nur noch einen Anteil von 6 % am LUMO. Hier ist die Elektronendichte auf der Phenylbrücke und der Dimesitylboryleinheit lokalisiert. Somit findet bei der Anregung ein signifikanter Ladungsübertrag statt, was bereits durch die hohe Lösungsmittelabhängigkeit der Emissionsspektren gezeigt werden konnte. Ein analoges Verhalten kann auch für Verbindung **1b** beobachtet werden.

Für Verbindung **2** wurde neben den Energien von HOMO und LUMO auch das Dipolmoment des Grundzustandes von $\mu_g = 7.5$ D berechnet. Dieses Dipolmoment ändert sich laut der experimentellen Bestimmung beim Übergang in den angeregten Zustand um 21 D (Abbildung 6.4). Somit ist das Dipolmoment im angeregten Zustand fast vier mal so groß wie im Grundzustand. Diese Ergebnisse bestätigen die große Änderung des Dipolmoments bei der optischen Anregung, die bereits anhand der starken Lösungsmittelabhängigkeit der Emission im Vergleich zu der lösungsmittelunabhängigen Absorption nachgewiesen wurde.

6.1.2 Einordnung der Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Benzodiazaborolyeinheit in Donor-Akzeptor-Farbstoffen als Elektronendonator agiert. Für solche Fluorophore werden hohe Übergangsdipolmomente ermittelt, die zeigen, dass im angeregten Zustand eine signifikante Ladungstrennung vorliegt, die auf eine Verschiebung von Ladungsdichte vom Donor auf den Akzeptor zurückzuführen ist.

Mit Hilfe der spektroskopischen Eigenschaften verschiedener Farbstoffe soll nun eine Einordnung der Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit erfolgen. Hierfür wird diese Einheit in den Fluorophoren **3a-d**, im Gegensatz zu den Verbindungen **1a-c** und **2**, keiner Akzeptorgruppe sondern anderen Donoreinheiten (Y) gegenüber gestellt (Abbildung 6.6). Als Elektronenakzeptor agiert in den Farbstoffen eine Cyanogruppe, die sich im π -System zwischen den beiden Elektronendonoren befindet. Mit Hilfe der photophysikalischen Messungen soll beurteilt werden, welche der Donoreinheiten Elektronendichte auf den Akzeptor verschiebt und somit die höhere Donorstärke aufweist. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

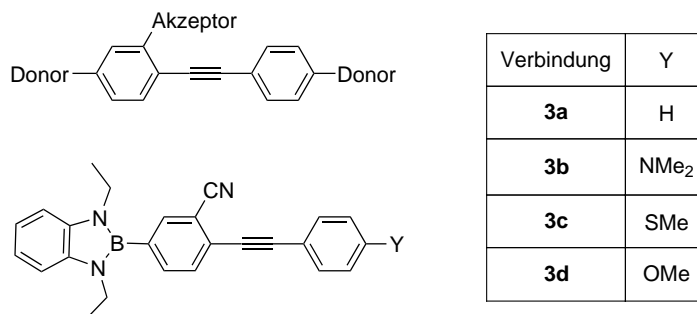


Abbildung 6.6: Allgemeine Struktur und Strukturformeln der Verbindungen **3a-d**.

Tabelle 6.2: Photophysikalische Daten der Verbindungen **3a-d**².

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
3a	CyH	295 / 324	406	6000	63
	Tol	298 / 326	356 / 441	7390	43
	CHCl ₃	297 / 327	354 / 464	9200	60
	THF	295 / 323	348 / 480	10730	2
	CH ₂ Cl ₂	295 / 326	487	10160	40
	CH ₃ CN	293 / 322	362 / 530	12250	2
3b	CyH	375	403 / 418	1640	100
	Tol	382	441	3400	94
	CHCl ₃	381	459	4170	55
	THF	378	478	5380	55
	CH ₂ Cl ₂	380	476	5100	63
	CH ₃ CN	375	522	7460	3
3c	CyH	349	387 / 408	4160	77
	Tol	351	439	5600	77
	CHCl ₃	349	462	6860	55
	THF	346	469	7700	2
	CH ₂ Cl ₂	347	486	8210	55
	CH ₃ CN	341	409 / 528	10390	2
3d	CyH	307 / 339	382 / 403	4600	100
	Tol	307 / 343	433	6200	74
	CHCl ₃	306 / 340	455	7400	69
	THF	338 / 340	465	8100	5
	CH ₂ Cl ₂	340 / 340	477	8600	60
	CH ₃ CN	336 / 335	510	10500	4

²Die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Fluorophors **3d** waren bereits zu Beginn dieser Arbeit bekannt.^[32]

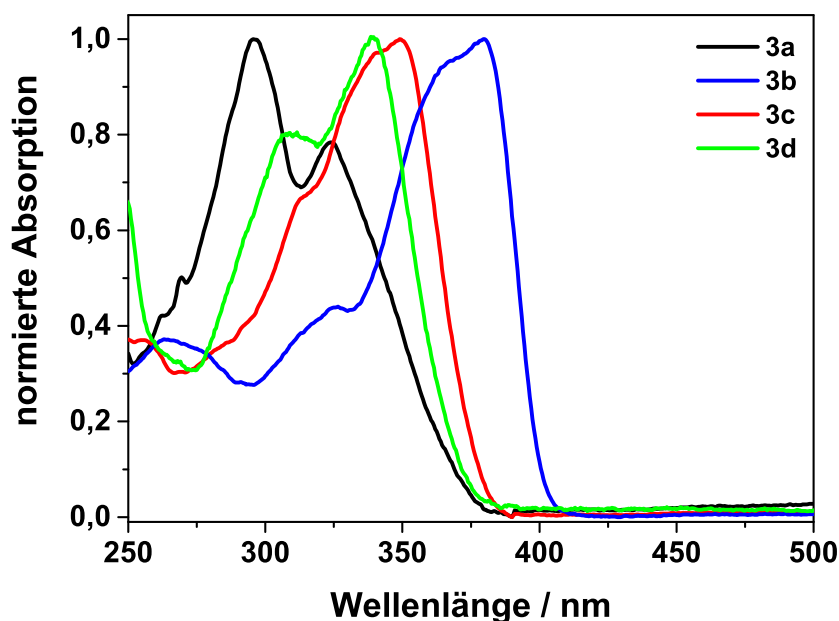


Abbildung 6.7: Absorptionsspektren der Fluorophore **3a-d** in Cyclohexan.

Absorption

Der Vergleich der Absorptionsmaxima der vier Verbindungen zeigt erneut keine signifikante Abhängigkeit von der Polarität des jeweiligen Lösungsmittels. Während die Lage der Absorptionsmaxima der Verbindungen **3c** und **3d** ähnlich ist ($\lambda_{max,CyH} = 349$ und 339 nm), tritt die Absorption von **3a** blauverschoben auf. Außerdem wird bei dieser Verbindung, genau wie für **3d**, eine deutliche Vibrationsstruktur in den Absorptionsspektren beobachtet. Die langwelligste Vibrationsbande hat ihr Absorptionsmaximum in Cyclohexan bei 324 nm.

Die Absorption von **3b** unterscheidet sich deutlich von den Absorptionen der anderen Verbindungen. Das Absorptionsmaximum in Cyclohexan ist deutlich rotverschoben ($\lambda_{max} = 375$ nm). Diese Rotverschiebung ist ein Hinweis darauf, dass die elektronische Situation bei der Anregung von **3b** eine Andere ist als bei den restlichen Verbindungen.

Emission

Alle vier Verbindungen zeigen eine lösungsmittelabhängige Emissionsbande. Im unpolaren Cyclohexan liegen die Emissionsmaxima im Bereich von $382 - 408$ nm, für **3b - d** sind in in diesem Lösungsmittel Vibrationsbanden zu erkennen (Abbildung 6.8 (links)).

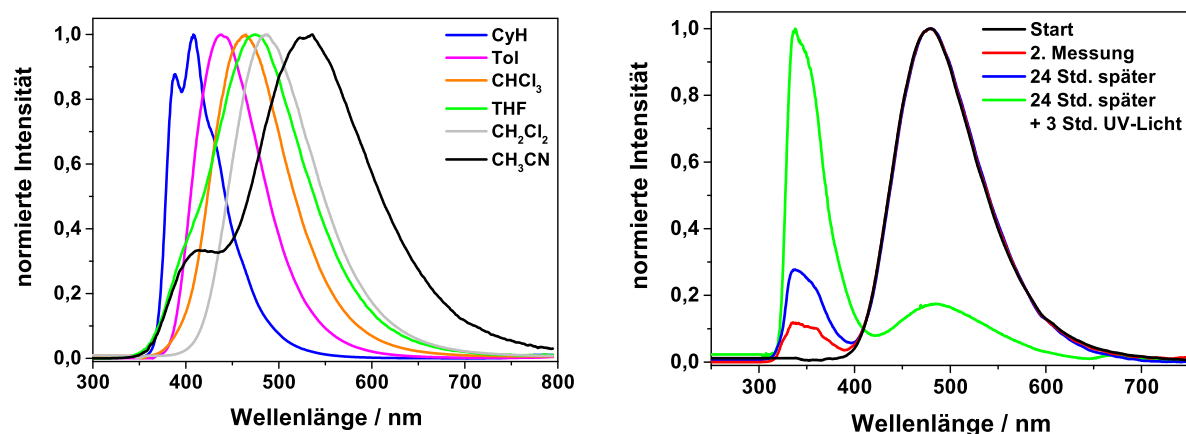


Abbildung 6.8: Emissionsspektren von Verbindung **3c** in verschiedenen Lösungsmitteln und Verhalten von **3a** in THF unter UV-Bestrahlung.

In den Lösungsmitteln höherer Polarität wird diese Vibrationsstruktur nicht beobachtet. In Acetonitril liegen die Maxima der Emissionsbande zwischen 510 und 530 nm und sind damit im Vergleich zu den Maxima in Cyclohexan um 100 bis 125 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

Für Verbindung **3a** wird in den meisten Lösungsmitteln (Tol, CHCl_3 , THF, CH_3CN) neben der erwarteten Fluoreszenzbande im Bereich von 400 – 530 nm auch eine Emissionsbande bei kürzeren Wellenlängen detektiert. Diese Bande zeigt nur eine geringe Polaritätsabhängigkeit. Sie entsteht, wie schon für die Verbindungen **1a,b** und **2** diskutiert, durch die Reaktion des Lösungsmittels³ mit dem dreibindigen Boratom. Emissionsmessungen von **3a** in Tetrahydrofuran zeigen, dass das Intensitätsverhältnis der kurz- und langwelligeren Banden von der Zeit abhängt. Die Reaktion, die zum Erscheinen der kurzwelligen Bande führt, wird durch UV-Licht verstärkt, wie das Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden nach 24 Stunden Lagerung und drei Stunden Bestrahlung zeigt (vgl. Abbildung 6.8 (rechts)). Eine solche Emissionsbande wird auch für **3c** in Acetonitril detektiert.

Übergangsdipolmoment

Da die Emissionen eine deutliche Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel zeigen, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das Dipolmoment im angeregten Zustand höher ist als im Grundzustand. Das Übergangsdipolmoment wird erneut mithilfe der Stokes-Verschiebungen (Tabelle 6.2) und der Orientierungspolarisationen der

³Die Reaktion kann mit Spuren von Wasser im Lösungsmittel ablaufen. Auch bei der Verwendung von getrockneten Lösungsmitteln kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass bei der Probenpräparation Spuren von Wasser in die Messlösung gelangen. Da das Ansetzen der Lösungen nicht unter Schutzgas erfolgt, kann schon die Luftfeuchtigkeit zu einer Reaktion führen.

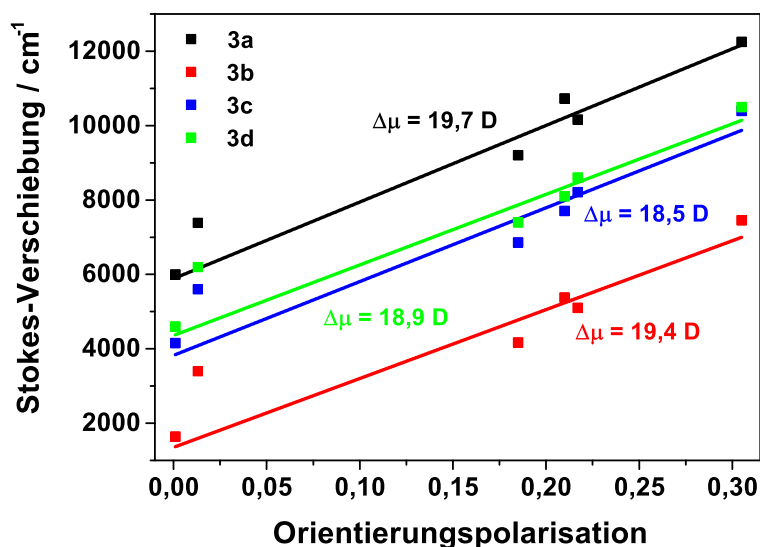


Abbildung 6.9: Lippert-Mataga-Auftragungen für die Verbindungen **3a** - **d**.

verwendeten Lösungsmittel bestimmt. Der Onsager-Radius, der für die Berechnung verwendet wird, beträgt 5,69 Å. Die Lippert-Mataga-Auftragungen für die vier Farbstoffe sind in Abbildung 6.9 gezeigt.

Das größte Übergangsdipolmoment hat einen Wert von 19,7 D (**3a**), das geringste Übergangsdipolmoment beträgt 18,5 D (**3c**). Die Übergangsdipolmomente der vier Verbindungen ähneln sich somit stark und sind außerdem vergleichbar zu den Werten von **1a,b** und **2** (Abschnitt 6.1.1). Folglich findet auch bei der Anregung der Fluorophore **3a-d** ein signifikanter Ladungstransfer statt. Auffällig ist, dass trotz ähnlichem Übergangsdipolmoment, die Stokes-Verschiebungen des Fluorophors **3b** ($\Delta\tilde{\nu}_{CyH} = 1640 \text{ cm}^{-1}$) deutlich kleiner sind als die der anderen Verbindungen (Tabelle 6.2, Abbildung 6.9). Dieses ist vor allem durch die deutliche Rotverschiebung von Absorption bzw. Anregung im Vergleich zu den anderen Verbindungen begründet. Da für Fluorophore, in denen die Benzodiazaborolyeinheit an den Übergängen beteiligt ist, in der Regel bereits in unpolaren Lösungsmitteln große Stokes-Verschiebungen beobachtet werden,⁴ sind diese Unterschiede von **3b** ein Hinweis darauf, dass die Benzodiazaborolyeinheit hier nicht der Elektronendonator ist.

⁴Die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **1a-c**, **2**, **3a** und **3c,d** sind in Cyclohexan immer größer als 3910 cm⁻¹.

Einordnung der Donorstärke

Die quantenmechanischen Berechnungen^[2] für die Verbindungen **3a,b** und **d** zeigen, dass das LUMO für alle Verbindungen auf dem π -System lokalisiert ist. Bei der Anregung wird demnach Ladung auf den acetylen-substituierten Phenyling übertragen. Dies war erwartet, da die Cyanogruppe in diesen Verbindungen die einzige Akzeptoreinheit darstellt.

Für die Verbindungen **3a** und **3d** ist das HOMO auf der Benzodiazaborolyleinheit lokalisiert, während im Fall von Verbindung **3b** das HOMO auf der Dimethylaminoeinheit zu finden ist. Bei den Verbindungen **3a** und **3d** fungiert somit die Benzodiazaborolyleinheit und in **3b** die Dimethylaminoeinheit als Elektronendonator (vgl. Abbildung 6.10). Die Donorstärken vom Wasserstoffatom und der Methoxygruppe sind also geringer und die Donorstärke der Dimethylaminoeinheit größer als die der Benzodiazaborolyleinheit. Aufgrund der Ergebnisse der photophysikalischen Messungen kann außerdem festgestellt werden, dass auch die Donorstärke der SMe-Einheit geringer ist als die der Benzodiazaborolyleinheit. Die Stokes-Verschiebungen dieser Verbindung liegen in der selben Größenordnung wie die der Verbindungen **3a** und **3d**, diese großen Stokes-Verschiebungen auch in unpolaren Lösungsmitteln sind charakteristisch für die Beteiligung der Benzodiazaborolyleinheit am HOMO→LUMO-Übergang.

Entsprechend der Ergebnisse der Messungen lässt sich die folgende Einordnung für die Donorstärke der Benzodiazaborolyleinheit (BDB) treffen: H, OMe, SMe < BDB < NEt₂. Da die Substituenten H, OMe und SMe keine signifikante Beteiligung an den Übergängen zeigen, lassen sich die Donorstärken dieser drei Gruppen mit den hier durchgeführten Messungen nicht vergleichen.

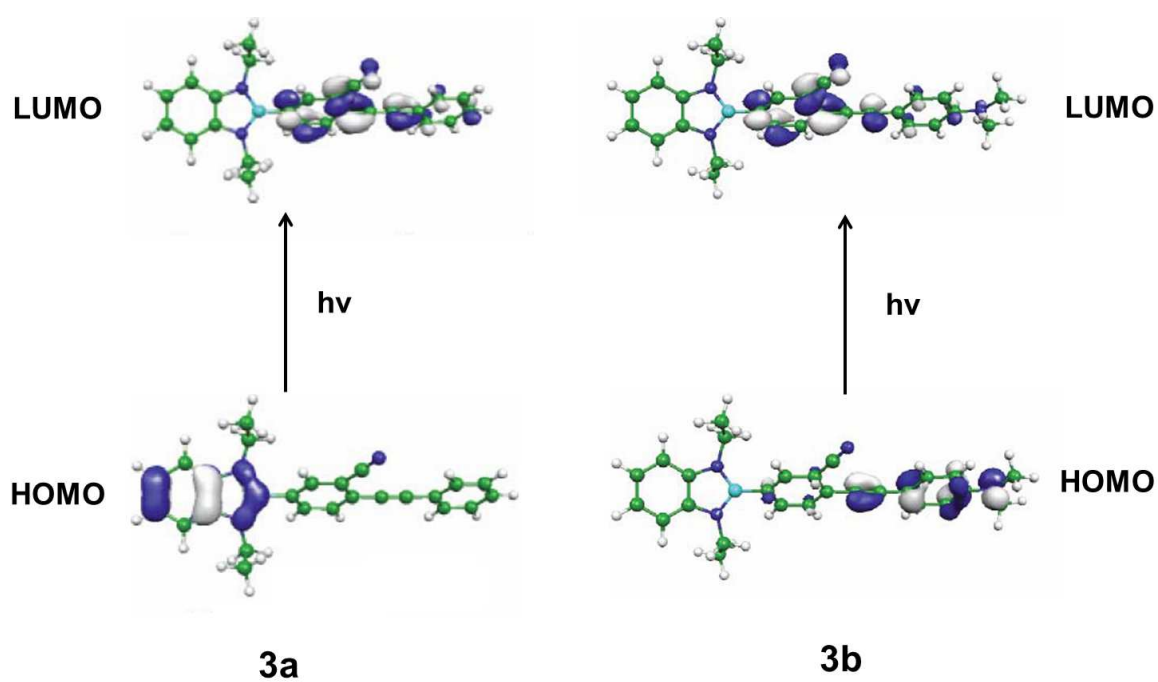


Abbildung 6.10: Vergleich der Lagen von HOMO und LUMO für die Verbindungen **3a** und **3b**.

6.1.3 Reaktion von borhaltigen Fluorophoren mit Fluorid

Eine besondere Eigenschaft der borhaltigen Donor-Akzeptor-Verbindungen ist die Tatsache, dass sich ihre Fluoreszenz in Gegenwart von Fluoridionen deutlich verändert. Damit besteht die Möglichkeit diese Verbindungen als Fluoreszenzsensoren für Fluoridionen einzusetzen. Fluoridsensoren werden z.B. bei der Trinkwasseranalyse eingesetzt, da es verschiedene Länder gibt, in denen dem Trinkwasser Fluoridionen zur Vorbeugung von Karies zugesetzt werden. Da Fluorid in zu hohen Dosen toxisch ist, ist die kontinuierliche Kontrolle der Fluoridkonzentration über Sensoren unerlässlich.^[150] In einigen Fällen werden Fluoridsensoren auch in der Biologie eingesetzt, um intrazellulär die Rolle dieser Ionen in verschiedenen biologischen Prozessen nachzuweisen.^[150, 151]

Zur Demonstration des Potenzials der borhaltigen Fluoreszenzfarbstoffe für den Nachweis von Fluoridionen werden die photophysikalischen Eigenschaften der Fluorophore **1a** und **4** (Abbildung 6.11) vor und nach der Zugabe von Fluoridionen untersucht. Fluorophor **4** entspricht annähernd einer Verbrückung von zwei Einheiten **1a** über eine Phenyleinheit. Hierbei sind die beiden Einheiten über die Stickstoffe der Benzodiazaborolyleinheiten verknüpft, an den beiden freien Stickstoffatomen ist im Gegensatz zu dem Ethylrest in Verbindung **1a** ein Cyclohexylrest gebunden.

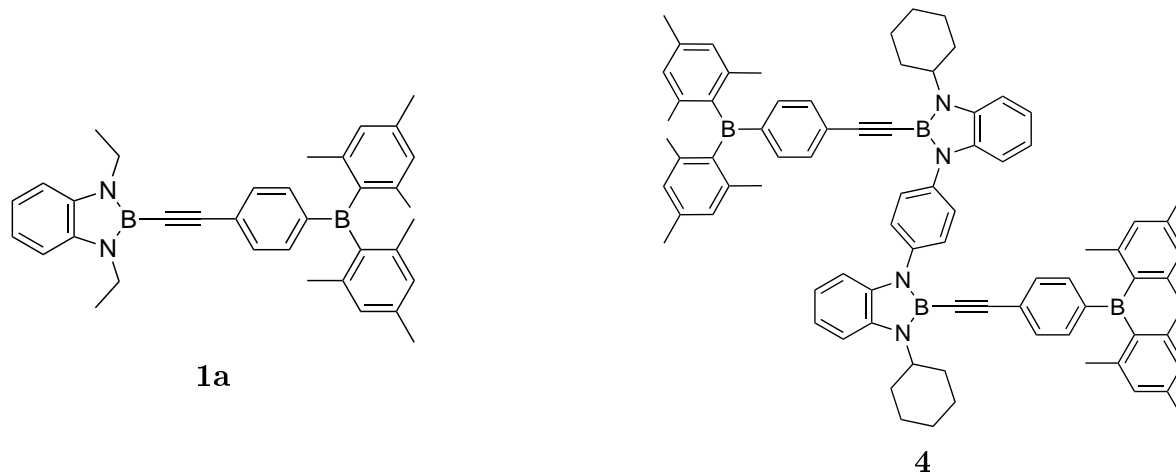


Abbildung 6.11: Strukturformeln der Fluorophore **1a** und **4**.

Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften von **1a** und **4**.

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von **1a** und **4** ähneln sich auf Grund der strukturellen Übereinstimmungen der beiden Verbindungen sehr stark (Abbildung 6.12, Tabelle 6.1 und Tabelle 6.3). Die Absorptionsmaxima der beiden Verbindungen unterscheiden sich um maximal 2 nm und auch bei den Emissionsmaxima in den verschiedenen Lösungsmitteln sind nur Variationen von 10 nm zu beobachten. Die sehr große

Ähnlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften von **1a** und **4** zeigt, dass die beiden Donor-Akzeptoreinheiten in Verbindung **4** nahezu unabhängig voneinander agieren.

Allerdings ist zu erkennen, dass für Fluorophor **4** die Intensität der UV-Bande, die durch eine Photoreaktion entsteht (vgl. Abschnitt 6.1.1), deutlich geringer ist als für **1a**. Diese Tatsache kann mit der größeren sterischen Abschirmung des borolyl-Borzentrums in Verbindung **4** im Vergleich zu Verbindung **1a** erklärt werden.

Für die Berechnung des Übergangsdipolmoments von Verbindung **4** kann nicht, wie sonst üblich, der aus den Kristallstrukturen bestimmte Radius als Onsager-Radius eingesetzt werden, da die Ladungsverschiebung in den beiden Donor-Akzeptor-Einheiten unabhängig voneinander abläuft (s.o.). Daher wird für diese Berechnung nur der Radius einer Einheit berücksichtigt. Mit einem Radius von 5,96 Å ergibt sich eine Änderung des Dipolmoments von 20,0 D und somit ein etwas kleiner Wert als für Verbindung **1a** (22,3 D).

Tabelle 6.3: Photophysikalische Daten von Verbindung **4**.

Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
CyH	344	429	5380	94
Tol	343	454	6940	72
4 CHCl ₃	343	480	7780	42
THF	343	495	8560	3
CH ₂ Cl ₂	344	505	9300	50
CH ₃ CN	336	456	11450	6

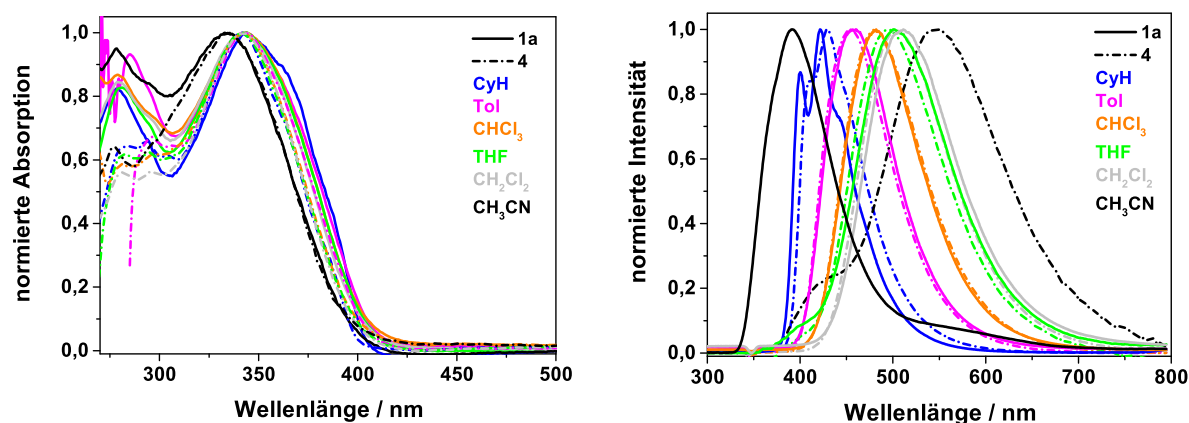


Abbildung 6.12: Absorptions- und Emissionsspektren von **1a** und **4** in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln.

Reaktionen mit Fluoridionen

Fluorophore mit dreibindigen Boreinheiten weisen häufig hohe Fluoridionenaffinitäten auf, da die Bor-Fluorid-Bindung eine sehr stabile Bindung ist. Somit liegt das Gleichgewicht, der in Gleichung 6.1 beschriebenen Reaktion, meist auf der Seite des Produkts.



In den hier untersuchten Fluorophoren **1a** und **4** sind zwei verschiedene Einheiten mit einem dreibindigen Boratom vorhanden, die Benzodiazaboroly- und die Dimesitylboryleinheit. Es ist davon auszugehen, dass in diesen Fluorophoren ausschließlich die Dimesitylboryleinheit als Fluoridakzeptor reagiert, da diese Einheit eine deutlich höhere Elektrophilie aufweist⁵. Dabei sollte **1a** theoretisch ein Äquivalent Fluorid aufnehmen können, während Fluorophor **4**, durch die zwei Dimesitylboryleinheiten, die prinzipielle Möglichkeit hat, zwei Äquivalente Fluorid zu binden.

In den Experimenten wird eine *tetra*-Butylammoniumfluorid-Lösung (TBAF) als Fluoridionenquelle eingesetzt. In dieser ionischen Verbindung ist das Kation aufgrund seines sterischen Anspruchs und der elektronenschiebenden induktiven Effekte der Butylreste unreaktiv. Das Fluoridion kann als „freies“ und somit sehr reaktives Ion betrachtet werden. Bei der hier verwendeten Lösung handelt es sich um eine THF-Lösung, aufgrund der hohen Affinität der Fluoridionen zu Wasser sind in der Lösung immer Spuren von Wasser vorhanden. Dieses Wasser, sowie Wasser welches in der Fluorophorlösung vorhanden ist, setzt die Aktivität der Fluoridionen herab.

Spektroskopische Eigenschaften von **1a** nach der Fluoridzugabe

Die Gleichgewichtsreaktion von **1a** mit Fluorid ist in Abbildung 6.13, zusammen mit den Absorptions- und Emissionsspektren vor und nach der Zugabe von etwa einem Äquivalent Fluorid, gezeigt. Durch die Bindung des Fluoridions ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften.

Das Absorptionsmaximum von **1a** verschiebt sich bei der Zugabe von Fluoridionen von 342 nm nach 311 nm. Diese Blauverschiebung des Absorptionsmaximums ist darauf zurückzuführen, dass die Dimesitylboryleinheit nicht länger als Elektronenakzeptor reagiert. Das jetzt negativ geladene Boratom dieser Gruppe ist nun der stärkere Elektronendonator, der Elektronendichte auf das π -System überträgt, wie die HOMO-LUMO-Bilder der theoretischen Berechnungen in Abbildung 6.14 zeigen. Die berechnete

⁵Die höhere Elektrophilie zeigt sich auch daran, dass die Dimesitylboryleinheit in **1a** als Akzeptoreinheit agiert und nicht die Benzodiazaborolyleinheit (vgl. Abschnitt 6.1.1).

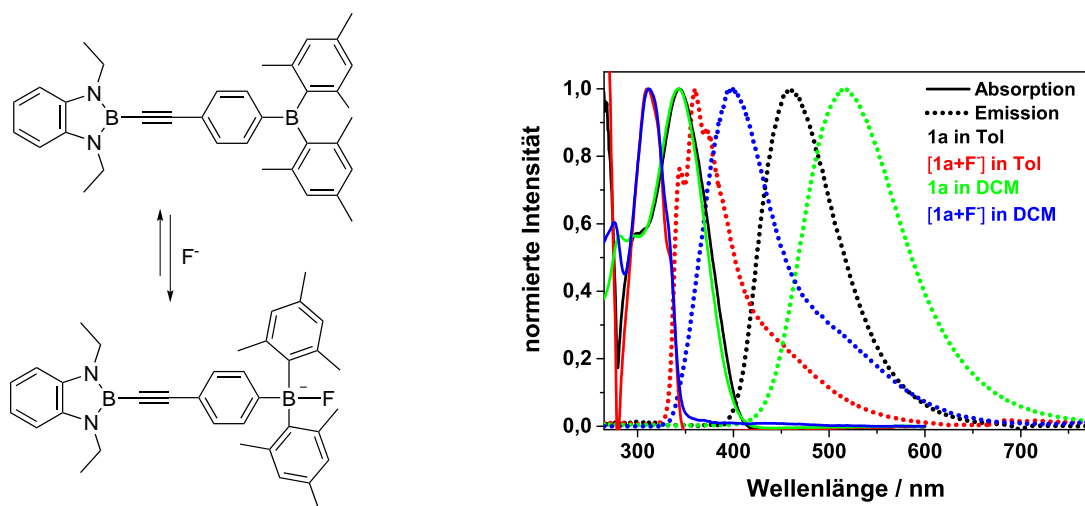


Abbildung 6.13: Reaktionsschema der Reaktion von **1a** mit Fluorid, sowie Absorptions- und Emissionsspektren nach der Fluoridzugabe.

HOMO-LUMO-Lücke von $[1+F]^-$ beträgt $3,92 \text{ eV}^{[3]}$, was einer Absorptionswellenlänge von 316 nm entspricht. Das berechnete Absorptionsmaximum für die reine Verbindung **1a** liegt bei 325 nm , somit geben auch die Berechnungen die beobachtete Blauverschiebung der Absorption wieder.

Die Lage der Emissionsmaxima wird durch die Bindung des Fluoridions ebenfalls stark beeinflusst. Die relativ breite Emission im Bereich von $410 - 610 \text{ nm}$ (Toluol) oder $460 - 670 \text{ nm}$ (Dichlormethan) verliert an Intensität und eine neue Emissionsbande im Bereich von $340 - 440 \text{ nm}$ tritt auf. Allerdings ist in beiden Lösungsmitteln auch weiterhin Signalintensität im Bereich der Emissionsbande der reinen Verbindung zu erkennen. Diese zeigt, dass nicht genug Fluoridionen zugegeben wurden, um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Produkts der Fluoridaddition zu verschieben.

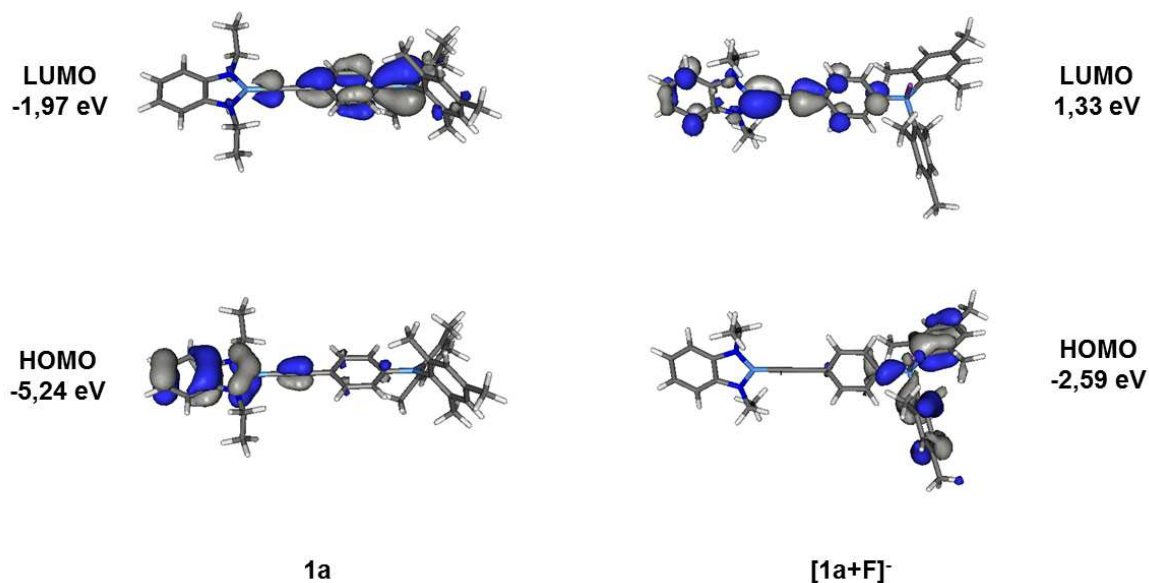


Abbildung 6.14: HOMO-LUMO-Bilder von **1a** (links) und **[1a+F]⁻** (rechts).

Spektroskopische Eigenschaften von **4** bei schrittweiser Fluoridzugabe

Für Verbindung **4** ist die Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften in Toluol und Dichlormethan bei einer schrittweisen Titration mit *tetra*-Butylammoniumfluorid-Lösung in Abbildung 6.15 dargestellt⁶. In den Absorptionsspektren ist zu erkennen, dass die Signalintensität der Absorptionsbande bei 343 nm mit zunehmender Fluoridkonzentration abnimmt, während gleichzeitig eine neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei 317 nm (Tol) bzw. 315 nm (CH₂Cl₂) erscheint.

In den Absorptionsspektren in Dichlormethan ist bei 323 nm ein Punkt zu erkennen, in dem sich alle Absorptionsspektren überschneiden; ein solcher Punkt wird als isosbestischer Punkt bezeichnet. Die Voraussetzung für das Auftreten eines isosbestischen Punktes ist, dass bei der beobachteten Reaktion die Konzentration des Produktes im selben Maße steigt, wie die Konzentration des Eduktes abnimmt. In diesem Fall tritt der isosbestische Punkt in Absorptionsspektren bei der Wellenlänge auf, bei der die Extinktionskoeffizienten beider Spezies gleich groß sind. Findet eine Weiterreaktion des Produktes oder eine Nebenreaktion statt, so ändern sich die Konzentrationen der Spezies nicht im selben Maße und es wird kein isosbestischer Punkt beobachtet.

Die Absorptionsspektren der Messungen in Toluol weisen bis zur Zugabe von einem Äquivalent Fluorid einen isosbestischen Punkt bei 332 nm auf. Wird die Fluoridkonzentration

⁶Die Ergebnisse für die Titration in THF sind bereits veröffentlicht.^[3]

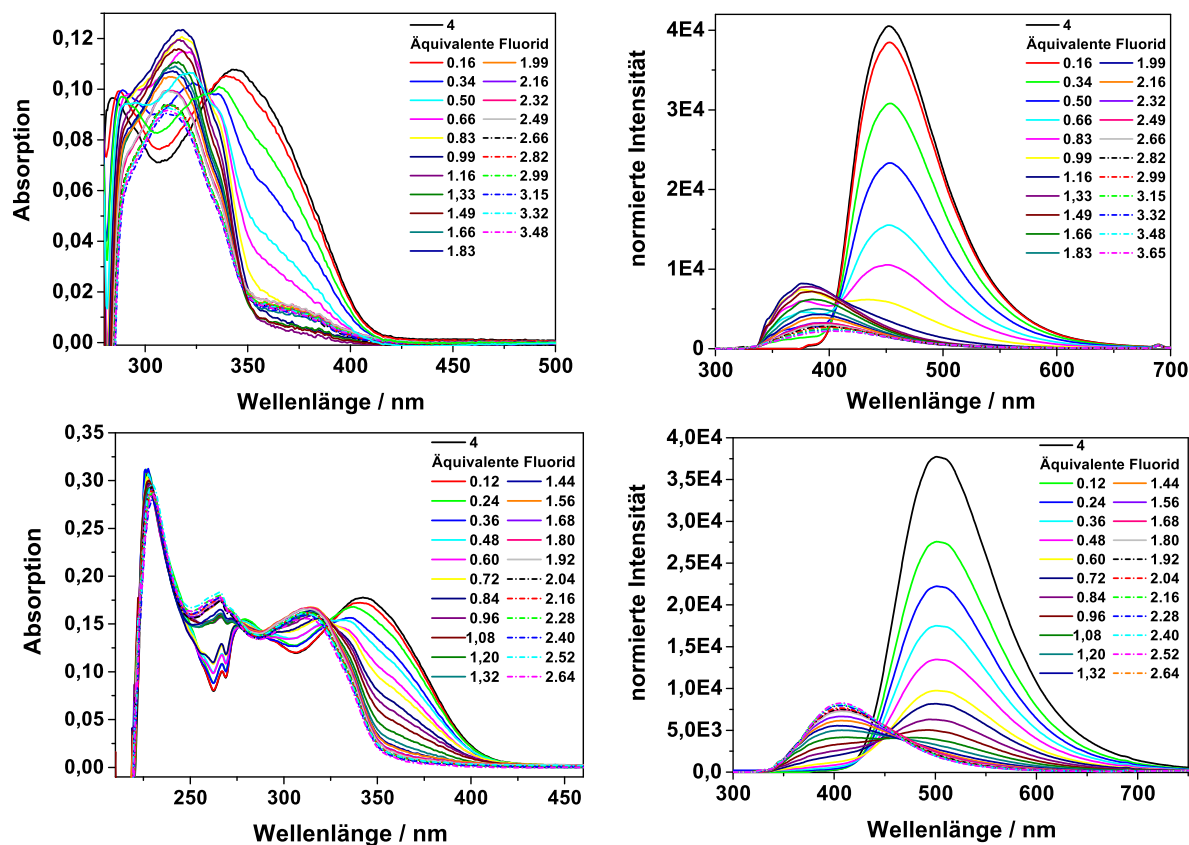


Abbildung 6.15: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Titration von **4** mit TBAF in Toluol (oben) und Dichlormethan (unten).

tration weiter erhöht, so überschneiden sich die Absorptionsbanden in einem breiteren Bereich. Das Fehlen des isosbestischen Punktes bei höheren Fluoridkonzentrationen ist ein Hinweis darauf, dass in der Reaktionslösung mehr als zwei absorbierende Spezies vorhanden sind. Somit muss das gebildete Fluoridaddukt weiter reagieren.

In den Emissionsspektren ist eine Abnahme der Intensität der Fluoreszenzbande von **4** ($\lambda_{max,Tol} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{max,CH_2Cl_2} = 505 \text{ nm}$) zu erkennen, während gleichzeitig eine neue Emissionsbande im UV-Bereich ($\lambda_{max,Tol} = 372 \text{ nm}$, $\lambda_{max,CH_2Cl_2} = 400 \text{ nm}$) erscheint. Die Veränderung der Emission kann mit bloßem Auge verfolgt werden, wie das Foto in Abbildung 6.16 zeigt. Die Emissionen im UV-Bereich sind ähnlich zu denen, die für Verbindung **1a** detektiert werden. Anhand der Form der UV-Emissionsbande und ihres Maximums kann nicht festgestellt werden, ob die Bande einer Emission $[4+F]^-$ oder $[4+2F]^{2-}$ oder einem Gemisch der beiden Spezies zugeordnet werden muss. Die Emissionsspektren der Messungen in Dichlormethan weisen einen isosbestischen Punkt bei 450 nm auf. In Toluol ist, analog zur Absorption, bis zu einem Äquivalent Fluorid ein isosbestischer Punkt ($\lambda_{iso} = 408 \text{ nm}$) erkennbar, bei höheren Fluoridkonzentrationen überschneiden sich die beiden Emissionsbanden in einem breiteren Bereich.

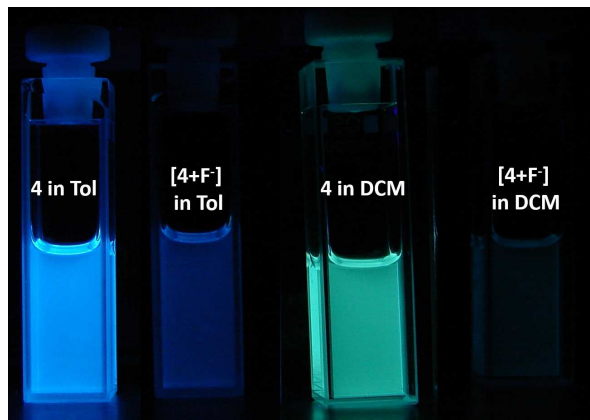


Abbildung 6.16: Fluoreszenz von 4 in Toluol und Dichlormethan mit und ohne Fluorid.

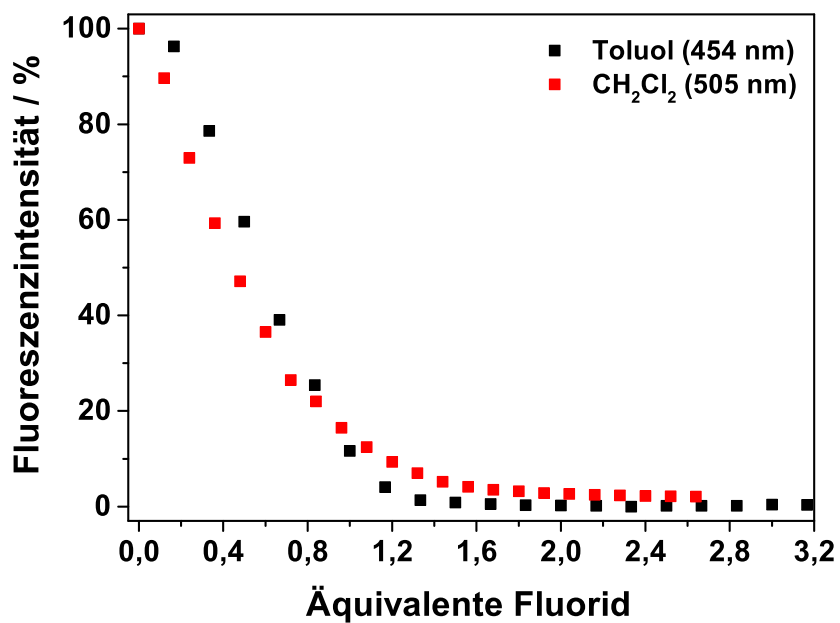


Abbildung 6.17: Abnahme der Fluoreszenzintensität von 4 im Emissionsmaximum der Spektren in Abbildung 6.15 bei der Zugabe von Fluorid.

Die Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die zugegebenen Äquivalente Fluorid (Abbildung 6.17) zeigt für das Experiment in Toluol, dass die Fluoreszenzintensität der langwelligen Charge-Transfer-Bande bereits nach der Zugabe von einem Äquivalent Fluorid abgeklungen ist. Dieses ist unerwartet, da bei der Zugabe von nur einem Äquivalent Fluorid eine der beiden Fluorophoreinheiten weiterhin die langwellige Emission zeigen sollte. Somit wäre eine Fluoreszenzbande zu erwarten, die eine Überlagerung der Fluoreszenz von **4** und $[\mathbf{4}+\mathbf{F}]^-$ entspricht. In Dichlormethan verläuft der Abfall der Fluoreszenzintensität weniger steil, hier ist die Intensität erst nach der Zugabe von etwa 1,5 Äquivalenten Fluorid abgeklungen.

Gleichermaßen können auch die Veränderungen in der Intensität der neu entstehenden kurzwelligen Absorptions- und Emissionsbanden betrachtet werden, die entsprechenden Auftragungen sind in Abbildung 6.18 gezeigt. In Toluol ist sowohl für die Intensität der Absorption bei 317 nm als auch für die Emissionsintensität bei 380 nm ein Maximum der Kurven bei 1,15 Äquivalenten Fluorid zu erkennen. Anschließend nehmen Absorptions- als auch Emissionsintensität wieder deutlich ab. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass zunächst $[\mathbf{4}+\mathbf{F}]^-$ gebildet wird. Bereits nach der Zugabe von einem Äquivalent Fluorid haben alle Fluorophore Fluorid gebunden und es kann bei weiterer Fluoridzugabe eine Weiterreaktion zu $[\mathbf{4}+\mathbf{2F}]^{2-}$ stattfinden. Die Kurvenverläufe sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass die kurzwellige Emission $[\mathbf{4}+\mathbf{F}]^-$ zugeordnet werden muss. Weiterhin ist in der Abbildung zu erkennen, dass die Bindung eines zweiten Fluoridions ungünstiger ist als die des Ersten. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität bis zu einem Äquivalent Fluorid ist deutlich steiler als das anschließende Abfallen der Kurve. Da die Absorptions- und Fluoreszenzintensität jedoch direkt nach der Zugabe von einem Äquivalent wieder absinkt, kann erklärt werden, wieso in den Absorptions- und Emissionsspektren der Fluoridtitration von **4** in Toluol (Abbildung 6.15) nur bis zur Zugabe von maximal einem Äquivalent Fluorid ein isosbestischer Punkt zu erkennen ist. Bei höheren Konzentrationen wird $[\mathbf{4}+\mathbf{2F}]^{2-}$ gebildet, es liegen mehr als zwei Spezies in der Reaktionslösung vor und ein isosbestischer Punkt kann nicht länger entstehen. In Dichlormethan steigt die Intensität der Emissionsbande mit einem Maximum bei 407 nm kontinuierlich an. Die Intensität der Absorption bei 314 nm steigt dagegen bis zur Zugabe von 1,5 Äquivalenten Fluorid an, anschließend ist auch hier ein leichter Abfall in der Intensität zu beobachten. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen bei der Betrachtung der Charge-Transfer-Emissionsbande (Abbildung 6.17), dass die Bindung des Fluoridions im unpolaren Toluol deutlich effizienter abläuft als im polaren Dichlormethan.

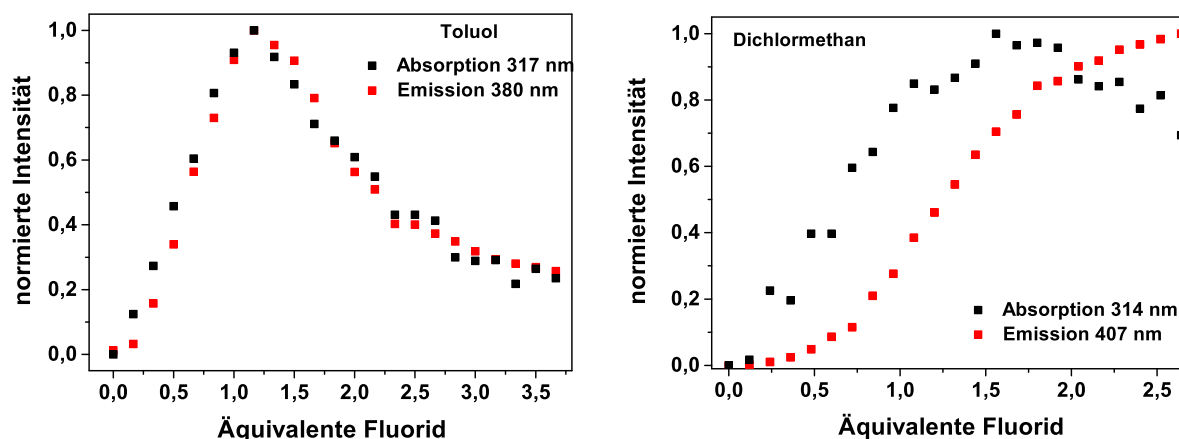


Abbildung 6.18: Veränderungen der kurzwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima bei der Zugabe von Fluoridionen zu Fluorophor **4** in Toluol (links) und Dichlormethan (rechts).

Theoretische Berechnungen^[3] zur Geometrie für die Verbindung $[4+F]^-$ liefern Anhaltspunkte zur Erklärung der Beobachtung, dass die langwellige Fluoreszenz der beiden Fluorophoreinheiten bereits vor der Zugabe von zwei Äquivalenten Fluorid vollständig verschwindet. Die Rechnungen zeigen, dass ein lokales Energieminimum auftritt, wenn sich die Fluoroborateinheit und die freie Dimesitylboryleinheit in räumlicher Nähe zueinander befinden (Abbildung 6.19). Durch diese Nähe wird die elektronische Struktur der freien Fluorophoreinheit so beeinflusst, dass auch hier keine Charge-Transfer-Emission mehr beobachtbar ist.

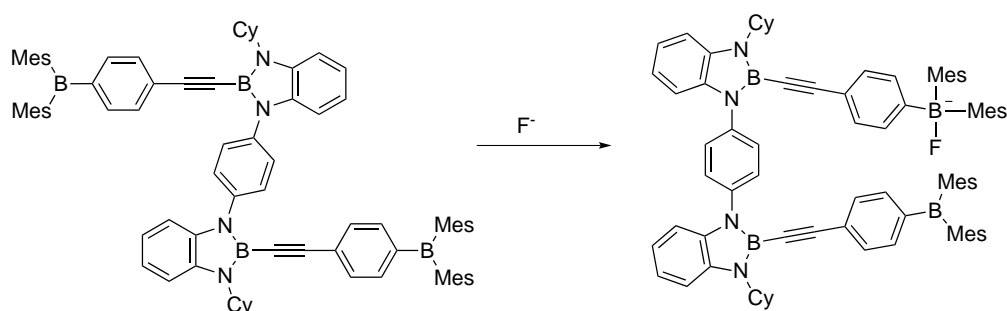


Abbildung 6.19: Geometrieänderung von **4** bei der Zugabe von einem Äquivalent Fluorid.

Das vollständige Verschwinden der langwelligen Emissionsbande von **4** in Toluol bei 454 nm zeigt ebenso wie der Verlauf der Emissionsintensität bei 317 nm, dass die Bildung des $[4+F]^-$ -Adduktes gegenüber der Bildung von $[4+2F]^{2-}$ bevorzugt ist (Abbildung 6.20). Ansonsten müsste sich auch bei der Zugabe von nur einem Äquivalent bereits $[4+2F]^{2-}$ bilden und somit auch die Fluoreszenz von **4** weiterhin zu beobachten sein. Da das $[4+F]^-$ -Addukt eine Ladung trägt, ist die Bindung eines zweiten Fluorids

gehemmt. Die Bindung von Fluoridionen an **4** kann mit dem in Abbildung 6.20 gezeigten Gleichgewicht beschrieben werden (die Moleküle sind für eine bessere Übersicht vereinfacht dargestellt).

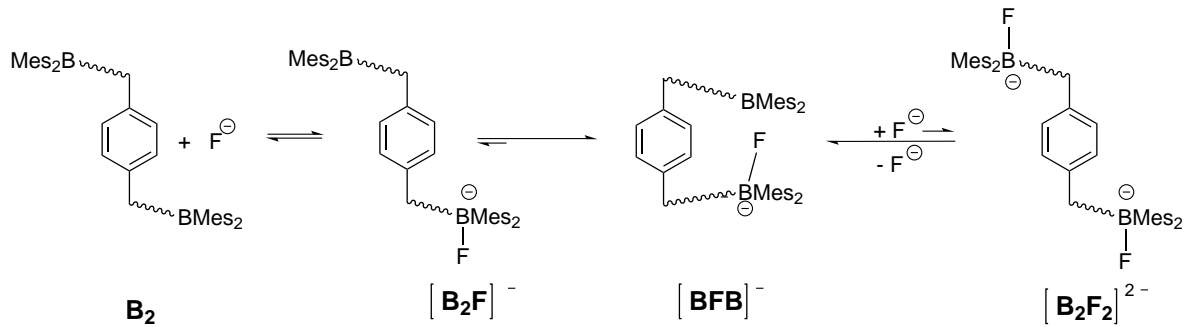


Abbildung 6.20: Lage der Gleichgewichte bei der Zugabe von TBAF zu Verbindung **4**.

Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für die Bindung von Fluorid

Für die quantitative Auswertung der Änderung der Fluoreszenz bei der Fluoridzugabe wird das Gleichgewicht vereinfacht betrachtet. Da die Konzentration von $[B_2F]^-$ aufgrund der schnellen Weiterreaktion zu $[BFB]^-$ immer gering ist, kann dieser Zwischenschritt vernachlässigt werden. In der weiteren Auswertung wird die Abnahme der Charge-Transfer-Bande betrachtet, daher kann die mögliche Weiterreaktion zu $[B_2F_2]^{2-}$ ebenfalls vernachlässigt werden. Außerdem zeigen die Messungen, dass das Gleichgewicht von $[BFB]^-$ zu $[B_2F_2]^{2-}$ auf der Seite von $[BFB]^-$ liegt. Das Gleichgewicht für die Bildung von $[BFB]^-$ kann daher folgendermaßen beschrieben werden:



Für dieses Gleichgewicht kann die Komplexbildungskonstante mit Hilfe von Gleichung 6.3 berechnet werden.

$$K_D = \frac{[B_2] \cdot [F^-]}{[BFB]^-} \quad (6.3)$$

Die Konzentration von B_2 und freiem F^- nach der Zugabe von x Äquivalenten Fluorid kann wie folgt beschrieben werden:

$$[B_2] = [B_2]_0 - [BFB]^- \quad \text{und} \quad [F^-] = [F^-]_0 - [BFB]^- \quad (6.4)$$

Werden die obigen Ausdrücke in Gleichung 6.3 eingesetzt, wird eine quadratische Gleichung bezüglich $[BFB^-]$ erhalten. Die folgende Gleichung zeigt eine der Lösungen dieser Gleichung.

$$[BFB^-] = \frac{[B_2]_0 + [F]_0 + K_D}{2} - \sqrt{-[B_2]_0 \cdot [F]_0 + \left(\frac{[B_2]_0 + [F]_0 + K_D}{2}\right)^2} \quad (6.5)$$

Da die gemessene Fluoreszenzintensität proportional zur Konzentration von B_2 ist, kann Gleichung 6.6 zur Beschreibung der Änderung der Fluoreszenzintensität bei der Zugabe von Fluoridionen genutzt werden.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{[B_2]}{[B_2]_0} = \frac{[B_2]_0 - [BFB^-]}{[B_2]_0} = 1 - \frac{[BFB^-]}{[B_2]_0} \quad (6.6)$$

Das Einsetzen von Gleichung 6.5 in Gleichung 6.6 liefert den folgenden Ausdruck, der für die Anpassung in Abbildung 6.21 genutzt wird. In der Gleichung sind die Fluoridkonzentrationen mit einer Aktivität gewichtet, da das in der TBAF-Lösung und in der Fluorophorlösung vorhandene Wasser dazu führt, dass die Reaktivität der Fluoridionen herabgesetzt ist (s.o.).

$$I = I_0 - \left(\frac{I_0}{[B]_0} \cdot \left(\frac{[B]_0 + a \cdot [F]_0 + K_D}{2} \right) - \sqrt{-[B]_0 \cdot a \cdot [F]_0 + \left(\frac{[B]_0 + a \cdot [F]_0 + K_D}{2} \right)^2} \right) \quad (6.7)$$

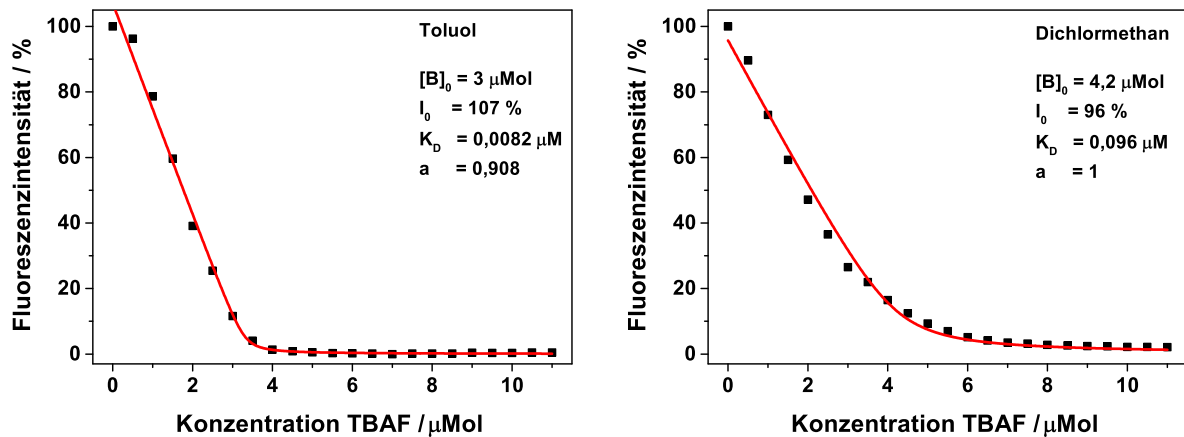


Abbildung 6.21: Ermittlung der Komplexdissoziationskonstanten von $[4+F]^-$ in Toluol ($\lambda_{em} = 454 \text{ nm}$) (links) und Dichlormethan ($\lambda_{em} = 505 \text{ nm}$) (rechts).

Die Auftragungen der Fluoreszenzintensität gegen die Fluoridkonzentration sind für die Titrations in Toluol und Dichlormethan in Abbildung 6.21 zusammen mit der Anpassung nach Gleichung 6.7 gezeigt. Während die Anfangskonzentration des Fluorophors bei der Anpassung vorgegeben wird, sind die Komplexbildungskonstante, die Aktivität des Fluorids und die Anfangsintensität freie Parameter.

Anhand der Anpassungen der Kurven wird deutlich, dass die Lage des Gleichgewichts für die Bildung der Fluoridkomplexe vom Lösungsmittel abhängt. Die Anpassung der Gleichung 6.7 an die Messdaten in Toluol liefert eine Komplexdissoziationskonstante von $0,0082 \mu\text{mol/L}$ und eine Aktivität der Fluoridionen von $0,91$. Aus der Dissoziationskonstante kann die Komplexbildungskonstante berechnet werden. Der sehr große Wert von $12,20 \cdot 10^7 \text{ L/mol}$ zeigt, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der fluorierten Spezies liegt. Die gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der Anpassung zeigen, dass die oben getroffenen Näherungen zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante für die Messungen in Toluol zulässig sind. Es findet zunächst eine vollständige Reaktion zu $[BFB]^-$ statt, bevor $[B_2F_2]^{2-}$ gebildet wird.

Dieses kann auch bestätigt werden, indem das nicht vereinfachte Gleichgewicht in Gleichung 6.8 betrachtet wird.



Die Komplexdissoziationskonstante dieses Gleichgewichts kann über die Konstanten K_{1D} und K_{2D} der einzelnen Gleichgewichte beschrieben werden:

$$K_{1D} \cdot K_{2D} = \frac{[B_2] \cdot [F^-]^2}{[[B_2F_2]^{2-}]} \quad (6.9)$$

Werden analog zu Gleichung 6.4 die Anfangskonzentrationen eingesetzt und die Gleichung umgeformt, so wird eine Gleichung dritten Grades bezüglich $[B_2]$ erhalten. Diese kann numerisch für verschiedene Komplexdissoziationskonstanten K_{1D} und K_{2D} gelöst werden. In Abbildung 6.22 sind die auf diese Weise berechneten relativen Konzentrationen von $[B_2]$, $[BFB]^-$ und $[B_2F_2]^{2-}$ zusammen mit den Messwerten angegeben. Die Fluoreszenzintensitäten bei 515 nm und 380 nm repräsentieren $[B_2]$ und $[BFB]^-$. Die Konzentration $[B_2F_2]^{2-}$ kann durch die Absorptionsabnahme bei 330 nm beschrieben werden. In den Emissionsspektren kann die Bildung von $[B_2F_2]^{2-}$ weniger gut verfolgt werden.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten wird erhalten, wenn für K_{1D} der graphisch ermittelte Wert von $0,0082 \mu\text{mol/L}$ und für K_{2D} ein Wert von $3,0 \mu\text{mol/L}$ angenommen wird. Die entsprechenden Komplexbildungskonstan-

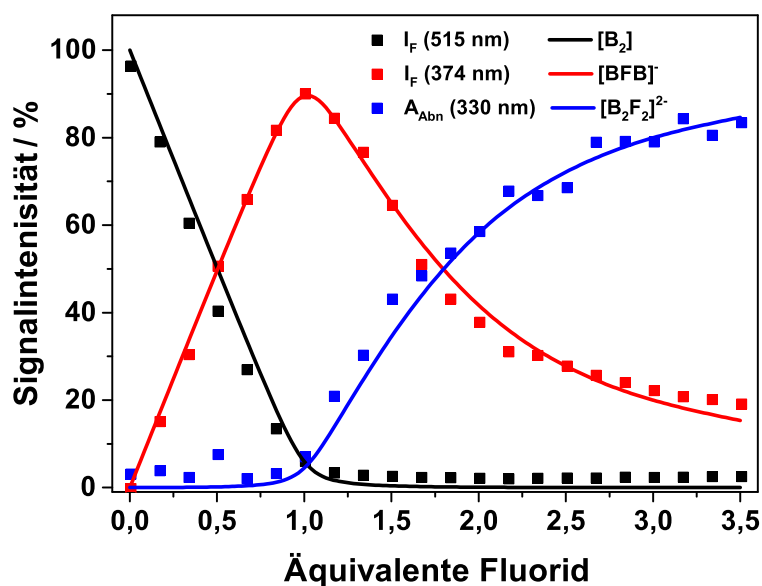


Abbildung 6.22: Gemessene und berechnete Veränderungen der Konzentration $[B_2]$ (I_F (515 nm)), $[BFB]^-$ (I_F (380 nm)) und $[B_2F_2]^{2-}$ (A_{Abn} (330 nm)).

ten betragen somit $K_{1B} = 12,20 \cdot 10^7$ L/mol und $K_{2B} = 0,033 \cdot 10^7$ L/mol. Diese Werte bestätigen, dass die Bildung von $[BFB]^-$ gegenüber der Bildung von $[B_2F_2]^{2-}$ deutlich bevorzugt ist. Außerdem kann hier gezeigt werden, dass das $[B_2F_2]^{2-}$ erst gebildet wird, wenn nahezu kein $[B_2]$ mehr in der Reaktionslösung vorhanden ist. Somit beeinflusst das zweite Gleichgewicht die graphische Bestimmung der Komplexdissoziationskonstante für das erste Gleichgewicht nicht.

In Dichlormethan wird aus der graphischen Auftragung in Abbildung 6.21 eine Komplexdissoziationskonstante von $0,096 \mu\text{mol/L}$ bestimmt, dieser Wert entspricht einer Komplexbildungskonstante von $1,42 \cdot 10^7$ L/mol. Die Anpassung gibt das Abklingen der Fluoreszenzintensität weniger gut wieder als in Toluol. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass die oben getroffenen Annahmen zur Vereinfachung des Gleichgewichts in Dichlormethan nicht vollständig gelten. Die kleinere Komplexbildungskonstante in Dichlormethan stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Bindung eines Fluoridions in Toluol effektiver ist als in Dichlormethan. Die höhere Polarität des Dichlormethans führt dazu, dass die freien Fluoridionen auf der Seite der Edukte des Gleichgewichts in Dichlormethan besser solvatisiert werden als in Toluol. Somit ist in Dichlormethan die Triebkraft zur Bildung des Fluoridkomplexes geringer.

Mit Hilfe eines weiteren Experiments kann gezeigt werden, dass die Addition von Fluorid an Verbindung **4** reversibel ist. Für diesen Nachweis werden zu einer Lösung von **4** in Dichlormethan zunächst zwei Äquivalente Fluoridionen zugesetzt, wobei die bereits beschriebene Änderung in den Emissionsspektren beobachtet werden kann. Im Anschluss daran wird Bortrifluoriddiethyletherat zugegeben. Diese Verbindung ist ein stärkerer Fluoridakzeptor als **4**. Bei einer erneuten Messung des Emissionsspektrums wird eine Emissionsbande detektiert, deren Maximum wieder im Bereich der ursprünglichen Emission von **4** liegt. Dabei wird allerdings weder die ursprüngliche Fluoreszenzintensität noch genaue Form der Emissionsbande von **4** erreicht. Dieses Tatsache ist vermutlich mit einer Reaktion von BF_3 mit dem in der TBAF-Lösung in Spuren enthaltenen Wasser zu erklären, bei der HF und Borsäure gebildet werden. Das HF kann anschließend mit den Stickstoffatomen im Benzodiazaborol reagieren und so zu einer Zersetzung von **4** führen. Weiterhin ist es nicht möglich abzuschätzen, wie viel Bortrifluoriddiethyletherat zugegeben werden muss, um alles Fluorid in der Lösung zu binden. Die Verschiebung der Emission und der Anstieg der Intensität dieser Bande nach der Zugabe von BF_3 zeigen jedoch, dass an einen Teil der Fluorophore kein Fluoridion mehr gebunden ist.

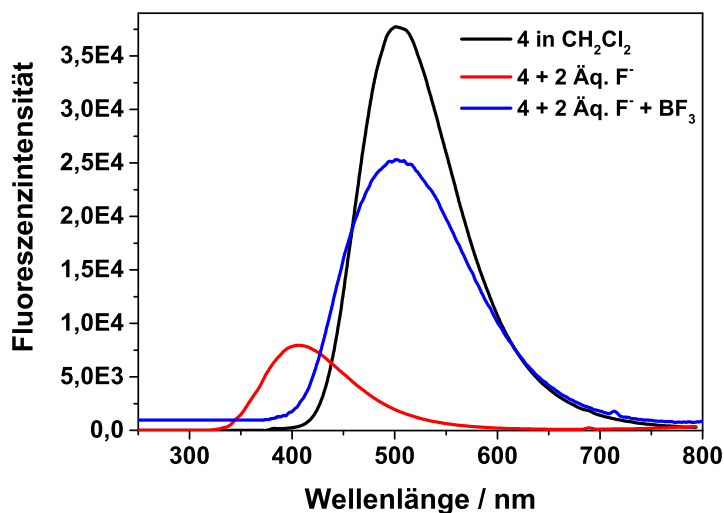


Abbildung 6.23: Reversibilität der Reaktion von **4** mit Fluorid.

6.1.4 Kombination von Benzodiazaborolen mit phosphororganischen Akzeptorfunktionen

In einer weiteren Messreihe werden die photophysikalischen Eigenschaften von Farbstoffen untersucht, in denen Benzodiazaborole mit phosphororganischen Akzeptorfunktionen kombiniert werden. Phosphorbasierte Akzeptoreinheiten wurden in der Vergangenheit schon in anderen Donor-Akzeptor-Verbindungen eingesetzt^[152], bei denen ein signifikanter Ladungstransfer beobachtet wird.^[153] Außerdem gibt es verschiedene phosphorhaltige Farbstoffe^[154], Dendrimere^[155] und Polymere^[156], die als elektrolumineszierende Materialien in organischen Leuchtdioden Anwendung finden. Die Akzeptoreigenschaften von Diaryl- oder Dialkylphosphanyleinheiten können verbessert werden, indem durch eine weitere Alkylierung oder Arylierung eine positiv geladene Phosphonium-einheit erzeugt wird.^[157]

Im Folgenden werden die Eigenschaften von Farbstoffen diskutiert, die Diphenylphosphanyl-, Phosphanoxid- und Diphenylalkylphosphoniumreste beinhalten. Die entsprechenden Verbindungen sind in Abbildung 6.24 gezeigt. Zunächst werden die spektroskopischen Eigenschaften der diphenylphosphanylsubstituierten Verbindung **5** mit denen des analogen Phosphanoxids **6** verglichen. Anschließend werden die Eigenschaften der positiv geladenen Phosphoniumsalze **7** und **8** detailliert diskutiert. Die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

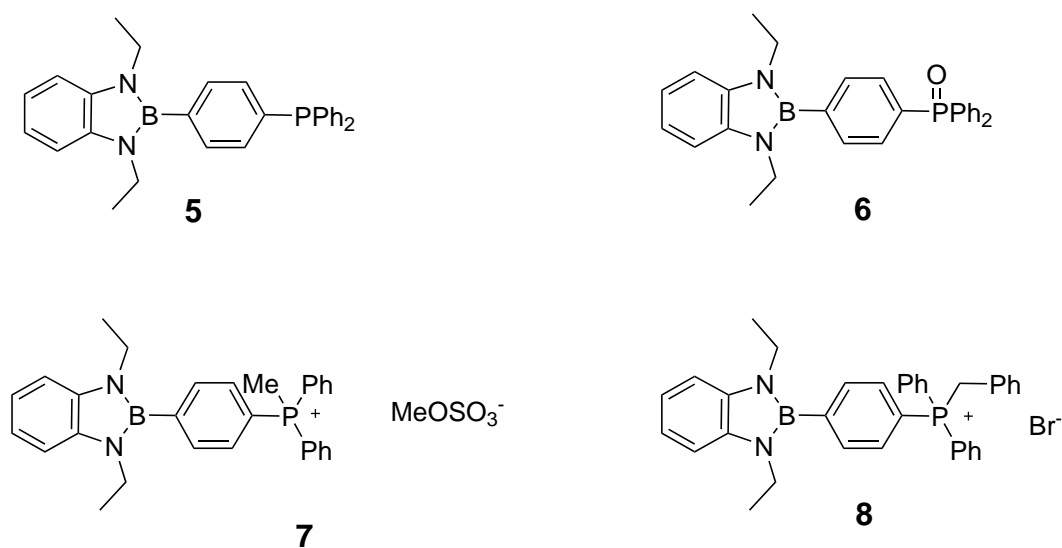
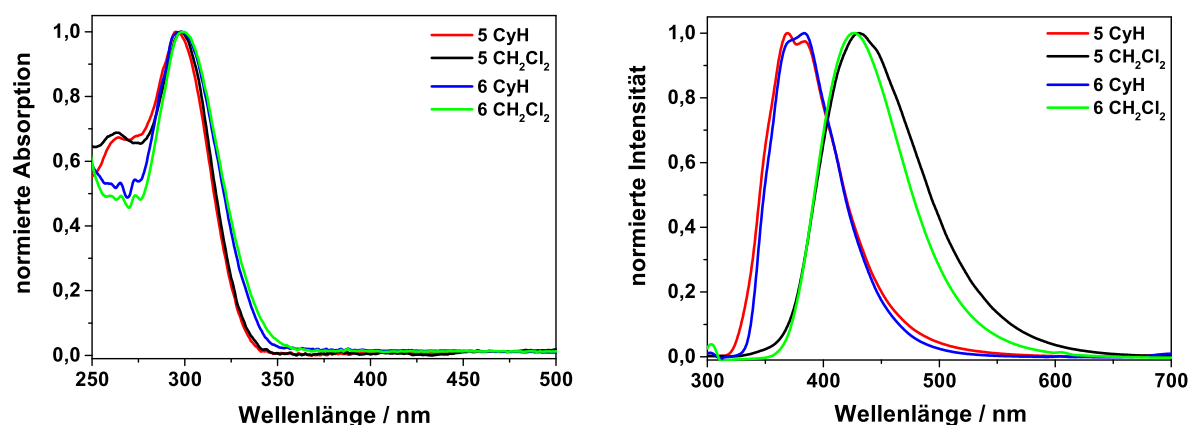


Abbildung 6.24: Strukturformeln der Verbindungen **5** - **8**.

Tabelle 6.4: Photophysikalische Daten der Verbindungen **5** - **8**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
5	CyH	295	369 ^a / 383 ^a	6700 ^a	0,16 ^a
	CH ₂ Cl ₂	298	430 ^a	9800 ^a	0,22 ^a
6	CyH	297	369 / 383	6880	0,70
	Tol	292	399	7680	0,72
	CHCl ₃	300	412	8940	0,20
	THF	299	416	9080	0,74
	CH ₂ Cl ₂	299	426	9630	0,70
7	Tol	321	449	8490	0,09
	THF	317	450	9540	0,04
	CH ₂ Cl ₂	328	493	9770	0,57
8	THF	316	444	9440	0,09
	CH ₂ Cl ₂	331	496	9640	–

^a: Emissionseigenschaften der gebildeten oxidierten Spezies**Abbildung 6.25:** Absorptions- (oben) und Emissionsspektren (unten) der Verbindungen **5** und **6** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Absorptions- und Emissionsspektren von **5** und **6**

Der Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **5** und **6** in Abbildung 6.26 zeigt, dass sowohl die Absorptionsspektren (CyH: $\lambda_{max} = 295$ (**5**) und 297 nm (**6**)) als auch die Emissionsspektren (CyH: $\lambda_{max} = 369/385$ (**5**) und $369/385$ nm (**6**)) weitgehend übereinstimmen. Allerdings sind die Quantenausbeuten von Verbindung **5** deutlich geringer als die vom Phosphanoxid **6**. Der Vergleich der Absorptionsmaxima in Cyclohexan ($\lambda_{max} = 295$ nm) und Dichlormethan ($\lambda_{max} = 298$ nm) zeigt, dass keine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit auftritt. Für die Emission wird dagegen eine Solvatochromie beobachtet. Das Emissionsmaximum wird beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan 47 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

Detaillierte Analyse der Emission von **5**

Interessanterweise ist bei den Messungen der Emissionsspektren von **5** ein Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Dauer der Messzeit zu beobachten. Dieses Verhalten kann auch nachgewiesen werden, wenn eine Probe von **5** zunächst mit einer UV-Lampe bestrahlt wird und anschließend die Messung des Fluoreszenzspektrum erfolgt.

Eine Untersuchung der Proben mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie hat gezeigt, dass nach der Bestrahlung der Fluorophorproben mit UV-Licht neben dem ^{31}P -Signal von **5** bei $-20,35$ ppm, ein weiteres Signal bei $20,34$ ppm zu beobachten ist.^[6] Dieses Signal stimmt mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Phosphanoxids **6** überein. Weiterhin konnten Yamaguchi *et al.* zeigen, dass für Triarylphosphane, wie das Tri(anthracen-9-yl)phosphan keine Lumineszenz beobachtet wird, demnach sollte auch **5** keine Emission aufweisen.^[158] Grund hierfür ist ein effektives Quenching durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom.

Unsere Messungen zeigen somit, dass sich das Phosphan **5** unter Bestrahlung in Verbindung **6** umwandelt und die beobachtete Emission nicht von **5** sondern von **6** stammt. Bei der Reaktion handelt es sich vermutlich zunächst um die lichtinduzierte Bildung eines Radikalkations und die anschließende Addition von Wasser, welches in der Messlösung vorhanden ist.^[159] Die geringeren Quantenausbeuten von **5** im Vergleich zu **6** sind damit zu erklären, dass **5** und **6** eine ähnliche Absorption aufweist, aber nur die oxidierte Spezies **6** Fluoreszenzstrahlung aussendet.

Emission von **6**

Die Emission von **6** wird auch in Toluol, Chloroform und THF untersucht, die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6.4 angegeben. Das Maximum der Emissionsbanden

verschiebt sich mit steigender Lösungsmittelpolarität zu größeren Wellenlängen. Bei der Betrachtung der Quantenausbeuten von **6** fällt auf, dass die Werte, mit Ausnahme der Daten in Chloroform, unabhängig von der Lösungsmittelpolarität sind. Es werden immer Werte im Bereich von 70 % detektiert. Für alle bisher diskutierten Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Benzodiazaboroleinheiten wird dagegen eine Abnahme der Quantenausbeute mit steigender Polarität beobachtet. Somit führt die Einführung der Phosphanoxeinheit dazu, dass der Anteil der strahlungslosen Desaktivierung in polaren Lösungsmitteln deutlich zurück geht.

Übergangsdipolmoment

Für die Bestimmung des Übergangsdipolmoments von Verbindung **6** werden erneut die Stokes-Verschiebungen gegen die jeweiligen Orientierungspolarisationen der Lösungsmittel aufgetragen, bei der anschließenden linearen Anpassung wird eine Geradensteigung von 11615 cm^{-1} erhalten. Mit einem Onsageradius des Moleküls von $5,76 \text{ \AA}$ ergibt sich eine Änderung des Dipolmoments von $\Delta\mu = 14,9 \text{ D}$.

Quantenmechanischen Berechnungen der Arbeitsgruppe Chrostowska zeigen, dass es sich bei den beobachteten Absorptionen und Emissionen von Verbindung **6** um HOMO→LUMO-Übergänge handelt. Das HOMO liegt auf dem Benzodiazaborol und das LUMO nahezu vollständig auf dem verbrückenden Phenylring.^[6] Weiterhin wurde für diesen Übergang das Dipolmoment im Grundzustand und die Änderung des Dipolmoments bei der elektronischen Anregung bestimmt. Der Wert für μ_g ist mit $3,9 \text{ D}$ relativ klein, eine Tatsache, die bereits aus der fehlenden Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption abgeleitet werden kann. Die große Änderung des Dipolmoments bei der elektronischen Anregung von $\Delta\mu = 18,6 \text{ D}$ stimmt gut mit der deutlichen Rotverschiebung der Emissionsmaxima beim Wechsel in ein polares Lösungsmittel und dem experimentell ermittelten Wert überein.^[6] Trotz der beobachteten Ladungsverschiebung bei der Anregung ist die Akzeptorstärke der Phosphanoxeinheit nicht groß genug, als dass Ladungsdichte bis auf diese Einheit verschoben wird.

Photophysikalische Eigenschaften der Phosphoniumsalze **7** und **8**

Da die Akzeptorstärke der Phosphanoxeinheit nicht groß genug ist, damit ein Ladungstransfer bis auf das Phosphoratom beobachtet wird und für Verbindung **5** außerdem ein Quenching der Emission durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom stattfindet, werden im Anschluss spektroskopische Experimente mit den Verbindungen **7** und **8** durchgeführt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Phosphoniumsalze, deren

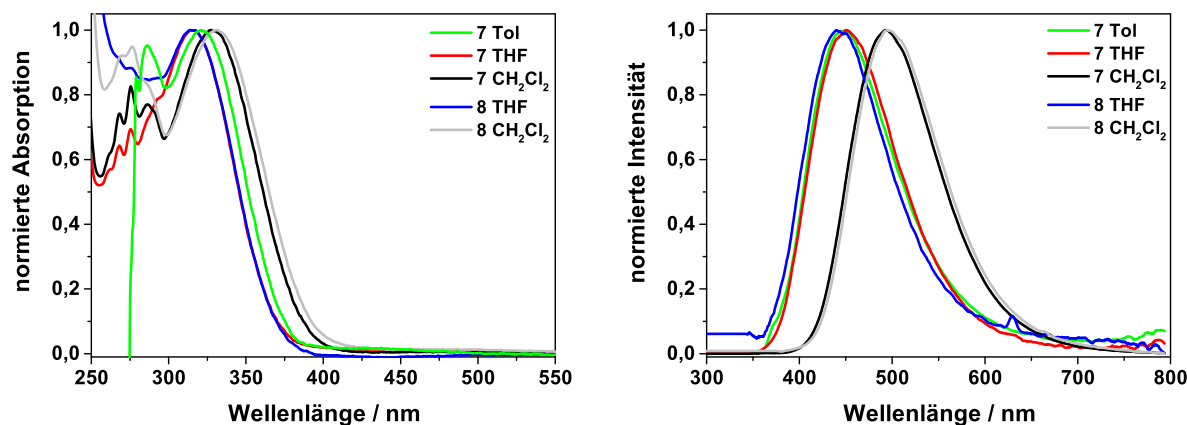


Abbildung 6.26: Absorptions- (oben) und Emissionsspektren (unten) der Verbindungen **7** und **8** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Phosphoniumereinheit aufgrund der positiven Ladung ein deutlich besserer Elektronenakzeptor sein sollte. Für diese Verbindungen wird daher erwartet, dass die Ladungsdichte bei der optischen Anregung bis auf die Phosphoniumereinheit verschoben wird. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften werden in Toluol, THF und Dichlormethan bestimmt und sind ebenfalls in Tabelle 6.4 angegeben. Messungen in Cyclohexan sind nicht möglich, da sich die Salze in diesem Lösungsmittel nicht lösen, gleiches gilt für Verbindung **8** in Toluol.

Absorption von **7** und **8**

Bereits in den Absorptionsspektren (Abbildung 6.26) äußert sich die positive Ladung dieser Moleküle durch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Lösungsmittelpolarität. Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass **7** und **8**, aufgrund der positiven Ladung, bereits im Grundzustand ein signifikantes Dipolmoment besitzen. Die theoretischen Rechnungen liefern für **7** ein Dipolmoment im Grundzustand von $\mu_g = 12,6$ D und bestätigen damit die experimentellen Befunde. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption von **8** stärker ausgeprägt ist als für **7**.

Emissionseigenschaften von **7** und **8**

Ein Foto der Fluoreszenz von **7** in den verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abbildung 6.27 gezeigt. Wie bereits anhand dieses Fotos ersichtlich ist, ändern sich die Emissionseigenschaften der Verbindung deutlich, wenn die Polarität des Lösungsmittels geändert wird. Diese Beobachtung wird durch den Vergleich der Emissionsmaxima von **7** und **8** in den verschiedenen Lösungsmitteln untermauert.

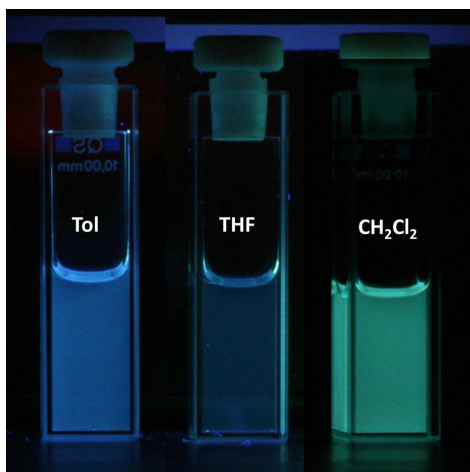
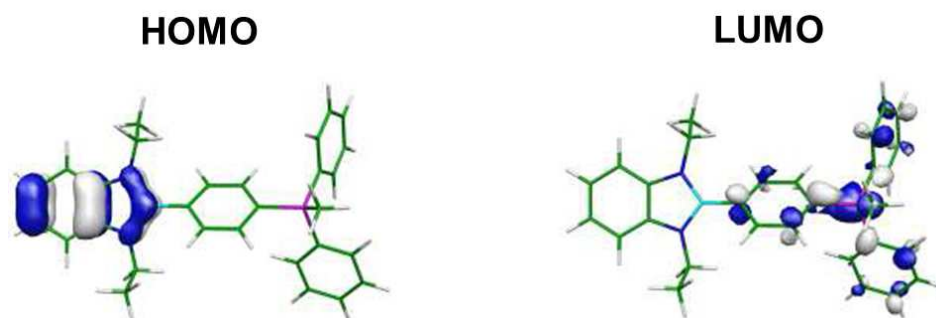


Abbildung 6.27: Foto der Emission von **7** in Toluol, THF und Dichlormethan.

Im Fall von Verbindung **7** wird eine Rotverschiebung von 44 nm zwischen Toluol und Dichlormethan beobachtet, bei Verbindung **8** ist diese mit einer Verschiebung von 52 nm bei dem Wechsel von Tetrahydrofuran und Dichlormethan noch stärker ausgeprägt. Auch hier ist zu beobachten, dass der Einfluss des Lösungsmittels für Verbindung **8** größer ist. THF und Dichlormethan unterscheiden sich in ihrer Polarität nur geringfügig, die Rotverschiebung der Emission ist aber trotzdem sehr groß. Eine experimentelle Bestimmung des Übergangsdipolmoments ist für die Verbindung aufgrund der schlechten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln nicht möglich.

Die Berechnung der HOMO→LUMO-Lagen für **7** zeigen, dass das HOMO wie bereits für **5** und **6** beobachtet, auf der Benzodiazaborolyeinheit liegt, während das LUMO nun auf der Diphenylmethylphosphoniumereinheit lokalisiert ist und nicht länger auf dem verbrückenden Phenylring (Abbildung 6.28). Somit ist die Akzeptorstärke der Diphenylmethylphosphoniumereinheit so groß, dass bei der elektronischen Anregung Ladungsdichte über das gesamte Molekül verschoben wird.

Für Verbindung **7** beträgt die aus den quantenmechanischen Daten berechnete Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu = 20,7$ D.^[5] Dieser hohe Wert stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Emission in polaren Lösungsmitteln bei größeren Wellenlängen beobachtet wird als in unpolaren Lösungsmitteln. Für **8** wurden keine Rechnungen durchgeführt. Es ist jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften von **7** und **8** zu erwarten, dass auch **8** ein signifikantes Dipolmoment im Grundzustand und ein großes Übergangsdipolmoment besitzt.

Abbildung 6.28: HOMO- und LUMO-Lagen von **7**.

6.1.5 Zusammenfassung

Die Kombination von Benzodiazaborolen mit verschiedenen Elektronenakzeptoreinheiten in diesem Kapitel zeigt, dass Benzodiazaborole in der Regel als Elektronendonatoren reagieren. Als Elektronenakzeptoren dienen dabei Dimesitylboryl-, Cyano- und phosphororganische Einheiten, die über ein π -System mit den Benzodiazaborolen verbrückt sind. Die Kombination von Absorptions- und Anregungs-Emissions-Spektroskopie erlaubt eine Quantifizierung der Ladungsübertragung, die bei der Anregung der Donor-Akzeptor-Verbindungen auftritt. Die ausgeprägte Solvatochromie der Emission belegt, dass der angeregte Zustand der Fluorophore sehr polar ist. Die Absorption zeigt dagegen in der Regel keine Lösungsmittelabhängigkeit, was auf ein geringes Dipolmoment im Grundzustand schließen lässt. Eine Ausnahme bilden die Phosphoniumsalze **7** und **8**, bei denen aufgrund der positiven Ladung bereits im Grundzustand ein signifikantes Dipolmoment auftritt und somit eine Solvatochromie der Absorption beobachtet wird. Mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung werden für die verschiedenen Donor-Akzeptor-Farbstoffe Übergangsdipolmomente zwischen 15 und 22 D berechnet. Diese hohen Werte spiegeln den signifikanten Ladungstransfer bei der optischen Anregung wider und bestätigen außerdem, dass es sich bei der Benzodiazaborolyfunktion um eine geeignete Donoreinheit für den Einsatz in Donor-Akzeptor-Farbstoffen handelt. Die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen bestätigen die Schlussfolgerungen aus der spektroskopischen Charakterisierung der Farbstoffe.

Die hohen Quantenausbeuten (60 – 100 %) der meisten hier untersuchten Farbstoffe (**1a**, **1b**, **2**, **3a - d** und **6**) in unpolaren Lösungsmitteln machen diese Farbstoffe für potentielle technische Anwendungen interessant.

Die spektroskopische Analyse der Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen **3a - 3d** dient der Einordnung der Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit. Für die Verbindung **3b**

mit einer Dimethylaminoeinheit als Elektronendonator wird ein anderes optisches Verhalten beobachtet, als für die Verbindungen **3a**, **3b** und **3d**. Die veränderte Lage des Absorptionsmaximums und die geringen Stokes-Verschiebungen weisen darauf hin, dass in **3b** nicht die Benzodiazaborolyeinheit als Elektronendonator agiert. Quantenmechanische Rechnungen bestätigen, dass in **3b** die Dimethylaminoeinheit als Elektronendonator fungiert, während das HOMO bei den anderen Verbindungen auf der Benzodiazaborolyeinheit lokalisiert ist. Anhand der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **3a-d** und der zugehörigen quantenmechanischen Berechnungen kann die Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit eingeordnet werden. Die Donorstärke dieser Einheit ist größer als die Donorstärke von H-, OMe- und SMe-Resten, allerdings geringer als die Donorstärke der Dimethylaminoeinheit.

Für die Verbindungen **1a** und **4** wurde die Eignung von borbasierten Donor-Akzeptor-Farbstoffen als Fluoridsensoren demonstriert. Durch die Bindung eines Fluoridions an das dreibindige Bor ändern sich die Emissionseigenschaften der Fluorophore deutlich. Für die schrittweise Titration von **4** mit Fluorid wurde ein kinetisches Modell entworfen, welches die Reaktivität von **4** gegenüber Fluorid erklärt. Mit Hilfe dieses Modells sind Berechnungen der Komplexbildungskonstanten in Toluol ($12,20 \cdot 10^7$ L/mol) und Dichlormethan ($1,42 \cdot 10^7$ L/mol) möglich. Die hohen Werte zeigen, dass die Fluoridbindung durch Verbindung **4** sehr effektiv ist und das Gleichgewicht für die Bildung des Fluoridkomplexes auf der Seite des einfachen Fluoridadduktes liegt. Für **4** kann auch die Bindung eines zweiten Fluoridions nachgewiesen werden, allerdings läuft diese Reaktion wesentlich langsamer ab, als die Bindung des ersten Fluoridions.

6.2 Benzodiazaborole als Akzeptorfunktionen

In allen bisher vorgestellten Experimenten an Donor-Akzeptor-Farbstoffen mit einer Benzodiazaborolyeinheit wird ausschließlich ein Donor-Verhalten dieser Einheit nachgewiesen. Es sollte jedoch prinzipiell auch möglich sein, das Benzodiazaborol als Akzeptor einzusetzen, da das freie p_z -Orbital am Boratom die Möglichkeit bietet Elektronendichte aufzunehmen. Im Folgenden werden zwei verschiedene Konzepte vorgestellt, an deren Ziel eine „Umpolung“ der Reaktivität der Benzodiazaborolyeinheit zu einem Elektronenakzeptor steht. Eine Möglichkeit hierfür ist die Kombination mit einem noch stärkeren Elektronendonator, die andere Variante ist die Erhöhung der Elektrophilie des Boratoms durch elektronenziehende Substituenten am Benzodiazaborolgrundgerüst. Im Folgenden werden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen beschrieben, die entsprechend der beiden Konzepte synthetisiert wurden. Neben Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln werden für einzelne Verbindungen auch die Fluoreszenzlebenszeiten bestimmt.

6.2.1 Kombination der Benzodiazaborolyeinheit mit einem starken Elektronendonator

Für die Kombination der Benzodiazaborolylfunktion mit einem starken Elektronendonator wird die Carbazoleinheit (**9** in Abbildung 6.29) als Donor gewählt. Diese Einheit weist ein konjugiertes System, mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff auf. Weitere Vorteile der Carbazoleinheit sind, dass sie nicht sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlich ist und eine deutliche Emission im blauen Spektralbereich zeigt.

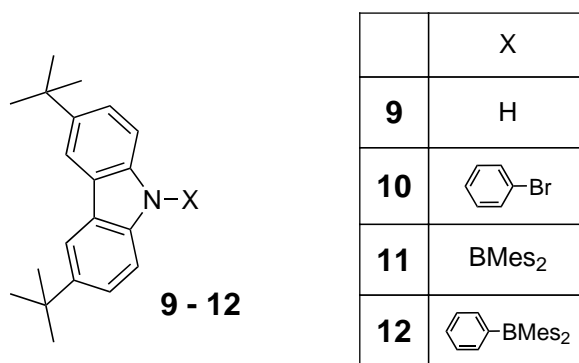


Abbildung 6.29: Strukturformeln der Verbindungen **9 - 12**.

Zur Demonstration der Eignung des Carbazols als Donorfunktion werden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **10** - **12** und die des Grundkörpers **9** bestimmt. Substanz **10** stellt die Erweiterung des Grundkörpers um eine Bromophenylfunktion dar, während die Kombination von **9** mit einer Dimesitylborylfunktion die Donor-Akzeptor-Verbindung **11** liefert. Die Donor- und Akzeptor-Funktionen können auch wieder über ein aromatisches π -System miteinander verknüpft werden (**12** in Abbildung 6.29). Von den vier Verbindungen werden die spektroskopischen Eigenschaften in Cyclohexan und Dichlormethan ermittelt. Hierzu werden sowohl Absorptions- als auch Anregungs-Emissionsspektren aufgenommen und die Quantenausbeuten bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Photophysikalische Daten der Verbindungen **9** - **12**.

Lösungsmittel		$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
9	CyH	295 / 325 / 337	344 / 357	650	27
	CH ₂ Cl ₂	296 / 326 / 339	349 / 363	750	23
10	CyH	297 / 330 / 344	350 / 364	500	12
	CH ₂ Cl ₂	297 / 332 / 346	355 / 370	840	9
11	CyH	283 / 324	450	8600	19
	CH ₂ Cl ₂	288 / 323	492	10690	41
12	CyH	292 / 330 / 373	394	1380	78
	CH ₂ Cl ₂	292 / 332 / 364	461	5780	70

Absorption

Das Carbazol **9** weist eine sehr intensive Absorptionsbande bei 296 nm auf und eine weitere langwelligere Absorptionsbande mit einer Vibrationsstruktur und lokalen Absorptionsmaxima bei 325 und 337 nm (Abbildung 6.30). Die kurzwellige Bande entsteht durch die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-1 in das LUMO, während die Absorptionsbande bei ca. 330 nm den HOMO→LUMO-Übergang darstellt.^[1] Wird das System um einen Phenylring erweitert (**10**), so werden die Maxima der langwelligen Bande um 5 bzw. 7 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung ist auf das längere π -Systems zurückzuführen.

Der Vergleich der Absorptionsspektren von **9** - **12** in Abbildung 6.30 (links) zeigt eine deutliche Änderung des Absorptionsverhaltens, wenn die Carbazoleinheit um eine Akzeptoreinheit verlängert wird. Im Fall von Verbindung **11** tritt die kurzwellige Absorpti-

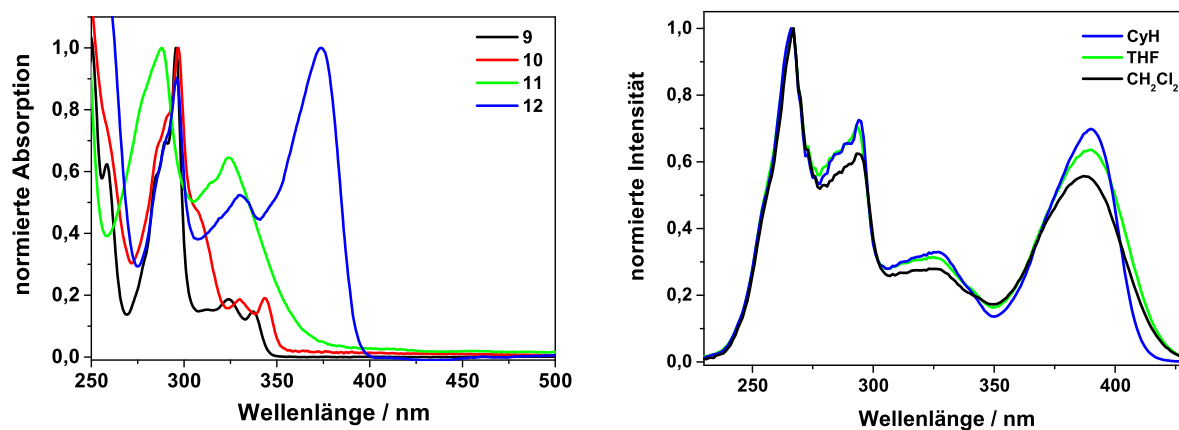


Abbildung 6.30: Absorptionen der Verbindungen **9-12** in Cyclohexan (links) und Anregungsspektren von **12** in CyH, THF und DCM (rechts).

onsbande bei 283 nm auf und somit bei kleineren Wellenlänge als für die Verbindungen **9**, **10** und **12**. Vermutlich ist diese Bande auf eine Absorption innerhalb der Carbazoleinheit zurückzuführen. Die langwellige Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 324 nm ist im Vergleich zum Carbazol **9** sehr viel intensiver. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass es sich bei dieser Bande um eine Überlagerung der Carbazolbande und der Charge-Transfer-Bande handelt, bei der Elektronendichte vom Carbazol auf die Dimesitylboryleinheit übertragen wird. Das HOMO ist dabei auf der Carbazoleinheit lokalisiert, während das LUMO zum größten Teil auf dem p_z -Orbital der Dimesitylboryleinheit zu finden ist. Die Bindung der BMes_2 -Einheit an das Carbazol führt laut DFT-Rechnungen zu einer Stabilisierung des HOMOs auf der Carbazoleinheit um $0,25 \text{ eV}^{[1]}$, weshalb die langwellige Absorption von **11** im Vergleich zu **9** zu größeren Energien verschoben ist.

Für Verbindung **12** sind erneut die Absorptionsbanden der Carbazoleinheit bei 292 nm (HOMO-1 \rightarrow LUMO+1, Carbazol) und 330 nm (HOMO \rightarrow LUMO+1, Carbazol) zu beobachten. Zusätzlich tritt eine Absorptionsbande bei 373 nm auf, die einem Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden kann, vom HOMO auf der Carbazoleinheit in das LUMO auf dem p_z -Orbital der Dimesitylboryleinheit und dem verbrückenden π -Systems. Diese Bande ist im Vergleich zu der Charge-Transfer-Absorption von **11** um 50 nm zu größeren Wellenlängen verschoben, da die Ladungsdichte durch die zusätzliche Phenylbrücke über eine größere Strecke verschoben wird.

Werden die Absorptions- und Anregungsspektren von **12** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität betrachtet (Tabelle 6.5, Abbildung 6.30), so fällt auf, dass die Maxima in unpolaren Lösungsmitteln (CyH: $\lambda_{abs} = 373 \text{ nm}$, $\lambda_{an} = 374 \text{ nm}$) bei größeren Wellenlängen auftreten als in polaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 : $\lambda_{abs} = 364 \text{ nm}$, $\lambda_{an} = 367 \text{ nm}$). Dieses Phänomen wird als negative Solvatochromie bezeichnet. Sie kann auftreten, wenn

Moleküle im Grundzustand ein größeres Dipolmoment aufweisen als im angeregten Zustand, oder wenn sich die Richtung des Dipolmoments im Fluorophor bei der Anregung ändert. Die DFT-Rechnungen liefern jedoch für das Molekül ein Dipolmoment im Grundzustand von $\mu_g = 0,83$ D und ein Dipolmoment im angeregten Zustand von $\mu_a = 12,61$ D.^[1] Somit kann die negative Solvatochromie nicht auf ein größeres Dipolmoment im Grundzustand zurückgeführt werden. Wird jedoch davon ausgegangen, dass das Molekül im Grundzustand aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden funktionellen Gruppen nicht planar vorliegt und somit keine π -Elektronenkonjugation zwischen Carbazol und Dimesitylboryleinheit auftritt, so wird die Polarisation durch induktive Effekte bestimmt. In diesem Fall agiert das dreibindige Bor als σ -Donor, während der Stickstoff der Carbazoleinheit als σ -Akzeptor fungiert. Bei der Anregung ändert sich dieses Verhalten jedoch und die Ladungsdichte wird vom Carbazol auf die Dimesitylboryleinheit verschoben, so dass sich auch die Richtung des Dipolmoments bei der Anregung ändert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für andere akzeptorsubstituierte Carbazole beobachtet.^[103, 160] Die negative Solvatochromie in den Absorptionsspektren wird demnach durch die Richtungsänderung des Dipols bei der Anregung hervorgerufen.

Emission

Auch die Ergebnisse der Emissionsmessungen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Die Grundkörper **9** und **10** zeigen in Cyclohexan und Dichlormethan Emissionen, die sich nur geringfügig mit der Lösungsmittelpolarität ändern und eine ausgeprägte Vibrationsstruktur aufweisen (Abbildung 6.31). Die geringen Stokes-Verschiebungen (CyH: 650 und 500 cm^{-1} , CH_2Cl_2 : 750 und 840 cm^{-1}) zeigen deutlich, dass bei diesen lokalen Übergängen innerhalb der Carbazoleinheit keine signifikante Ladungsverschiebung auftritt.

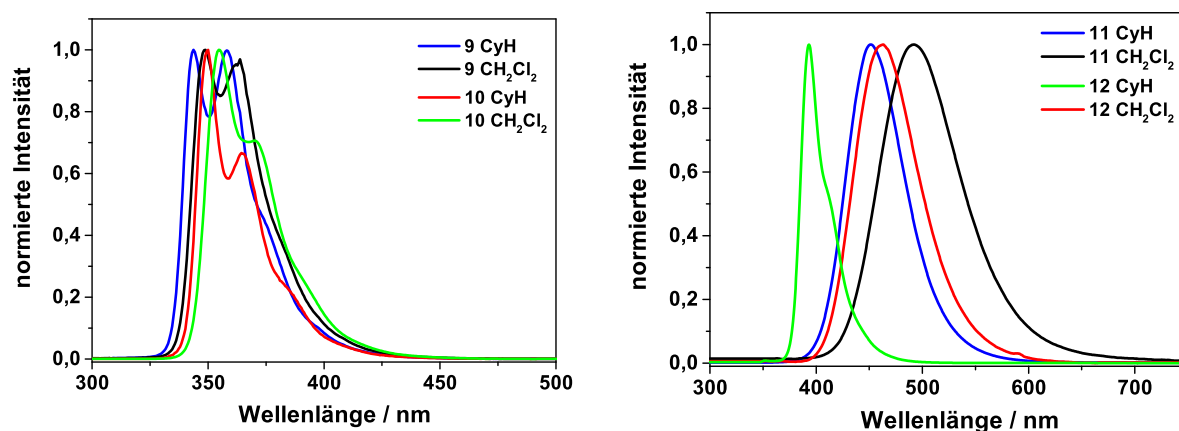


Abbildung 6.31: Emissionsspektren von **9** und **10** (links) und der akzeptorsubstituierten Carbazole **11** und **12** (rechts).

Im Gegensatz dazu ist für die Donor-Akzeptor-Verbindungen **11** und **12** eine deutliche Solvatochromie der Emissionen beobachtbar (Abbildung 6.31, rechts). Während das Emissionsmaximum von **11** in Cyclohexan bei 450 nm auftritt, ist das Maximum in Dichlormethan um 42 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Auch die Stokes-Verschiebungen sind mehr als eine Größenordnung höher als die von Verbindung **9**. Dieses weist auf ein größeres Dipolmoment von **11** im angeregten Zustand als im Grundzustand hin, was von den quantenmechanischen Rechnungen ($\mu_a = 3,70$ D, $\mu_g = 0,21$ D) bestätigt wird.^[1] Es wird eine Charge-Transfer-Emission beobachtet.

Die Stokes-Verschiebungen von Verbindung **12** sind geringer als bei **11**, allerdings ist die Verschiebung des Emissionsmaximums von Cyclohexan (394 nm) zu Dichlormethan (461 nm) mit 67 nm größer. Mit einem berechneten Dipolmoment von 12,61 D im angeregten Zustand ist das Dipolmoment auch deutlich größer als das von **11**, da die Ladungsdichte durch den verbrückenden Phenylring über eine größere Strecke verschoben wird. Die höheren Stokes-Verschiebungen von **11** zeigen, dass bei Verbindung **11** größere geometrische Änderungen im angeregten Zustand stattfinden. Eine Planarisierung von **11** ist energetisch ungünstiger als bei **12**, wo die Phenylbrücke die sterische Hinderung mildert. Die geringere sterische Hinderung bei der Planarisierung von Verbindung **12** spiegelt sich auch darin wider, dass die Quantenausbeuten für die Charge-Transfer-Emission nahezu doppelt so groß sind wie für Verbindung **11**.

Für die thiophensubstituierten Analoga der Verbindungen **10** und **12** wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften ebenfalls untersucht. Diese unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von denen der Phenylanaloga, daher wird hier auf die Diskussion der Ergebnisse verzichtet. Die spektroskopischen Daten können der Veröffentlichung [1] entnommen werden.

Kombination von Benzodiazaborolyl- und Carbazoleinheit

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Carbazoleinheit in Verbindung mit einem passenden Akzeptor für den Aufbau von Donor-Akzeptor-Einheiten geeignet ist. Daher soll anhand der Verbindungen **13** - **15** getestet werden, ob die Benzodiazaborolyleinheit in Kombination mit der Carbazolgruppe als Akzeptor fungiert. Wird in den Verbindungen **11** und **12** die Dimesitylborylgruppe durch eine Benzodiazaborolyleinheit substituiert, so werden die Verbindungen **13** und **14** erhalten. Die Substitution der Phenyleinheit in Verbindung **14** durch einen Thiophenring liefert Verbindung **15** (Abbildung 6.32). Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **13** - **15** in Cyclohexan und Dichlormethan sind in Abbildungen 6.33 gezeigt. Die wichtigsten

Daten, wie die Absorptions- und Emissionsmaxima, die Stokes-Verschiebungen und die Quantenausbeuten sind zudem in Tabelle 6.6 aufgelistet.

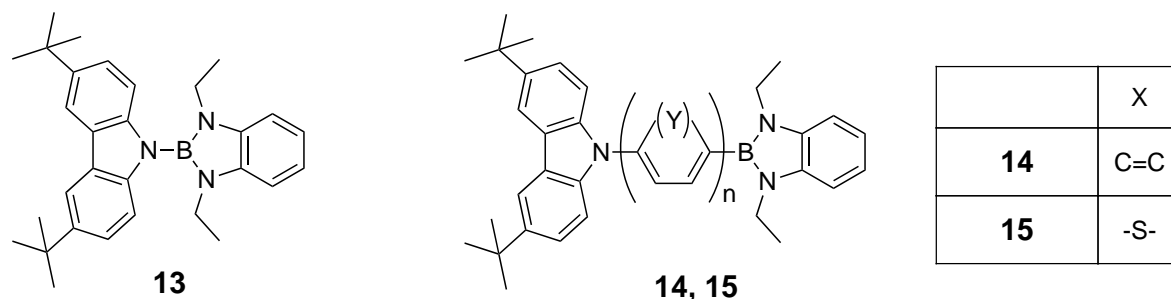


Abbildung 6.32: Strukturformeln der Verbindungen **13** - **15**.

Tabelle 6.6: Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie Stokes-Verschiebungen und Quantenausbeuten der Carbazole **13** - **15**.

Lösungsmittel		$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
13	ber.	282 / 320			
	CyH	297 / 326 / 340	345 / 359	550	37
	CH ₂ Cl ₂	297 / 328 / 341	349 / 363	750	54
14	CyH	297 / 346	352 / 367	470	48
	CH ₂ Cl ₂	298 / 347	357 / 372	890	40
15	ber.	313 / 340			
	CyH	296 / 321	373 / 386	4000	13
	CH ₂ Cl ₂	297 / 321	396	6160	19

Absorption

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **13** und **14** zeigen eine sehr große Ähnlichkeit zu den Spektren der reinen Carbazoleinheit **9** und der phenylsubstituierten Verbindung **10**. Im Gegensatz zu den Absorptionen von **11** und **12** ist keine Charge-Transfer-Bande zu beobachten. Erneut werden, wie bei **9** und **10**, der HOMO-1→LUMO und ein HOMO→LUMO-Übergang beobachtet, bei denen die Orbitale auf der Carbazoleinheit lokalisiert sind. Die aus den quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Absorptionsmaxima von **13** liegen bei 282 und 320 nm. Somit sind sie im Vergleich zu den experimentell ermittelten Maxima ($\lambda_{\text{max},9,\text{CyH}} = 297$ und 430 nm), wie erwartet, um 15–20 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. Das HOMO-2 ist für Verbindung **13** auf

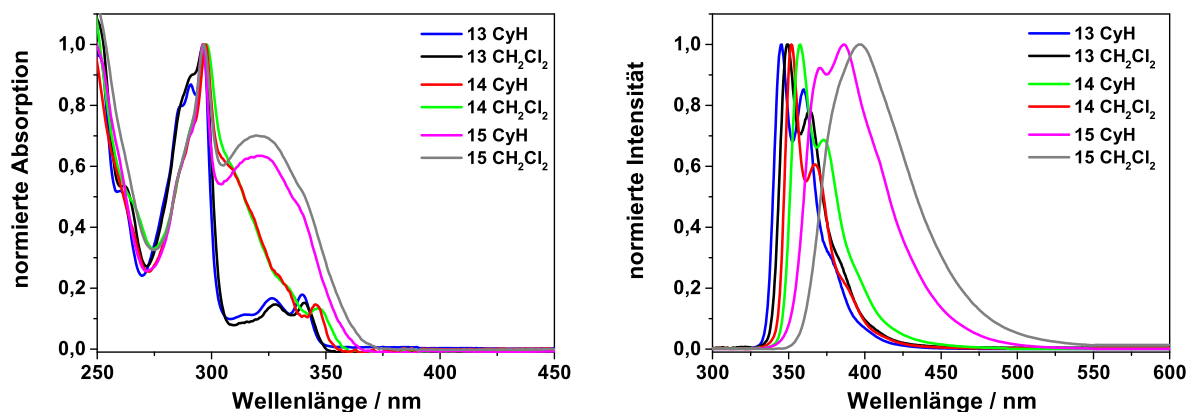


Abbildung 6.33: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **13** - **15** in Cyclohexan und Dichlormethan.

der Benzodiazaborolyeinheit lokalisiert. Das berechnete Absorptionsmaximum für einen HOMO-2→LUMO-Übergang liegt bei 281 nm, somit entspricht die kurzwellige Absorption einer Überlagerung des HOMO-1→LUMO- und des HOMO-2→LUMO-Übergangs. Die berechnete Absorptionsstärke des HOMO-2→LUMO-Übergangs ist geringer als die des HOMO-1→LUMO-Übergangs,^[161] weshalb die gemessene Absorptionsbande vom HOMO-1→LUMO-Übergang dominiert wird und kein signifikanter Unterschied zwischen den Absorptionsspektren von **9**, **10** und **13** detektiert werden kann. Für Verbindung **14** wurden keine quantenmechanischen Rechnungen durchgeführt, aufgrund der großen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von **13** und **14**, ist davon auszugehen, dass hier vergleichbare Übergänge beobachtet werden.

Verbindung **15** zeigt eine Absorptionsbande hoher Intensität mit einem Absorptionsmaximum bei 321 nm. Bei dieser Bande handelt es sich um die Überlagerung von zwei Absorptionsbanden. Zum Einen kann ein HOMO-1→LUMO-Übergang ($\lambda_{abs,ber.} = 313$ nm) stattfinden, bei dem Elektronendichte von der Benzodiazaborolyeinheit (HOMO-1) auf den Thiophenring (LUMO) übertragen wird. Der auch beobachtete HOMO→LUMO-Übergang entspricht der Ladungsübertragung vom Carbazolrest auf den Thiophenring ($\lambda_{abs,ber.} = 340$ nm). Die Tatsache, dass die langwellige Absorptionsbande eine Überlagerung aus zwei Absorptionen ist, wird durch die kleine Schulter im Absorptionsspektrum bei 338 nm bestätigt.

Emission

Die Emissionsspektren der Verbindungen **13** und **14** weisen eine sehr große Ähnlichkeit zu den Spektren der Carbazole **9** und **10** auf. Wie auch bei den Carbazolgrundkörpern ist in den Emissionsspektren der Fluorophore **13** und **14** keine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit zu beobachten (Abbildung 6.33). Die Röntgenstrukturanalyse von

Verbindung **13** zeigt, dass die beiden Ringsysteme im Kristall aufgrund des geringen Abstandes und des sterischen Anspruchs verdreht zueinander vorliegen.^[162] In Lösung liegen in der Regel verschiedene Rotationsisomere vor, allerdings liefert die starke Verdrehung im Kristall Hinweise darauf, dass eine Planarisierung aufgrund von sterischer Hinderung energetisch ungünstig ist. Ohne eine solche Planarisierung kann keine π -Konjugation zwischen der Benzodiazaborolyl- und der Carbazoleinheit auftreten und die beiden Fluorophoreinheiten agieren getrennt voneinander. Eine Emissionsbande für einen Übergang innerhalb der Benzodiazaborolyleinheit kann nicht beobachtet werden. Eine solche Bande wäre allerdings auch im UV-Bereich zu erwarten und würde von der intensiven Carbazolemission überlagert. Der einzig messbare Einfluss der Benzodiazaborolyleinheit auf die Emission von **13** und **14** ist eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeuten im Vergleich zu den Werten von **9** und **10**.

Die Emissionsmaxima von **15** zeigen im Gegensatz zu den Maxima der anderen Verbindungen eine leichte Rotverschiebung mit steigender Lösungsmittelpolarität. So unterscheiden sich die Maxima in Cyclohexan und Dichlormethan um 10 nm, die Stokes-Verschiebungen der Verbindung sind deutlich größer als im Fall von **13** und **14**. Die quantenmechanischen Berechnungen können erneut bestätigen, dass die Benzodiazaborolyleinheit nicht an der Emission beteiligt ist, sondern lediglich eine Ladungsübertragung vom Carbazol auf den verbrückenden Thiophenring stattfindet, wie auch schon für die Absorption gezeigt.

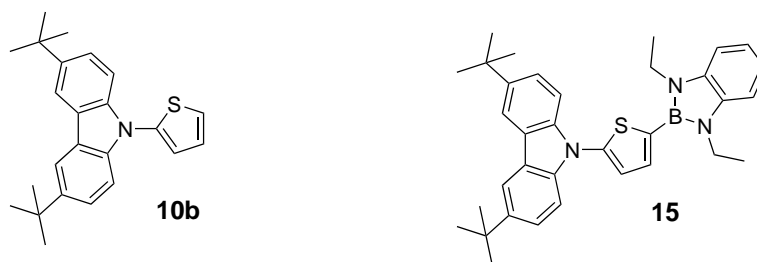


Abbildung 6.34: Vergleich der Strukturformeln von **10b** und **15**.

Der thiophensubstituierte Carbazolgrundkörper **10b** (Abbildung 6.34), der hier nicht im Detail diskutiert wird, zeigt ebenfalls eine solche Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Lösungsmittelpolarität ($\lambda_{em,CyH} = 356$ und $\lambda_{em,CH_2Cl_2} = 370$ nm). Die Benzodiazaborolyleinheit in **15** ist also nicht die Ursache der Rotverschiebung. Die Quantenausbeuten von **15** (CyH: 13%, CH_2Cl_2 : 19%) sind höher als von **10b** (CyH: 3 %, CH_2Cl_2 : 2 %), somit wird auch für Verbindung **15** eine Erhöhung der Quantenausbeute durch die Erweiterung des Grundkörpers um eine Benzodiazaborolylfunktion beobachtet.

Tabelle 6.7: Photophysikalische Daten der Verbindungen **16** - **20**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	Art des Übergangs	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
16	ber.	283				
	CyH	283	405	RCT	11320	3
	CH ₂ Cl ₂	282	489	RCT	15590	1
17	ber.	298				
	CyH	291	353	LCT	6290	8
	CH ₂ Cl ₂	292	362	LCT	7660	1
	CH ₂ Cl ₂	292	503	RCT	15070	1
18	ber.	283				
	CyH	275	419	RCT	13230	1
	CH ₂ Cl ₂	272	477	RCT	16340	1
19	ber.	290				
	CyH	281	363	LCT	8530	1
	CH ₂ Cl ₂	281	464	RCT	14670	1
20	CyH	281	477	RCT	16090	<1
	CH ₂ Cl ₂	272	503	RCT	17330	<1

Absorption

Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **16** - **19** liegen im Bereich von 276 – 292 nm, wobei keine Lösungsmittelabhängigkeit der Position der Absorptionsmaxima zu erkennen ist. Im Einklang mit den bereits diskutierten Eigenschaften anderer Benzodiazaborolylylverbindungen sind die Maxima der thiophensubstituierten Benzodiazaborole im Vergleich zu den elektronenärmeren phenylsubstituierten Analoga zu größeren Wellenlängen verschoben. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Absorptionen der ^FPy-substituierten Fluorophore bei höheren Energien auftreten als die der ^FPh-substituierten Verbindungen.

Die quantenmechanischen Rechnungen^[10] zeigen, dass es sich bei den Absorptionen von **16** und **18** um einen HOMO→LUMO+2-Übergang handelt, bei denen das HOMO auf der Benzodiazaborolyleinheit liegt und das LUMO+2 sowohl auf dem p_z-Orbital des Boratoms als auch auf dem angrenzenden Phenylring. Die berechneten Absorptionsmaxima von jeweils 283 nm stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten (**16**: $\lambda_{max,CyH} = 283$ nm; **18**: $\lambda_{max,CyH} = 276$ nm) überein. Für die thiophensubstituierten Analoga **17** und **19** können die Absorptionsmaxima einem HOMO→LUMO-

bzw. HOMO→LUMO+2-Übergang zugeordnet werden, bei denen das HOMO auf der Benzodiazaboroleinheit und dem Thiophenring liegt und das LUMO bzw. LUMO+2 zum Teil auf den perfluorierten Aromaten an den Benzodiazaborolylstickstoffen, aber auch auf dem Thiophenring. Durch die Beteiligung des Thiophenrings an den Übergängen ist die Absorption im Vergleich zu den phenylsubstituierten Analoga rotverschoben (vgl. Abschnitt 6.1.1). Auch hier stimmen die berechneten Absorptionsmaxima mit 298 nm und 290 nm gut mit den experimentell ermittelten Werten in Cyclohexan (**17**: $\lambda_{max} = 291$ nm; **19**: $\lambda_{max} = 281$ nm) überein.

Emission

In den Emissionsspektren der Verbindungen **16** – **19** werden zwei unterschiedliche Fluoreszenzbanden beobachtet. Für Verbindung **17** wird in Cyclohexan eine kurzwellige Bande ($\lambda_{max} = 353$ nm) und in Dichlormethan eine kurzwellige und eine langwellige Emission ($\lambda_{max} = 362$ und 503 nm) detektiert (Abbildung 6.36). Für die anderen Verbindungen wird entweder eine UV-Emission (**19** in CyH) oder eine langwellige Fluoreszenzbande (**16**, **18** und **19** in CH_2Cl_2) nachgewiesen. Im Falle der langwelligen Fluoreszenz werden sehr große Stokes-Verschiebungen mit Werten über 10000 cm^{-1} ermittelt. Die Ursache der UV-Emission und der langwelligen Emission wird im Folgenden am Beispiel von Verbindung **17** erläutert, bei der in Dichlormethan die duale Fluoreszenz auftritt. Die Emissionen von **17** mit Emissionsmaxima bei 353 nm (CyH) und 362 nm (CH_2Cl_2) sind gut mit denen anderer arylsubstituierter Benzodiazaborolgrundkörper mit Ethylresten an den Stickstoffen des Benzodiazaborols vergleichbar.^[32] Sie sind auf eine Wechselwirkung zwischen dem Benzodiazaborol und dem Aromaten am Boratom des Benzodiazaborols zurückzuführen. Eine Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit für diese

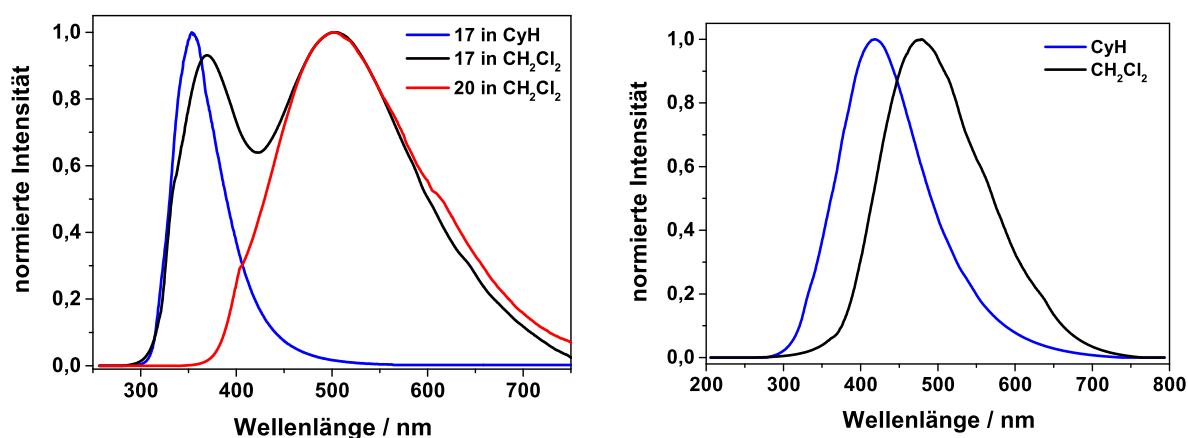


Abbildung 6.36: Emissionsspektren von **17** (links) und **18** (rechts) in Cyclohexan und Dichlormethan.

kurzwellige Emission von **17** in Dichlormethan liefert einen Wert von 0,2 ns. Der Vergleich des Emissionsspektrums von **17** in Dichlormethan, mit dem Emissionsspektrum der Verbindung **20** in Dichlormethan zeigt, dass es sich bei der langwelligen Emissionsbande um einen Übergang innerhalb der perfluorphenylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheit handeln muss (Abbildung 6.36). Der an das Boratom gebundene Aromat ist an der langwelligen Emission nicht beteiligt: Verbindung **20** trägt am Boratom einen Bromrest und keinen Aromaten, weist jedoch auch eine langwellige Emission mit einem Emissionsmaximum bei 503 nm in Dichlormethan auf. Die große Stokes-Verschiebung der langwelligen Bande weist darauf hin, dass hier im angeregten Zustand größere geometrische Änderungen als bei der UV-Emission auftreten. Die Stokes-Verschiebung von Verbindung **20** ($\Delta\tilde{\nu} = 17330 \text{ cm}^{-1}$) ist mit der Verschiebung der langwelligen Bande von **17** ($\Delta\tilde{\nu} = 16340 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar. Die Fluoreszenzlebenszeit der langwelligen Emission ist mit 1,05 s größer, als die Lebenszeit der UV-Emission. Auch dieser Befund ist ein Hinweis auf verschiedene angeregte Zustände des Fluorophors **17**. Die langwellige Emission von **17** kann mit einem Charge-Transfer-Übergang erklärt werden, bei dem der Benzodiazaborolgrundkörper als Elektronendonator agiert und die perfluorierten Phenylringe als Elektronenakzeptoren. Damit es zu einer Wechselwirkung zwischen diesen beiden Einheiten kommen kann, müssen die Orbitale überlappen. Mittels Röntgenstrukturanalyse von **17** kann gezeigt werden, dass die Interplanarwinkel zwischen dem Benzodiazaborolgrundgerüst und den perfluorierten Phenylringen im Kristall im Grundzustand 69.1° und 69.3° betragen.^[162] Da diese Winkel sehr deutlich von einer coplanaren Anordnung (0°) abweichen, bei der ein Ladungstransfer zwischen Benzodiazaborol und perfluorierten Aromaten stattfinden kann, ist davon auszugehen, dass auch in Lösung zunächst eine Planarisierung der beiden Einheiten erfolgen muss, damit die langwellige Emission beobachtet werden kann. Durch die Planarisierung ändert sich die energetische Lage des angeregten Zustandes, womit die große Stokes-Verschiebung erklärt werden kann. Die Beobachtung, dass Geometrieänderungen im angeregten Zustand zu einer dualen Fluoreszenz führen können, wurde auch schon für andere Verbindungen wie das DMABN oder verschiedene N-Boryl-2,5-diarylpyrrole gemacht.^[112, 163]

Auch die Modellrechnungen^[10] können die Existenz von zwei angeregten Zuständen unterschiedlicher Geometrie bestätigen, die Ergebnisse werden am Beispiel von Benzodiazaborol **16** erläutert. Während das HOMO grundsätzlich auf dem Benzodiazaborolygrundkörper lokalisiert ist, liegen die LUMOs für die beiden möglichen Emissionen auf unterschiedlichen Teilen des Moleküls (Abbildung 6.37). Für die kurzwellige Emission wird bei Geometrieoptimierungen ein angeregter Zustand erhalten, bei dem das LUMO hauptsächlich auf dem Phenylring aber auch auf dem Boratom der Benzodiazaborolyeinheit lokalisiert ist. Da das zentrale Boratom sowohl am HOMO als

auch am LUMO beteiligt ist, wird dieser Übergang als Local Charge-Transfer (LCT) bezeichnet. Die berechnete Emissionswellenlänge für den LCT von Verbindung **16** beträgt 345 nm und die zugehörige Stokes-Verschiebung 6100 cm^{-1} (Abbildung 6.37). Diese UV-Bande wird jedoch in den Emissionsspektren von **16** nicht beobachtet.

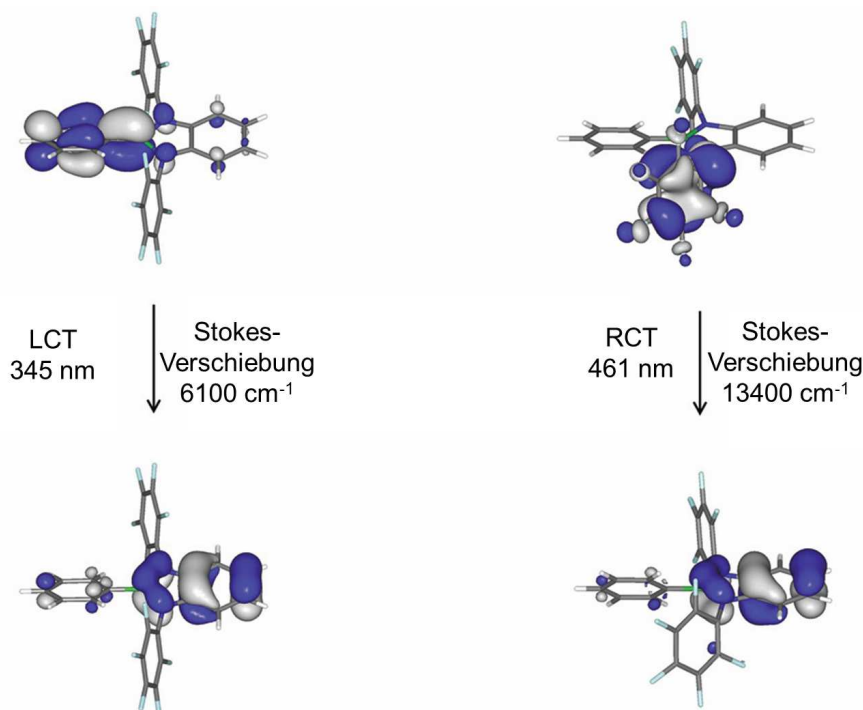


Abbildung 6.37: Geometrieoptimierungen für die beiden angeregten Zustände von **16** und die daraus resultierenden Emissionscharakteristika.

Die langwellige Emission ist laut den quantenmechanischen Rechnungen auf einen Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen, bei dem das LUMO auf den Tetrafluorphenylresten lokalisiert ist. Da das HOMO auf dem Benzodiazaborolylgrundkörper liegt, sind HOMO und LUMO auf zwei unterschiedlichen Bereichen des Moleküls lokalisiert. Der resultierende Übergang zwischen HOMO und LUMO wird als RCT-Übergang (Remote Charge-Transfer) bezeichnet. Die berechnete Emissionswellenlänge für diesen Übergang beträgt 461 nm, mit einer Stokes-Verschiebung von 13400 cm^{-1} . Dieser Wert liegt zwischen den experimentell ermittelten Emissionsmaxima von **16** in Cyclohexan ($\lambda_{max} = 405\text{ nm}$, $\Delta\tilde{\nu} = 11320\text{ cm}^{-1}$) und Dichlormethan ($\lambda_{max} = 489\text{ nm}$, $\Delta\tilde{\nu} = 15590\text{ cm}^{-1}$).

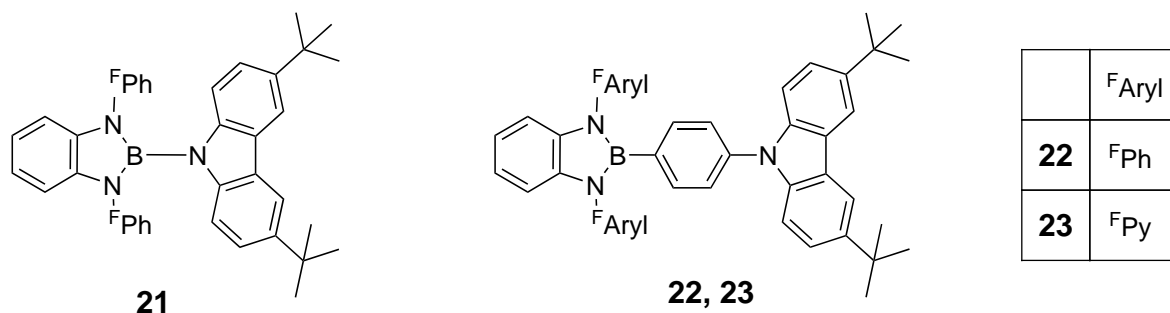
Anhand der berechneten Emissionswellenlängen und Stokes-Verschiebungen für Verbindung **16** können die gemessenen Emissionen von **16** - **19** dem LCT oder dem RCT zugeordnet werden (Tabelle 6.8). Verbindung **17** ist das einzige Benzodiazaborol, bei dem in einem Lösungsmittel sowohl die LCT- als auch die RCT-Emission beobachtet

wird. Die LCT-Bande tritt außerdem noch für **17** und **19** in Cyclohexan auf. Da sowohl in **17** als auch in **19** ein Thiophenring an das Boratom gebunden ist, ist es wahrscheinlich, dass die größere Polarisierbarkeit des Thiophenrings im Vergleich zum Phenyling in **16** und **18** das Auftreten der LCT-Emission begünstigt. Der RCT-Übergang, der für die Verbindungen **16** und **18** genauso wie für **17** und **19** im polaren Dichlormethan beobachtet wird, scheint in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert zu sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substitution der Ethylreste am Benzodiazaborol (Verbindungen **1-8**) durch perfluorierte Aromaten zu einer deutlichen Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften der Benzodiazaborole führt. Neben dem LCT-Übergang, der vergleichbar zu den Emissionen von **1 – 8** ist, wird hier ein Charge-Transfer-Übergang innerhalb der Benzodiazaborolyleinheit beobachtet (RCT), bei dem die perfluorierten Aromaten an den Benzodiazaborolstickstoffen als Elektronenakzeptoren agieren.

6.2.3 Benzodiazaborole mit perfluorierten Substituenten in Donor-Akzeptor-Verbindungen

Perfluorarylsubstituierte Benzodiazaborole unterscheiden sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften deutlich von denen mit Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen, wie die im letzten Abschnitt diskutierten Messergebnisse zeigen. Analog zum Abschnitt 6.2.1 sollen diese Einheiten nun mit Carbazolbausteinen (Donoreinheiten) kombiniert werden, um zu testen ob sich die perfluorierten Benzodiazaborolyleinheiten als Elektronenakzeptoren eignen. Hierzu werden die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **21 - 23** untersucht. In Verbindung **21** ist die Benzodiazaborolyleinheit mit Perfluorphenylsubstituenten direkt an die Carbazoleinheit gebunden, in den Verbindungen **22** und **23** sind die beiden Einheiten über einen Phenyling verknüpft. Während das Benzodiazaborol in Verbindung **22** perfluorierte Phenylinge an den Stickstoffatomen trägt, sind es bei Verbindung **23** perfluorierte Pyridylringe. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.

Abbildung 6.38: Strukturformeln der Verbindungen **21** - **23**.Tabelle 6.8: Photophysikalische Daten der Verbindungen **21** - **23**.

Lösungsmittel		$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
21	CyH	295 / 318 / 331	341 / 352 / 380	1100 / 4000	
	CH ₂ Cl ₂	295 / 319 / 332	349 / 363 / 386	420 / 3040	
22	CyH	297 / 331 / 344	358 / 374	2320	100
	Tol	298 / 331 / 344	381	4620	64
	CHCl ₃	298 / 332 / 345	402	6840	10
	THF	297 / 331 / 344	395	5860	18
	CH ₂ Cl ₂	297 / 332 / 345	407	7140	33
	CH ₃ CN	296 / 332 / 344	425	8010	4
23	CyH	295 / 332 / 344	377	2860	47
	Tol	297 / 333 / 345	400	4230	69
	CHCl ₃	297 / 332 / 345	417	5960	13
	THF	296 / 332 / 344	355 / 370 / 418	830 / 5380	7
	CH ₂ Cl ₂	297 / 332 / 344	357 / 374 / 414	1010 / 5160	2

Absorptionseigenschaften von 21-23

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **21** - **23** in Cyclohexan sind zusammen mit den Absorptionsspektren der Carbazole **9** und **10** in Abbildung 6.39 gezeigt. Die Absorption von **21** ist sehr ähnlich zu der Absorption von reinem Carbazol (**9**). Neben einer intensiven Absorptionsbande bei 295 nm wird ein weiteres lokale Absorptionsmaximum mit einer Vibrationsstruktur bei 318 und 331 nm detektiert. Die große Übereinstimmungen zwischen den Spektren der Verbindungen **9** und **21** zeigt, dass für **21** eine Anregung innerhalb der Carbazoleinheit beobachtet wird.

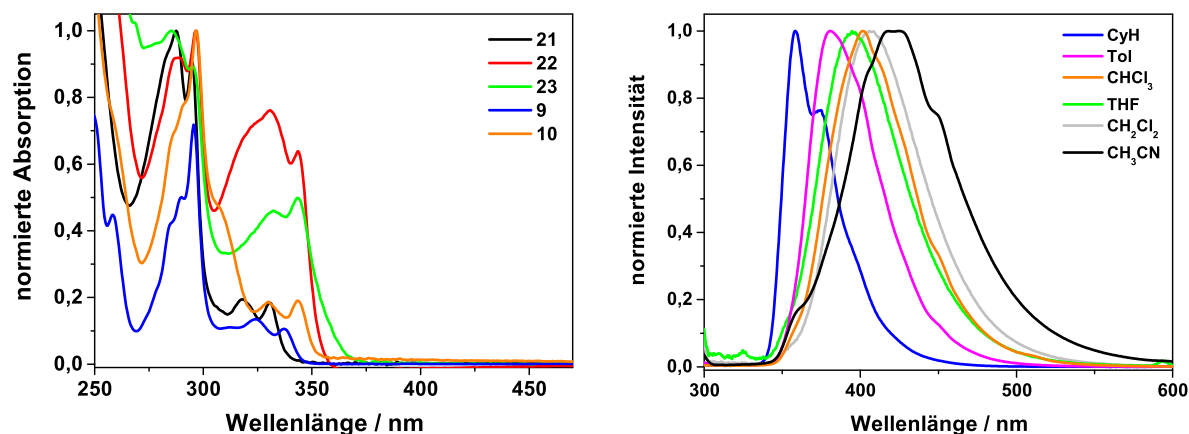


Abbildung 6.39: Absorptionsspektren von **9**, **10** und **21** - **23** in Cyclohexan (links) und Emissionsspektren von **22** in verschiedenen Lösungsmitteln (rechts).

Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **22** und **23** stimmen ebenfalls gut mit den Absorptionsmaxima des phenylsubstituierten Carbazols **10** überein. Somit findet auch bei diesen Verbindungen eine Anregung innerhalb der Carbazoleinheit statt. Die höhere Intensität der langwelligen Absorptionsbande von **22** und **23** (HOMO→LUMO-Übergang für **10**) weist darauf hin, dass die Benzodiazaborolyeinheit mit Perfluorarylsubstituenten einen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Übergänge hat. Die Lage der Absorptionsmaxima ist für die Verbindungen **21** - **23** unabhängig von der Polarität der Lösungsmittel.

Emission von Verbindung **22**

Die Emissionseigenschaften der Verbindungen **21** - **23** unterscheiden sich im Gegensatz zu den Absorptionsspektren deutlich von denen der Carbazolgrundkörper **9** und **10** und auch von denen der perfluorierten Benzodiazaborolygrundkörper **16** - **20**. Die Emissionsspektren von Verbindung **22** zeigen die typische Lösungsmittelabhängigkeit einer Donor-Akzeptor-Verbindung (Abbildung 6.39). Die Emission in Dichlormethan ist zu der in Cyclohexan um etwa 60 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Dieser Wert ist, wie auch die Stokes-Verschiebungen (Tabelle 6.8), gut vergleichbar mit den Werten von Donor-Akzeptor-Verbindung **12** ($\Delta\lambda_{CyH \rightarrow CH_2Cl_2} = 65 \text{ nm}$, $\Delta\tilde{\nu}_{CyH} = 1380 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{CH_2Cl_2} = 5780 \text{ cm}^{-1}$).

Die Quantenausbeute von **22** in Cyclohexan beträgt 100 %. Somit führt jedes absorbierte Photon zu einer Emission. In den Lösungsmitteln höherer Polarität sind die Quantenausbeuten deutlich geringer, was auf verstärkte strahlungslose Desaktivierung in diesen Lösungsmitteln hinweist. Besonders gering ist die Quantenausbeute in Acetonitril, im Gegensatz zu den Donor-Akzeptor-Farbstoffen mit ethylsubstituierten Benzodiazaboro-

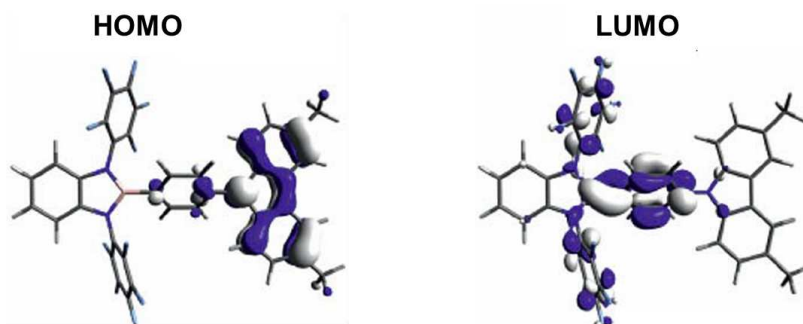


Abbildung 6.40: Molekülorbitale des HOMO-LUMO-Übergangs von **22**.

lyleinheiten (**1a-c**, **2**, **3a-d**) wird aber nur eine sehr schwache Photoreaktion in diesem Lösungsmittel beobachtet (vgl. Abschnitt 6.1.1 und 6.1.2). Die Emission des Produktes der Photoreaktion ist als Schulter bei 362 nm zu erkennen. Die sterische Abschirmung des Boratoms durch die perfluorierten Aromaten führt also dazu, dass Nucleophile nicht mehr so leicht mit dem Boratom reagieren können.

Berechnungen^[8] zeigen (Abbildung 6.40), dass das HOMO von **22** hauptsächlich auf der Carbazoleinheit liegt und zu kleinen Teilen auch auf dem verbrückenden Phenylring. Das LUMO ist dagegen auf dem Phenylring, dem Boratom und den Perfluorphenylsubstituenten lokalisiert. Somit wird im Zuge der Anregung Elektronendichte von der Carbazoleinheit auf die perfluorierten Aromaten der Benzodiazaborolyeinheit verschoben. Die Abschätzung des Übergangsdipolmomentes $\Delta\mu$ aus den Stokes-Verschiebungen von **22** bestätigt ebenfalls, dass bei der Anregung ein signifikanter Ladungstransfer stattfindet. Das Übergangsdipolmoment $\Delta\mu = 21,4$ D ist mehr als 20 mal so groß wie das berechnete Dipolmoment des Grundzustandes ($\mu_g = 1,04$ D).^[8]

Das große Übergangsdipolmoment und die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen zeigen, dass die Einführung von perfluorierten Aromaten als Substituenten an den Stickstoffatomen der Benzodiazaborolyeinheit wie geplant dazu führt, dass diese Einheit nun als Elektronenakzeptor und nicht länger als Elektronendonator agiert. Die „Umpolung“ der Benzodiazaborolyeinheit durch elektronenziehenden Substituenten ist also möglich.

Emission von Verbindung 21

Die Emissionsspektren von Verbindung **21**, bei der sich im Gegensatz zu **22** kein π -System zwischen Donor- und Akzeptoreinheit befindet, sind komplexer aufgebaut (Abbildung 6.41). Die Emissionsbande in Cyclohexan hat ein Maximum bei 380 nm und

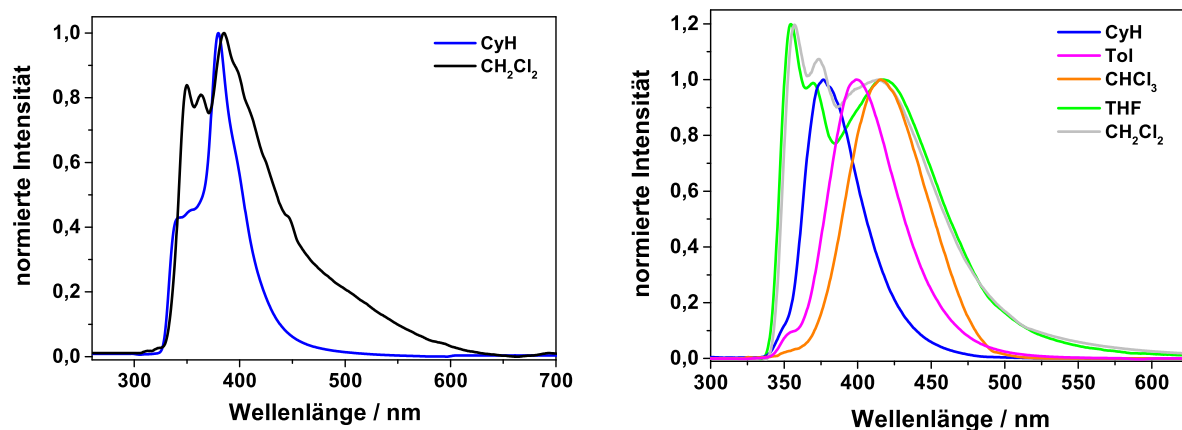


Abbildung 6.41: Emissionsspektren von **21** (links) und **23** (rechts).

eine breite Schulter im Bereich von 350 nm. In Dichlormethan hat sich das Emissionsmaximum leicht zu 386 nm verschoben. Die Bande ist deutlich breiter geworden, mit einer erheblich höheren Signalintensität im roten Spektralbereich. Die kurzwellige Schulter ist ebenfalls deutlich intensiver als in Cyclohexan und zeigt eine Bandenstruktur ($\lambda_{max} = 349$ und 363 nm). Die deutlichen Unterschiede in der Form der Emissionsspektren von **21** in den Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zeigen, dass es sich bei dem Spektrum um die Überlagerung von verschiedenen Fluoreszenzbanden handelt. Der Beitrag der einzelnen Banden zum Emissionsspektrum hängt von der Polarität der Umgebung ab.

Anhand der bisher diskutierten Fluoreszenzeigenschaften der Carbazolgrundkörper (**9** und **10**) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der kurzwelligen Emissionsbande um einen Übergang innerhalb der Carbazoleinheit handelt (vgl. Abbildung 6.31). Für **9** und **10** wird eine Emissionsbande mit einer Vibrationsstruktur bei etwa 350 nm beobachtet.

Bei der langwelligen Bande handelt es sich um den Charge-Transfer-Übergang, bei dem die Ladungsdichte vom Carbazol auf die Benzodiazaborolyeinheit übertragen wird (vgl. Emission von Verbindung **22**). Da für Verbindung **21** kein verbrückendes π -System vorhanden ist, wird die Ladungsdichte nur über eine sehr kleine Strecke verschoben. Damit ist die Rotverschiebung der Emissionsbande von **21** in polaren Lösungsmitteln im Vergleich zu Verbindung **22** sehr gering.

Das Auftreten der unterschiedlichen Emissionsbanden kann durch die große räumliche Nähe der beiden Fluorophoreinheiten erklärt werden. Durch die sterischen Anspruch dieser Einheiten ist eine Planarisierung ungünstig, weshalb neben der Charge-Transfer-Emission auch der lokale Übergang in der Carbazoleinheit beobachtet wird.

Emission von Verbindung **23**

Die Emission von **23**, welche im Vergleich zu Verbindung **22** keine perfluorierten Phenylringe sondern perfluorierte Pyridylringe am Benzodiazaborol trägt, ist sehr stark von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig (Abbildung 6.41). In eher unpolaren Lösungsmitteln ist eine breite Emissionsbande zu erkennen, die eine deutliche Solvatochromie aufweist. In Tetrahydrofuran und Dichlormethan tritt neben einer lösungsmittelabhängigen Emissionsbande bei 425 nm auch eine Emissionsbande mit Vibrationsstruktur bei 350 nm auf. Weiterhin ist sehr langsames Auslaufen der Emissionsbanden zu großen Wellenlängen beobachtbar. Auch hier entsprechen die gemessenen Emissionsspektren einer Überlagerung von verschiedenen Fluoreszenzbanden.

Die breite, lösungsmittelabhängige Emissionsbande, die in allen Lösungsmitteln beobachtet wird, ist gut vergleichbar mit der Charge-Transferbande, die bereits für die Emissionsspektren von Verbindung **22** diskutiert wurde. Diese Bande kann daher auf eine Emission zurückgeführt werden, bei dem das HOMO auf der Carbazoleinheit und das LUMO auf dem Boratom und den perfluorierten Pyridylringen der Benzodiazaborolyleinheit lokalisiert ist (Abbildung 6.42). Die Ladungsdichte wird bei diesem Übergang über eine große Strecke verschoben, die Anwendung der Lippert-Mataga-Gleichung liefert einen Wert von $\Delta\mu = 19,9$ D für das Übergangsdipolmoment. Für diese Emission werden in Cyclohexan und Dichlormethan Fluoreszenzlebenszeiten von 2,51 ns und 2,45 ns gemessen. Die große Ähnlichkeit der beiden Werte unterstützt die These, dass die breite, lösungsmittelabhängige Emissionsbande in allen Lösungsmitteln auf den hier beschriebenen Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen ist.

Die Emissionsbande mit einer Vibrationsstruktur bei etwa 350 nm entsteht, wie schon für die Emission von Verbindung **21** diskutiert, durch einen lokalen Übergang innerhalb der Carbazoleinheit. Auch für **23** stimmt die Lage der einzelnen Vibrationsbanden gut

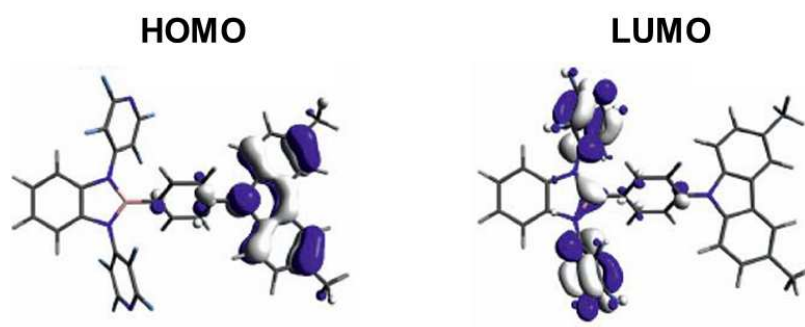


Abbildung 6.42: Molekularorbitale des HOMO-LUMO-Übergangs von **23**.

mit denen der Carbazolgrundkörper **9** und **10** überein. Diese Zuordnung kann ebenfalls über die Messungen von Fluoreszenzlebenszeiten bestätigt werden. Die Lebenszeit des Carbazolgrundkörpers **10** in Dichlormethan beträgt 3,67 ns ($\lambda_{\text{Detektion}} = 355$ nm), während die Lebenszeitmessung von **23** in Dichlormethan bei 356 nm einen Wert von 3,69 ns liefert. Die Werte sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich und zeigen somit, dass die Emission von **23** bei 356 nm auf einen lokalen Übergang innerhalb der Carbazoleinheit zurückzuführen ist.

Das lange Auslaufen der Emissionsbande im roten Spektralbereich weist auf eine weitere, intensitätsschwache Emissionsbande mit einem Maximum im Bereich von 500 nm hin. Eine solche Emission wird auch für die perfluorarylstituierten Benzodiazaborolgrundkörper **16** - **20** beobachtet (vgl. Abschnitt 6.2.2). Sie entsteht durch den RCT, bei dem das HOMO auf dem Benzodiazaborolgrundkörper liegt und das LUMO auf den perfluorierten Aromaten. Aufgrund der geringen Intensität der Bande und der Überlagerung mit der Charge-Transferbande können für diese Emission keine verlässlichen Fluoreszenzlebenszeiten bestimmt werden.

In Abbildung 6.43 ist das Emissionsspektrum von **23** in Dichlormethan gezeigt. Für eine bessere Visualisierung der oben getroffenen Zuordnung der einzelnen Emissionsbanden sind auch die Emissionsspektren von **10**, **20** und **22** in Dichlormethan gezeigt. Abbildung 6.44 zeigt die schematische Darstellung der Ladungsübertragung bei den verschiedenen Übergängen, die in Verbindung **23** auftreten können.

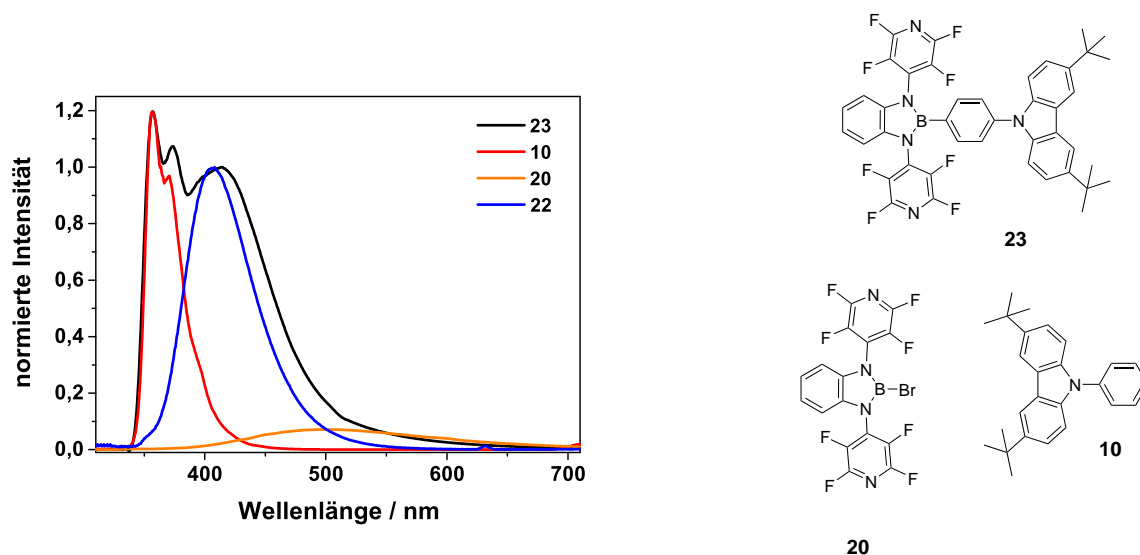


Abbildung 6.43: Vergleich der Emissionen von **23**, **10** und **20** in Dichlormethan.

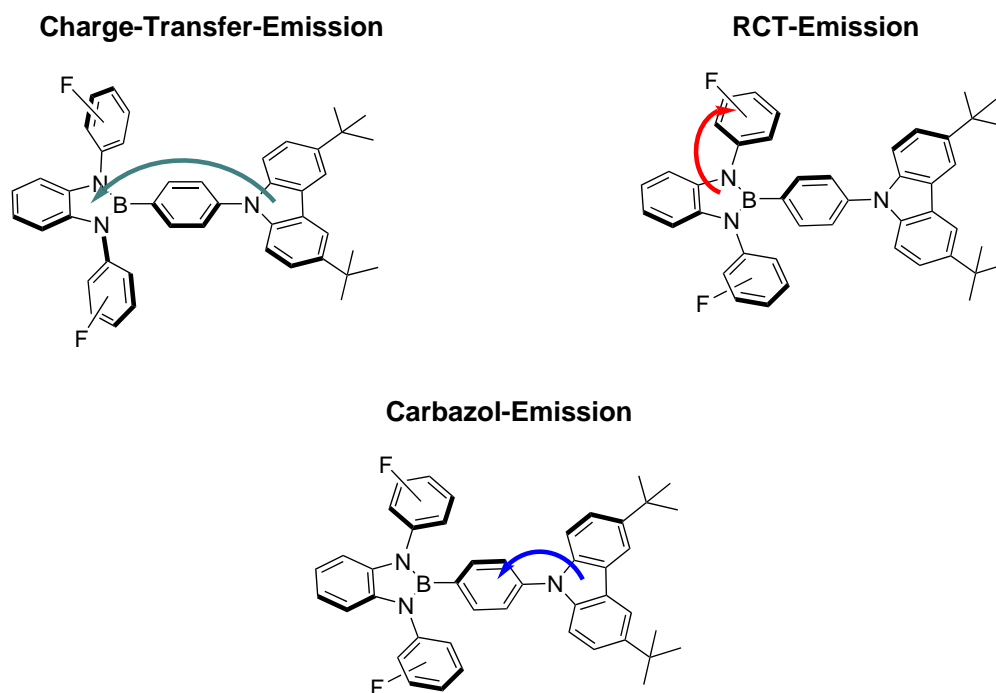


Abbildung 6.44: Veranschaulichung der Ladungsübertragung bei den verschiedenen Emissionsübergängen in **23**.

Von Verbindung **23** wird durch das Verdampfen des Lösungsmittels einer hochkonzentrierten Dichlormethanolösung von **23** eine mikrokristalline Schicht hergestellt. Die Emissionseigenschaften dieser Schicht können mit Hilfe des Ulbrichtkugelaufbaus untersucht werden. Mit dieser Messmethode wird für den Festkörper eine sehr breite Fluoreszenzbande mit einem Emissionsmaximum bei 386 nm beobachtet (Abbildung 6.45, rechts). Das Emissionsmaximum ist somit im Vergleich zu dem Maximum in Cyclohexan um 9 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Halbwertsbreite der Emissionsbande beträgt in Cyclohexan 43 nm, für die Schicht ist diese Breite mit 70 nm fast doppelt so groß.

Außerdem ist auch in diesem Spektrum im Bereich zwischen 500 und 550 nm noch Signalintensität zu erkennen, der RCT-Übergang tritt also auch im Festkörper auf. Die Carbazolfluoreszenz wird dagegen in der Emission der Schicht nicht beobachtet.

Die Verschiebung des Emissionsmaximums der Charge-Transfer-Emission und die Verbreiterung der Emissionsbande zeigen, dass im Festkörper Wechselwirkungen zwischen einzelnen Fluorophormoleküle stattfinden, die das Fluoreszenzverhalten der Verbindung deutlich beeinflusst.

Von dieser Verbindung konnte kein Kristall gezüchtet werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet wäre, somit können die Fluorophor-Fluorophor-Wechselwirkun-

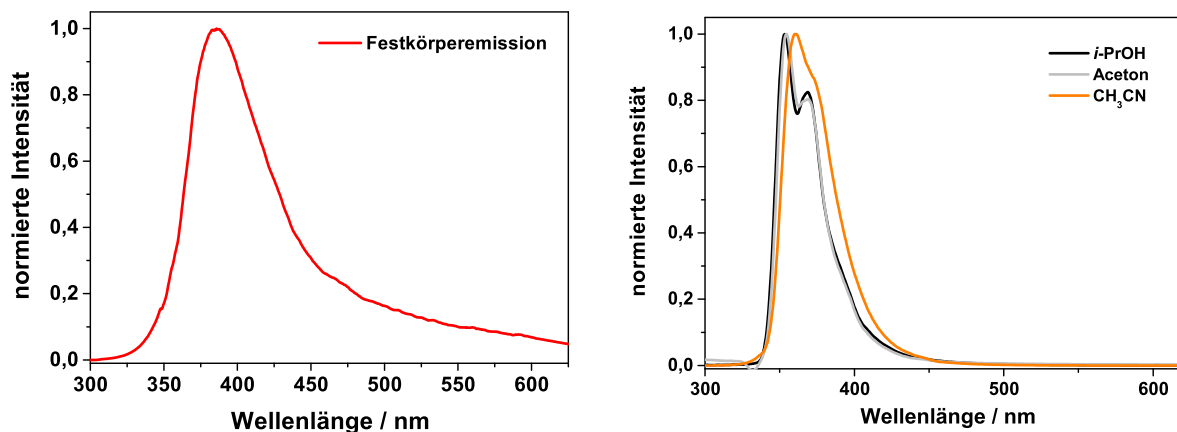


Abbildung 6.45: Festkörperemission von **23** (links) und Emissionsspektren von **23** in *iso*-Propanol, Aceton und Acetonitril (rechts).

gen nicht mit Hilfe einer Kristallstruktur verifiziert werden.

Die Quantenausbeute des Festkörpers beträgt 5 %. Sie ist somit erheblich kleiner als die Quantenausbeuten in den unpolaren Lösungsmitteln ($\phi_{CyH} = 47 \%$, $\phi_{Tol} = 69 \%$). Auch hier zeigt sich, dass die Fluorophor-Fluorophor-Wechselwirkungen in Kristallen einen erheblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften haben.

Erklärungsansätze für das Auftreten der einzelnen Fluoreszenzbanden

Auch wenn die oben beschriebenen Zuordnungen zeigen, welcher Übergang innerhalb des Moleküls für das Auftreten der einzelnen Emissionsbanden verantwortlich ist, stellt sich die Frage, weshalb in einigen Lösungsmitteln lediglich die Charge-Transferbande beobachtet wird, in anderen aber eine Überlagerung der drei verschiedenen Emissionsbanden.

Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert der Vergleich der Quantenausbeuten in den verschiedenen Lösungsmitteln. Während die Quantenausbeuten der Charge-Transfer-Emission in den unpolaren Lösungsmitteln Cyclohexan und Toluol mit 47 % und 69 % relativ hoch sind, liegt die Quantenausbeute im polaren Dichlormethan bei 2 %. Die Quantenausbeuten für den RCT sind grundsätzlich sehr gering ($\phi_{RCT,16-20} = 1 - 3 \%$). Da in Dichlormethan die Quantenausbeuten beider Übergänge ähnlich sind, kann auch die Emission des RCTs beobachtet werden. In den unpolaren Lösungsmitteln könnte die relative Intensität der langwelligen RCT-Bande so gering sein, dass sie keinen signifikanten Beitrag zur Emissionsintensität liefert. Die Quantenausbeuten der Carbazolemission sind allerdings höher ($\phi_9 = 23 - 27 \%$), so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Übergang innerhalb der Carbazoleinheit in den unpolaren Lösungsmitteln nicht stattfindet.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Formen der Emissionsspektren ist, dass für die verschiedenen Überträge unterschiedliche Geometrien des angeregten Zustandes vorliegen müssen, damit eine Überlappung der am Übergang beteiligten Orbitale erzielt wird. Während für den Charge-Transfer-Übergang im angeregten Zustand eine Planarisierung zwischen Benzodiazaborolyl- und Carbazoleinheit erfolgen muss, werden RCT und Carbazolfluoreszenz beobachtet, wenn diese beiden Einheiten verdrillt zueinander vorliegen, dafür aber eine Planarisierung zwischen Benzodiazaborolyleinheit und perfluorierten Substituenten stattfindet. Die verschiedenen Geometrien können in polaren Lösungsmitteln anders stabilisiert werden als in unpolaren Lösungsmitteln.

Da in den polaren Lösungsmitteln THF und Dichlormethan alle drei Emissionsbanden beobachtet werden, werden weitere Emissionsspektren in Lösungsmitteln mit noch höherer Polarität gemessen. Die entsprechenden Spektren von **23** in *iso*-Propanol, Aceton und Acetonitril sind in Abbildung 6.45 gezeigt. In allen Lösungsmitteln ist lediglich die kurzwellige Emission bei etwa 350 nm zu erkennen, die durch einen Übergang innerhalb der Carbazoleinheit entsteht. Durch die hohe Elektrophilie des Boratoms kommt es mit diesen Lösungsmitteln zu einer Adduktbildung (vgl. Kapitel 6.1.1 und 6.1.2). Eine Verschiebung von Elektronendichte über das freie p_z -Orbital ist nicht länger möglich, so dass weder der Charge-Transfer-Übergang noch die RCT-Emission beobachtet werden. Die Beobachtungen zeigen, dass die Polarität des Lösungsmittel bei Verbindung **23** einen extrem großen Einfluss auf die beobachteten Emissionsspektren hat. In Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität werden verschiedene angeregte Zustände stabilisiert, deren Emissionen sich deutlich unterscheiden. Geringe Quantenausbeuten des Charge-Transfer-Übergang in den Lösungsmitteln hoher Polarität sorgen weiterhin dafür, dass auch intensitätsschwächere Banden in diesen Spektren einen signifikanten Anteil zur beobachteten Fluoreszenz beitragen.

6.2.4 Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Benzodiazaborolen als Donor und Akzeptor

In den Abschnitten 6.1.1 und 6.2.3 wurde gezeigt, dass Benzodiazaborole mit Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen als Elektronendonatoren agieren, während ihre Analoga mit perfluorierten Arylsubstituenten als Akzeptoren fungieren. Die Benzodiazaborolyeinheit bietet daher die einmalige Möglichkeit, Donor-Akzeptor-Farbstoffe zu erzeugen, in denen beide Einheiten derselben Substanzklasse entstammen. Die entsprechenden Farbstoffe **24** – **27** sind in Abbildung 6.46 gezeigt, bei den Fluorophoren werden die perfluorierten Arylsubstituenten und das verbrückende π -System variiert. Für alle vier Farbstoffe werden die Absorptions- und Emissionsspektren in sechs Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

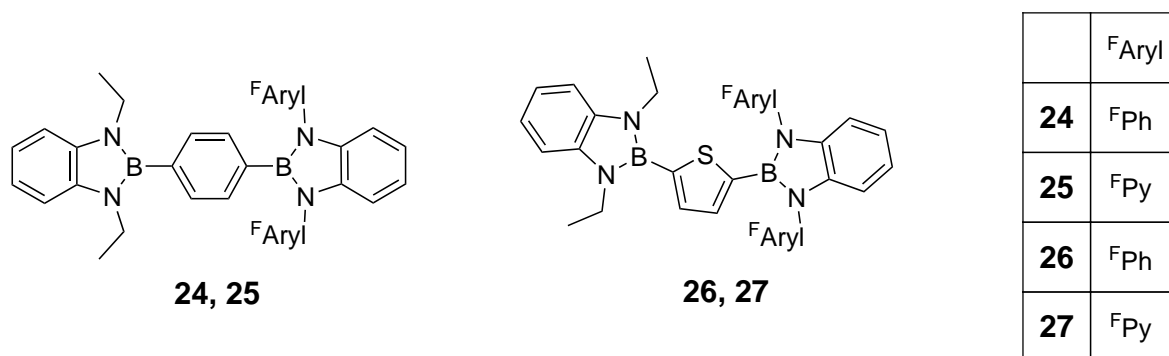


Abbildung 6.46: Strukturformeln der Verbindungen **24** - **27**.

Absorption

Die Absorptionsspektren der vier Verbindungen in Cyclohexan sind in Abbildung 6.47 gezeigt. In den Spektren der perfluorphenylsubstituierten Fluorophore **24** und **26** tritt eine breite Absorptionsbande auf. Die Absorption von **24** ($\lambda_{max,CyH} = 293$ nm) entspricht einem HOMO \rightarrow LUMO+1-Übergang, bei dem das HOMO auf dem ethylsubstituierten Benzodiazaborol lokalisiert ist und das LUMO+1 auf dem verbrückenden Phenylring, sowie den Boratomen beider Benzodiazaborolyeinheiten.^[10] Die berechnete Absorptionswellenlänge für diesen Übergang beträgt 306 nm.

Tabelle 6.9: Photophysikalische Daten der Verbindungen **24** - **27**.

Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]	
	ber.	306	395		
24	CyH	293	379 / 397	8480	90
	Tol	294	399 / 409	8700	45
	CHCl ₃	296	414 / 422	11540	22
	THF	295	414 / 422	10370	24
	CH ₂ Cl ₂	295	426 / 444	10950	79
	CH ₃ CN	295	426 / 444	11190	13
		ber.	308	418	
25	CyH	286 / 317	391 / 408	9650	95
	Tol		418	9550	62
	CHCl ₃	288	429	13210	15
	THF	288	384 / 397	8430	3
	CH ₂ Cl ₂	289	432 / 447	11120	2
	CH ₃ CN	290 / 339	404	9700	30
		ber.	355	436	
26	CyH	322	383 / 404 / 426	4540 / 5870 / 7140	59
	Tol	323	424	6470	40
	CHCl ₃	321	426	8110	42
	THF	322	436	7790	47
	CH ₂ Cl ₂	320	446	8590	65
	CH ₃ CN	308	451	9450	11
		ber.	341	448	
27	CyH	292 / 328	418	6060	78
	Tol	293 / 331	446	7590	96
	CHCl ₃	294 / 332	449	8520	75
	THF	294 / 328	455	8710	15
	CH ₂ Cl ₂	294 / 327	464	9030	46
	CH ₃ CN	306 / 344	401	8920	3

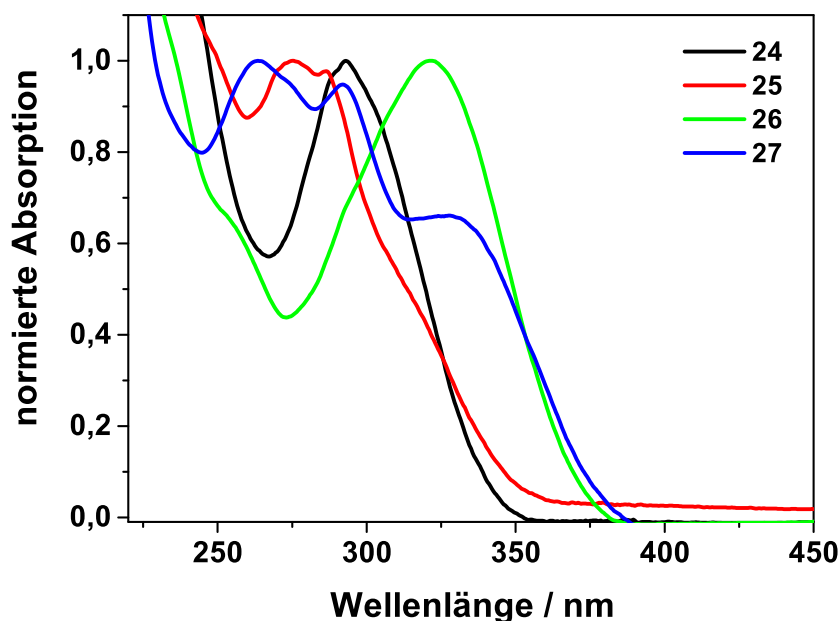


Abbildung 6.47: Absorptionsspektren der Verbindungen **24** - **27** in Cyclohexan.

Bei der Absorption von **26** handelt es sich um einen HOMO→LUMO-Übergang, bei dem Elektronendichte von der ethylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheit auf den verbrückenden Thiophenring übertragen wird. Das Absorptionsmaximum der thiophenverbrückten Verbindung **26** ($\lambda_{max,CyH} = 322$ nm) ist im Vergleich zum Maximum von **24** deutlich zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Ursache dieser Verschiebung ist die höhere Elektronendichte des Thiophenrings im Vergleich zum Phenylring (vgl. Abschnitt 6.1.1). Diese Rotverschiebung wird auch in den berechneten Absorptionsmaxima beobachtet. Das berechnete Maximum von **26** ist mit 355 nm um 49 nm rotverschoben zu dem Maximum von **24**.

Die Absorptionsbanden der tetrafluorpyridylsubstituierten Verbindungen **25** und **27** weisen eine Vibrationsstruktur auf. Die Absorptionsmaxima ($\lambda_{max,25,CyH} = 317$ nm; $\lambda_{max,27,CyH} = 328$ nm) sind außerdem im Vergleich zu den Absorptionsmaxima der perfluorphenylsubstituierten Fluorophore zu kleineren Energien verschoben. Die Absorptionsbanden der beiden Verbindungen entsprechen HOMO→LUMO+2-Übergängen bei denen das HOMO auf dem ethylsubstituierten Benzodiazaborol und zu kleinen Teilen auf dem verbrückenden Aromaten liegt. Die LUMOs sind auf den verbrückenden Aromaten und auf den Boratomen beider Benzodiazaborolyeinheiten lokalisiert. Auch hier ist in den gemessenen und berechneten Absorptionsmaxima die Rotverschiebung der

Absorptionsbande der thiophenverbrückten Verbindung **27** ($\lambda_{ber.} = 341$ nm) im Vergleich zu Verbindung **25** ($\lambda_{ber.} = 308$ nm) zu erkennen.

Der Vergleich der Absorptionsmaxima in den Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Tabelle 6.9) zeigt keine systematische Änderung. Die Unterschiede von maximal 3 nm in den verschiedenen Lösungsmitteln lassen auf ein kleines Dipolmoment im Grundzustand schließen. Eine Ausnahme bilden die Absorptionen der Verbindungen **25**, **26** und **27** in Acetonitril, sie unterscheiden sich deutlich von denen in den anderen Lösungsmitteln, was vermutlich erneut auf eine Adduktbildung zwischen Fluorophor und Acetonitril hinweist.

Emission

Im Gegensatz zu der Absorption sind die Emissionen der vier Verbindungen wieder lösungsmittelabhängig. Beispielhaft sind die Emissionen von **26** in Abbildung 6.48 gezeigt, die Banden verschieben sich mit steigender Lösungsmittelpolarität zu größeren Wellenlängen (CyH: $\lambda_{max} = 426$ nm, CH_2Cl_2 : $\lambda_{max} = 446$ nm). Weiterhin kann man hier in den unpolaren Lösungsmitteln deutliche Vibrationsbanden beobachten, welche in den polaren Lösungsmitteln verschwinden. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Emission zeigt, dass das Dipolmoment der Fluorophore im angeregten Zustand größer ist als im Grundzustand. Somit kann aus den gemessenen Absorptions- und Emissionseigenschaften der Fluorophore in verschiedenen Lösungsmitteln geschlossen werden, dass es sich bei den Verbindungen **24** - **27** um Donor-Akzeptor-Farbstoffe handelt.

Der Vergleich der Emissionsspektren der vier Fluorophore in Cyclohexan auf der rechten Seite der Abbildung 6.48 zeigt, dass die Maxima der thiophenverbrückten Verbindungen **26** ($\lambda_{max} = 426$ nm) und **27** ($\lambda_{max} = 418$ nm) im Vergleich zu denen ihrer

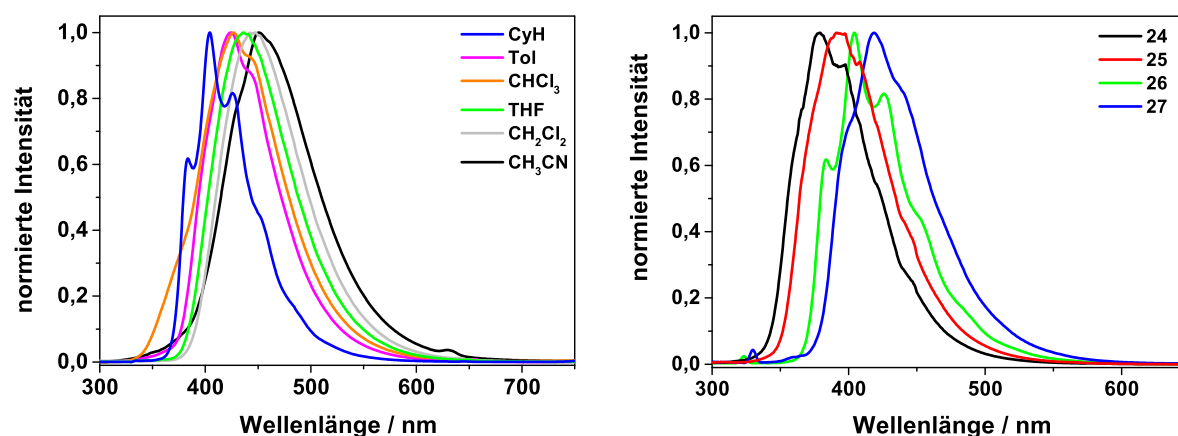


Abbildung 6.48: Emissionsspektren von **26** in den verschiedenen Lösungsmitteln (links) und Vergleich der Emissionsmaxima der vier Verbindungen in (rechts).

phenylverbrückten Analoga **24** ($\lambda_{max} = 397$ nm) und **25** ($\lambda_{max} = 408$ nm) zu größeren Wellenlängen verschoben sind, wie es auch in den Absorptionsspektren beobachtet wird. Außerdem treten die Maxima der Verbindungen mit einem Perfluorphenylsubstituenten (**24** und **26**) bei geringeren Wellenlängen auf, als die Maxima der perfluorpyridylsubstituierten Verbindungen. Die perfluorpyridylsubstituierten Benzodiazaborole sind demnach bessere Elektronenakzeptoren als ihre perfluorphenylsubstituierten Analoga. Die Verschiebung von Ladungsdichte bei der Anregung der Fluorophore **24** - **27** und die daraus resultierende Änderung des Dipolmoments kann auch anhand von theoretischen Rechnungen gezeigt werden.^[10] Das HOMO ist für alle vier Verbindungen auf der ethylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheit lokalisiert, diese Einheit reagiert in den Fluorophoren, wie erwartet, als Elektronendonator. Das LUMO liegt dagegen auf dem verbrückenden π -System und dem Boratom der Benzodiazaborolyeinheit mit Perfluorarylsubstituenten. Diese Einheit reagiert als Elektronenakzeptor, allerdings wird im Gegensatz zu der Emission der Verbindungen **16** - **20** keine Übertragung von Ladungsdichte bis auf die Perfluorarylsubstituenten (RCT) beobachtet. Exemplarisch sind die HOMO- und LUMO-Bilder von Verbindung **24** in der Abbildung 6.49 gezeigt.

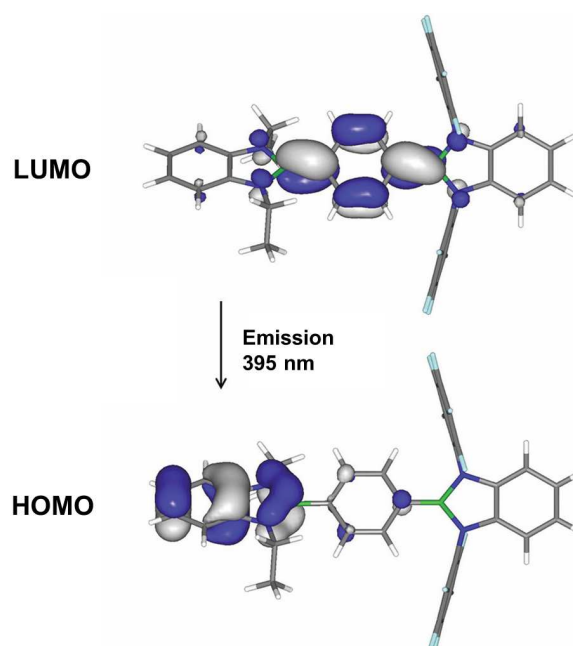


Abbildung 6.49: HOMO und LUMO der Emission von **24**.

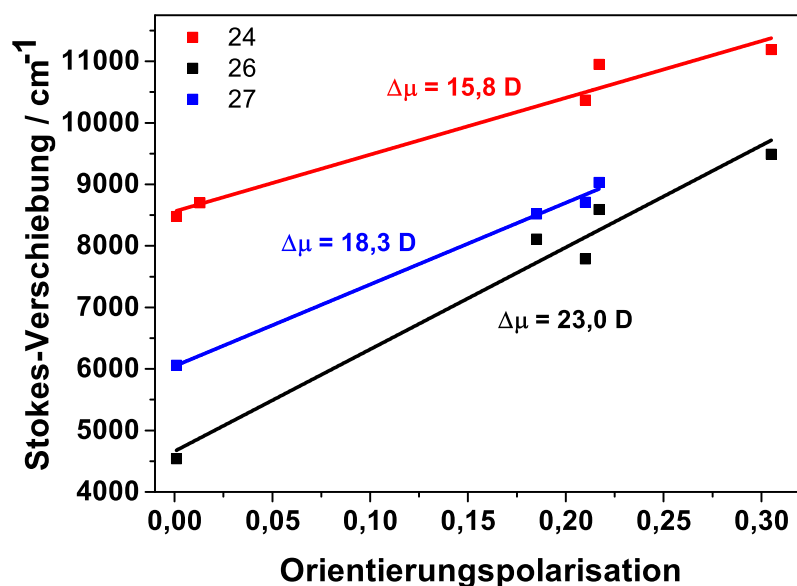
Mit Hilfe der Lagen von HOMO und LUMO können für die vier Verbindungen auch Emissionswellenlängen berechnet werden (Tabelle 6.9). Diese Emissionswellenlängen von 395 nm (**24**), 418 nm (**25**), 436 nm (**26**) und 448 nm (**27**) sind rotverschoben zu den gemessenen Emissionsspektren in Cyclohexan, stimmen aber in allen Fällen gut mit dem Emissionsmaximum in Toluol überein ($\Delta\lambda = 0 - 12$ nm). Der Vergleich der berechneten Emissionsmaxima untereinander zeigt den selben Trend wie die gemessenen Werte, auch in den Berechnungen sind die Emissionen der thiophenverbrückten Verbindungen gegenüber den Phenylverbrückten rotverschoben und die Perfluorpyridylsubstituenten führen zu einer längerwelligen Emission im Vergleich zu den Perfluorphenylsubstituenten.

Die Quantenausbeuten der Verbindungen **24** - **27** weisen ebenfalls eine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels auf, wie auch schon für andere Benzodiazaborolylverbindungen diskutiert (vgl. Abschnitt 6.1.1). Mit steigender Lösungsmittelpolarität sinken die Quantenausbeuten zum Teil deutlich (**24**: $\phi_{CyH} = 90$ %, $\phi_{THF} = 24$ %). Diese Abhängigkeit ist für die thiophenverbrückten Verbindungen **26** und **27** weniger stark ausgeprägt als für die phenylverbrückten Verbindungen **24** und **25**.

Übergangsdipolmoment

Aus den Stokes-Verschiebungen der Fluorophore **24**, **26** und **27** können nach der Lippert-Mataga-Gleichung die Änderungen des Dipolmoments bei der elektronischen Anregung berechnet werden. Die entsprechende Auftragungen sind in Abbildung 6.48 gezeigt. Die Werte von 15,8 D (**24**), 23,0 D (**26**) und 18,3 D (**27**) zeigen, dass eine signifikante Ladungsverschiebung stattfindet.

Für Verbindung **25** ist keine lineare Anpassung gemäß der Lippert-Mataga-Gleichung möglich, da hier keine eindeutige Korrelation zwischen Emissionswellenlänge und Lösungsmittelpolarität besteht. Die Stokes-Verschiebungen und auch die Emissionsmaxima dieser Verbindung sind in THF ($\lambda_{max} = 397$ nm, $\Delta\tilde{\nu} = 8430$ cm⁻¹) und Acetonitril ($\lambda_{max} = 404$ nm, $\Delta\tilde{\nu} = 9700$ cm⁻¹) kleiner als erwartet. In THF und Dichlormethan werden außerdem sehr geringe Quantenausbeuten (3 % und 2 %) gemessen. Die deutliche Abweichung der spektroskopischen Eigenschaften in den polaren Lösungsmitteln ist ein Hinweis darauf, dass der Fluorophor mit diesen Lösungsmitteln reagiert. Dieses Verhalten wird ebenfalls für Fluorophor **27** in Acetonitril beobachtet.

Abbildung 6.50: Lippert-Mataga-Auftragungen für **24**, **26** und **27**.

Reaktion von **24** und **26** mit Fluoridionen

Für die Donor-Akzeptor-Farbstoffe **24** und **26** werden Titrationsen mit *tetra*-Butylammoniumfluorid durchgeführt um zu ermitteln, wie groß die Fluoridionenaffinität dieser Verbindungen ist. Hierzu wird zu Dichlormethanlösungen von **24** und **26** schrittweise *tetra*-Butylammoniumfluorid zugegeben, wie schon in Abschnitt 6.1.3 für Verbindung **4** beschrieben. Im Gegensatz zu Verbindung **4** wird keine Verschiebung der Emissionsbande zu kleineren Wellenlängen beobachtet, die Emission verschwindet stattdessen bei der Zugabe von Fluorid vollständig. Dieses Verhalten macht die Farbstoffe besonders interessant für den Einsatz in Fluoridsensoren, da es zu keiner Überlagerung der Emissionsbanden der freien Verbindung und des Fluoridadduktes kommen kann, welche die Interpretation der gemessenen Emissionsspektren zur Ermittlung der Fluoridkonzentration verkomplizieren kann.

Exemplarisch sind in Abbildung 6.51 die Emissionsspektren von Verbindung **26** und ein Foto der Fluoreszenz vor und nach der Zugabe von Fluorid ist gezeigt. Aus der Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Konzentration der Fluoridionen können, wie schon für Verbindung **4** gezeigt, die Komplexbildungs- und Komplexdissoziationskonstante aus der Anpassung nach Gleichung 6.7 bestimmt werden.

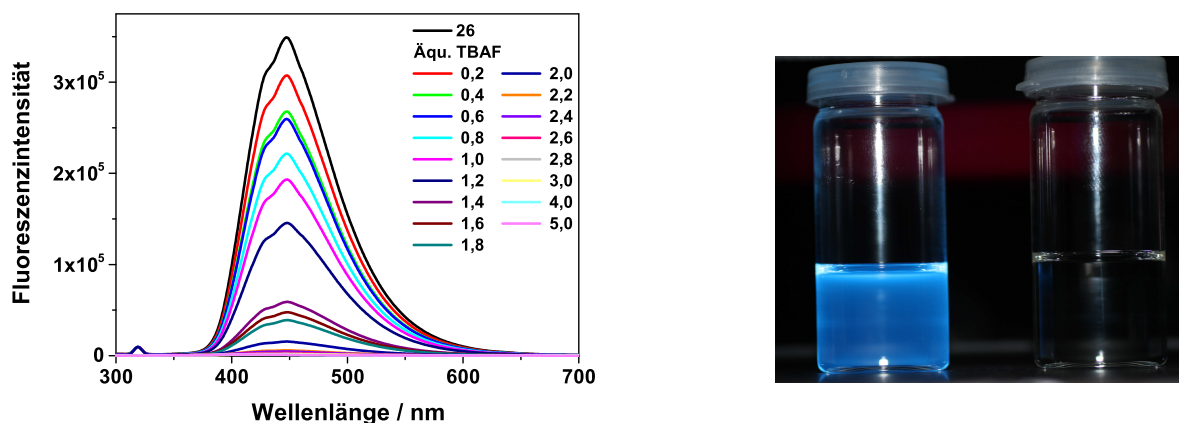


Abbildung 6.51: Emissionsspektren und Foto von **26** bei der Zugabe von Fluoridionen.

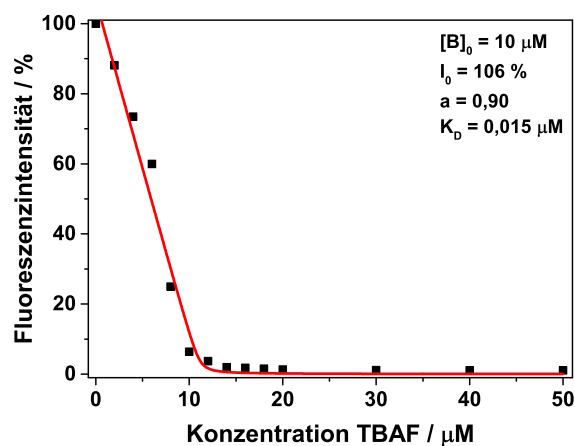
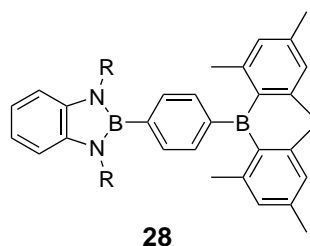


Abbildung 6.52: Ermittlung der Komplexdissoziationskonstante für das Fluoridaddukt $[24+F]^-$.

Reaktion von **24** mit Fluorid

Die Anpassung der Fluoreszenzintensität von **24** bei der Zugabe von Fluorid nach Gleichung 6.7 ist in Abbildung 6.51 gezeigt. Die Komplexdissoziationskonstante für das Fluoridaddukt von Verbindung **24** in Dichlormethan beträgt $0,015 \mu\text{mol/L}$, dieser Wert entspricht einer Komplexbildungskonstante von $6,67 \cdot 10^7 \text{ L/mol}$. Der große Wert belegt, dass die Bindung des Fluoridions durch den Fluorophor **24** sehr stark ist.

Diese Komplexbildungskonstante ist größer als der Wert von **4** in Dichlormethan. Auch andere Verbindungen, die als Fluoridakzeptor eine Benzodiazaborolyeinheit mit Ethylresten an den Stickstoffen des Heterozyklus tragen, weisen geringere Werte für die Komplexbildungskonstante auf als Verbindung **24**. So wurden von Schwedler *et al.*^[164] die Komplexdissoziationskonstanten verschiedener thiophenverbrückter Benzodiazabo-



28	R	FIA (Boryl-B) kcalmol ⁻¹	FIA (BMes ₂) kcalmol ⁻¹
a	Et	-104,6	-116,2
b	Ph	-114,4	-115,7
c	^F Ph	-123,4	-118,7
d	^F Py	-132,0	-120,9

Abbildung 6.53: Variation der Fluoridionenaffinitäten (FIA) der Verbindung **28** mit unterschiedlichen Resten R.

role bestimmt, sie liegen im Bereich von $1\text{-}4 \cdot 10^5$ L/mol.

Die Beobachtung, dass Farbstoffe mit Perfluorphenylsubstituenten höhere Komplexbildungskonstanten aufweisen als ihre ethylsubstituierten Analoga, kann auch durch die Berechnung von Fluoridionenaffinitäten (FIA) bestätigt werden. Die Berechnungen der FIAs der Modellverbindungen **28a - d** wurden von Dr. Mark Fox durchgeführt. In diesen Modellverbindungen sind Benzodiazaborole mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen über einen Phenylring mit einer Dimesitylboryleinheit verbrückt. Die berechneten Werte geben einen Hinweis darauf, ob die Benzodiazaborolyeinheit oder die Dimesitylboryleinheit als Fluoridakzeptor reagiert. Während die FIAs der ethyl- und phenylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheiten geringer sind als die der Dimesitylboryleinheit, haben die perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole eine höhere Fluoridionenaffinität.

Die berechneten FIAs weisen darauf hin, dass die Fluoridionen mit dem Boratom der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheit reagieren. Allerdings ist dieses Borzentrum durch die sterisch anspruchsvollen Reste extrem gut abgeschirmt. Versuche, die Position des Fluoridions innerhalb des Fluorophors über NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nachzuweisen, sind gescheitert. In den NMR-Spektren waren verschiedene Zersetzungsprodukte zu erkennen, die eine eindeutige Zuordnung unmöglich machen und für eine Röntgenstrukturanalyse konnte kein geeigneter Kristall der fluorierten Spezies erhalten werden.

Reaktion von **26** mit Fluorid

Auf der linken Seite der Abbildung 6.54 ist das Abklingen der Fluoreszenzintensität von **26** bei der Zugabe von Fluorid zusammen mit der Anpassung nach Gleichung 6.7

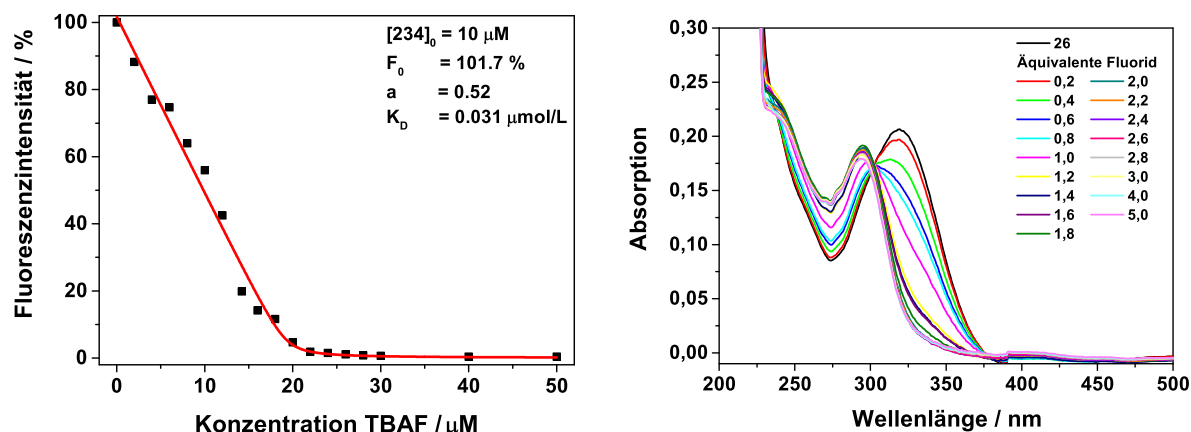
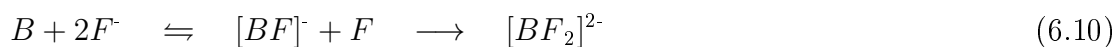


Abbildung 6.54: Ermittlung der Komplexdissoziationskonstante für das Fluoridaddukt von **26** (links) und Absorptionsspektren von **26** bei der Zugabe von Fluorid.

gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Fluoreszenz von Verbindung **26** ($10 \mu\text{M}$) erst nach der Zugabe von 2 Äquivalenten Fluorid vollständig verschwindet. In Einklang mit dieser Beobachtung wird bei der Anpassung eine Fluoridaktivität von 0,51 erhalten, die ebenfalls zeigt, dass zwei Fluoridionen benötigt werden, um die Fluoreszenz von einem Molekül **26** zu quenchen.

Eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Beobachtung ist, dass im Fall von **26** beide Benzodiazaborolyeinheiten ein Fluoridion aufnehmen. Bei einer stufenweisen Reaktion wäre zu erwarten, dass die Abnahme der Fluoreszenzintensität deutlich langsamer verläuft als in Abbildung 6.54 zu sehen. In der Messlösung wären in diesem Fall $[\mathbf{26} + \mathbf{F}]^-$ und $[\mathbf{26} + 2\mathbf{F}]^{2-}$ vorhanden. Da das Fluorid auch mit $[\mathbf{26} + \mathbf{F}]^-$ zu $[\mathbf{26} + 2\mathbf{F}]^{2-}$ reagieren kann, sollte die Kurve der Fluoreszenz von **26** weniger steil abfallen. Ein Kurvenverlauf, wie er hier beobachtet wird, ist nur dann zu erwarten, wenn nach der Bindung eines Fluorids nahezu instantan das zweite Fluorid gebunden wird (Gleichung 6.10).



In den Absorptionsspektren von **26** bei der Fluoridzugabe (Abbildung 6.54, rechts) ist ein isosbestischer Punkt bei 302 nm zu erkennen. Das Vorhandensein des isosbestischen Punktes zeigt, dass in der Reaktionslösung nur zwei verschiedene absorbierende Spezies vorhanden sind. Auch diese Beobachtung weist darauf hin, dass $[\mathbf{26} + \mathbf{F}]^-$ direkt zu $[\mathbf{26} + 2\mathbf{F}]^{2-}$ weiter reagiert. Werden die relativen Konzentrationen der verschiedenen Spezies beider Reaktionsschritte analog zu **4** numerisch berechnet, so zeigt sich, dass die Komplexbildungskonstante des zweiten Reaktionsschritts mindestens zehn mal größer sein muss als für den Ersten, um einen derartigen Kurvenverlauf zu erhalten.

Es kann jedoch kein Nachweis erbracht werden, dass es zu einer solchen Reaktion kommt,

da es auch für **26** nicht möglich war, NMR-Spektren oder eine Röntgenstrukturdaten des Produktes der Fluoridaddition zu erhalten.

Es ist ungewöhnlich, dass sich das Verhalten von **24** und **26** bei der Zugabe von Fluorid so deutlich unterscheidet. Während für **24** nur die Bindung von einem Fluoridion beobachtet wird, bindet **26** immer zwei Ionen. Die beiden Fluorophore unterscheiden sich lediglich durch das verbrückende π -System. Demzufolge führt die Substitution des Phenylrings in **24** durch einen Thiophenring in **26** zu großen Änderung in der Reaktivität gegenüber Fluoridionen.

6.2.5 Zusammenfassung

Während in den Abschnitten 6.1.1, 6.1.2 und 6.4 das Donorverhalten der Benzodiazaborolyeinheit diskutiert und quantifiziert wird, kann in diesem Abschnitt anhand spektroskopischer Messungen gezeigt werden, dass Benzodiazaborole aufgrund des freien p_z -Orbitals am dreibindigen Bor auch als Elektronenakzeptoren fungieren können. Es werden zwei verschiedene Konzepte zur „Umpolung“ verfolgt, deren Erfolg mithilfe der Ergebnisse der photophysikalischen Messungen beurteilt wird.

Zunächst wird die ethylsubstituierte Benzodiazaborolyeinheit mit dem starken Elektrendonor Carbazol kombiniert (Verbindungen **13** - **15**). Allerdings zeigen die spektroskopischen Messungen eindeutig, dass in solchen Farbstoffen keine Elektronendichte auf das Benzodiazaborol verschoben wird. Es wird keine Solvatochromie der Emission beobachtet, wie sie für Donor-Akzeptor-Farbstoffe zu erwarten wäre. HOMO und LUMO liegen in den Verbindungen **13** - **15** auf der Carbazolgruppe und dem verbrückenden π -System, es kann kein Akzeptorverhalten der Benzodiazaborolyeinheit beobachtet werden.

Der zweite Ansatz, die Benzodiazaborolyeinheit über elektronenziehende Substituenten an den Stickstoffatomen zu einer Akzeptoreinheit umzupolen, ist dagegen erfolgreich. Die umfassende spektroskopische Charakterisierung der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolygrundkörper **16** - **20** mit Hilfe der statischen und dynamischen Fluoreszenzspektroskopie legt den Grundstein für das Verständnis der komplexen Emissionseigenschaften perfluorarylsubstituierter Benzodiazaborole. Die elektronische Situation der perfluorarylsubstituierten Verbindungen unterscheidet sich deutlich von denen der alkylsubstituierten Verbindungen. Es werden zwei verschiedene Emissionsbanden beobachtet, deren Ursprung durch die Kombination der spektroskopischen Daten mit quantenmechanischen Rechnungen identifiziert werden konnte. Neben einer Verschiebung von Ladungsdichte vom Benzodiazaborolgrundkörper (HOMO) auf die Aromaten

am dreibindigen Bor (LUMO, LCT) wird ein weiterer Übergang beobachtet, bei dem das LUMO auf den perfluorierten Aromaten an den Benzodiazaborolylstickstoffatomen liegt (RCT).

Die Kombination der perfluorarylsubstituierten Grundkörper mit der Carbazoleinheit (Verbindungen **21** - **23**) liefert die ersten Donor-Akzeptor-Farbstoffe, bei denen eine Benzodiazaborolyeinheit als Elektronenakzeptor fungiert. Es wird eine Charge-Transfer-Emission beobachtet, mit deren Hilfe gemäß der Lippert-Mataga-Gleichung Übergangsdipolmomente (19,9 – 21,4 D) bestimmt werden. Die hohen Werte bestätigen einen signifikanten Ladungstransfer bei der Emission. Für die Verbindungen **21** und **23** werden neben der Charge-Transfer-Emission weitere Emissionsbanden beobachtet. Der Vergleich der Emissionsbanden mit den Emissionen der Grundkörper erlaubt eine Identifizierung der Übergänge. Bei den weiteren Banden handelt es sich um einen Übergang innerhalb der Carbazoleinheit und um eine RCT-Emission. Diese Emissionsbanden treten bevorzugt in Lösungsmitteln hoher Polarität auf.

Die Kombination einer alkylsubstituierten und eines perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborols bietet die einmalige Möglichkeit, Donor-Akzeptor-Farbstoffen zu erzeugen, in denen beide funktionelle Einheiten der selben Substanzklasse entstammen (Verbindungen **24** - **27**). Die systematische spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen zeigt, dass bei der optischen Anregung ein Ladungstransfer vom Donor (ethylsubstituiertes Benzodiazaborol) auf das verbrückende π -System und den Elektronenakzeptor (perfluorarylsubstituiertes Benzodiazaborol) stattfindet. Die Änderungen des Dipolmoments bei diesem Übergang liegen zwischen 15,8 D und 23,0 D und somit in der gleichen Größenordnung wie die Werte anderer Donor-Akzeptor-Farbstoffe (vgl. Abschnitte 6.1.1, 6.1.2 und 6.1.4).

Für die vollständig benzodiazaborolylbasierten Donor-Akzeptor-Farbstoffe konnte außerdem gezeigt werden, dass diese interessante Eigenschaften für den Einsatz als Fluoridsensoren aufweisen. Die vollständige Löschung der Fluoreszenz von **24** bei der Zugabe von einem Äquivalent Fluorid demonstriert die hohe Fluoridionenaffinität dieser Verbindung. Mit Hilfe des im Abschnitt 6.1.3 entwickelten kinetischen Modells konnte eine sehr große Komplexbildungskonstante von **24** ($K_D = 6,67 \cdot 10^7$ L/mol) bestimmt werden. Berechnungen der Fluoridionenaffinität (FIA) bestätigen, dass das elektronenärmere perfluorarylsubstituierte Benzodiazaborol ein besserer Fluoridionenakzeptor ist als das ethylsubstituierte Benzodiazaborol oder die Dimesitylboryleinheit. Bei der Titration von **26** mit Fluorid wird beobachtet, dass zwei Äquivalente Fluorid benötigt werden, um die Fluoreszenz vollständig auszulöschen. Zusammen mit der Form der Absorptionsspektren deutet diese Beobachtung darauf hin, dass der Fluorophor, sobald er ein Fluoridion gebunden hat, auch mit einem zweiten Fluoridion reagiert.

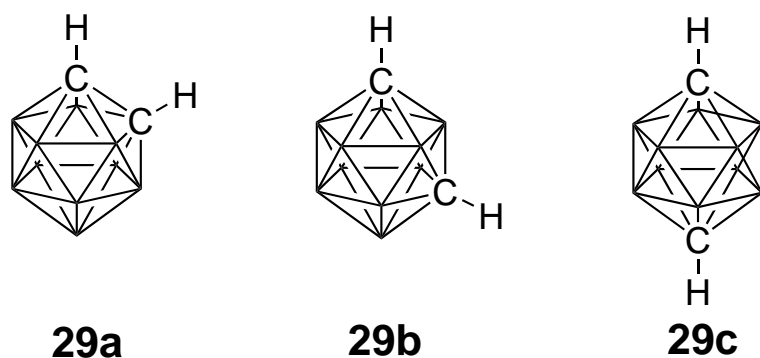
6.3 *Ortho*-Carborane als Elektronenakzeptoren in Fluoreszenzfarbstoffen

Carborane sind ikosaedrische Verbindungen mit der Summenformel $C_2B_{10}H_{10}$ und sind, wie im Kapitel 3.2 beschrieben, Elektronenmangelverbindungen. Dieser Elektronenmangel macht Carborane zu guten Elektronenakzeptoren in Donor-Akzeptor-Verbindungen. Für eine bessere Einordnung der Ergebnisse werden zunächst die spektroskopischen Eigenschaften unsubstituierter Carborane vorgestellt. Anschließend werden die Charakteristika von Farbstoffen erläutert, bei denen entweder an einem oder an beiden Cluster-Kohlenstoffatomen organische π -Systeme gebunden sind. Die Fluoreszenzeigenschaften solcher Carborane hängen von der Position der Kohlenstoffatome im Carboran-Ikosaeder ab. *Ortho*-Carborane nehmen hier eine Sonderstellung ein, für diese Verbindungen werden langwellige Emissionen mit großen Stokes-Verschiebungen beobachtet. Aufgrund der Sonderstellung der *ortho*-Carborane werden diese in den im Folgenden diskutierten Farbstoffen eingesetzt.

Neben den spektroskopischen Eigenschaften in Lösung werden für die carboranbasierten Farbstoffe auch die spektroskopischen Eigenschaften von mikrokristallinen Schichten untersucht, da diese für den möglichen Einsatz von Donor-Akzeptor-Farbstoffen in elektro-optischen Anwendungen von besonderem Interesse sind.

6.3.1 Eigenschaften unsubstituierter Carborane

Um die Eigenschaften der Carboransubstituenten in Donor-Akzeptor-Farbstoffen besser einordnen zu können, werden zunächst die Absorptions- und Emissionsspektren der unsubstituierten *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane **29a-c** diskutiert (Abbildung 6.56, vgl. auch Abschnitt 3.2). Die Absorptions- und Emissionsmaxima von **29a-c**, sowie die zugehörigen Extinktionskoeffizienten, Stokes-Verschiebungen und Quantenausbeuten in Cyclohexan und Dichlormethan sind in Tabelle 6.10 aufgelistet.

Abbildung 6.55: Strukturformeln der Fluorophore **29a** - **c**.**Tabelle 6.10:** Absorptions- und Emissionsmaxima, Stokes-Verschiebungen und Quantenausbeuten der unsubstituierten Carborane **29a-c**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	ϵ [L/(mol·cm)]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
29a	CyH	278	2	317	5040	1
	CH ₂ Cl ₂	282	1	332	7040	<1
29b	CyH	292	1	329	4950	4
	CH ₂ Cl ₂	291	1	330	5150	4
29c	CyH	283	<1	325	4050	1
	CH ₂ Cl ₂	280	<1	325	4580	1

Absorption

Die Absorptionen der unsubstituierten Carborane unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. In allen Fällen wird kein absolutes Absorptionsmaximum sondern eine Schulter in den Spektren detektiert, wie in Abbildung 6.56 am Beispiel der Absorptionsspektren von **29a** - **c** in Cyclohexan gezeigt. Die Schultern in den Absorptionsspektren liegen im Bereich von 278 – 292 nm, für **29b** ist die Schulter deutlich breiter als für **29a** und **29c**.

Besonders auffällig an den Absorptionen der unsubstituierten Carborane sind die sehr geringen Extinktionskoeffizienten, die alle drei Verbindungen gemeinsam haben. Während die Extinktionskoeffizienten gängiger aromatischer Fluoreszenzfarbstoffe im Bereich von 1.000-10.000 L/(mol·cm) liegen,^[134,165] werden für die unsubstituierten Carborane Extinktionskoeffizienten von 1 oder 2 L/(mol·cm) bestimmt. Die Absorptionen sind damit so schwach, dass sehr hohe Konzentrationen von **29a-c** eingesetzt werden

müssen, um Absorptions- und Emissionsspektren messen zu können. Übereinstimmend ermittelten Kunkely und Vogler^[166] für das *ortho*-Carboran **29a** ebenfalls einen sehr geringen Extinktionskoeffizient von 2,1 L/(mol·cm) in Acetonitril.

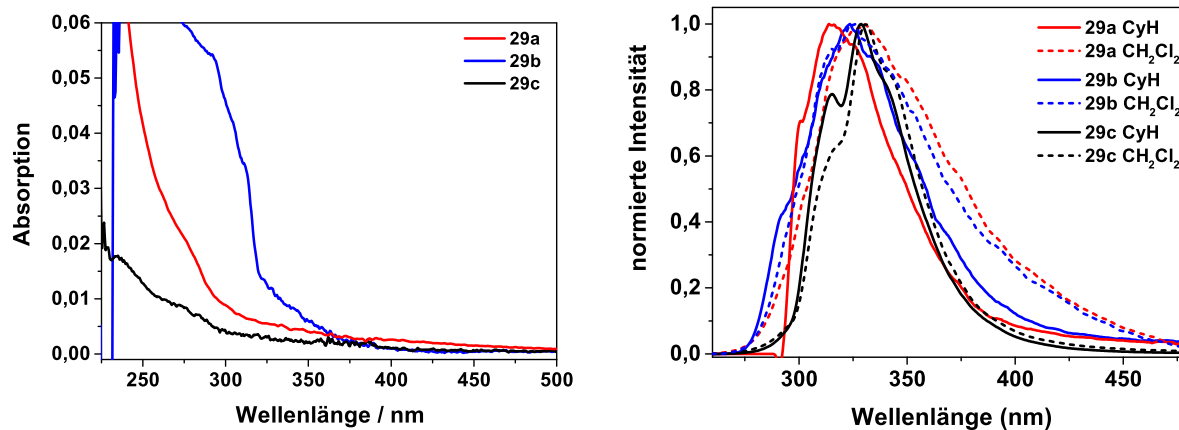


Abbildung 6.56: Absorptionsspektren der unsubstituierten Carborane **29a-c** in Cyclohexan (links) und Emissionsspektren in Cyclohexan und Dichlormethan (rechts).

Emission

Alle drei Verbindungen weisen in Lösung eine Emissionsbande im Bereich von 317 – 330 nm mit einer schwach ausgeprägten Vibrationsstruktur auf (Abbildung 6.56). Während für das *meta*- und *para*-Carboran (**29b** und **29c**) keinerlei Abhängigkeit der Emissionsbande von der Lösungsmittelpolarität nachgewiesen werden kann, ist für das *ortho*-Carboran eine Verschiebung des Emissionsmaximums um 15 nm beim Wechsel vom unpolaren Cyclohexan zum polaren Dichlormethan zu beobachten. Die direkt benachbarten Kohlenstoffatome in **29a** scheinen einen leicht polarisierten angeregten Zustand zu ermöglichen. Dieser wird nun im polaren Dichlormethan stärker stabilisiert, wie die Rotverschiebung des Emissionsmaximums zeigt.

Auch die Quantenausbeuten der unsubstituierten Carborane sind sehr gering. Dabei ist festzustellen, dass die Werte für das *meta*-Carboran **29b** etwas größer sind als für **29a** und **29c**. Allerdings sind die hier bestimmten Quantenausbeuten mit einem großen Fehler behaftet, da die Extinktionskoeffizienten extrem gering sind und die verwendete Absorption zur Berechnung der Quantenausbeute damit sehr klein ist (**29b** in CH₂Cl₂: $A(282 \text{ nm})_{43\text{mM}} = 0,0076$).

Für die Festkörperschichten von **29a-c** können keine Emissionen detektiert werden. Im Gegensatz dazu konnten KUNEKLY und VOGLER eine Fluoreszenz der Festkörperschicht von **29a** bei 395 nm nachweisen, aber keine Emission für das *ortho*-Carboran in Lösung.^[166] Diese Unterschiede in den Ergebnissen der Emissionsmessungen des *ortho*-Carborans zeigen, wie schwierig es aufgrund der geringen Extinktionskoeffizienten und

Quantenausbeuten ist, verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse für unsubstituierte Carborane zu erhalten. Um auszuschließen, dass die Emissionen in Lösung auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, werden die folgenden Maßnahmen getroffen: Untersucht werden jeweils zwei Carboranproben, die in unterschiedlichen Laboren synthetisiert worden sind. Hiermit soll ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen aus der Synthese der Verbindungen für die detektierte Emission verantwortlich sind. Weiterhin wird bei Messungen in Lösung jeweils eine Küvette mit reinem Lösungsmittel vermessen und in dieser Küvette anschließend die Substanz gelöst. Hiermit soll vermieden werden, dass Emissionen von Verunreinigungen des Lösungsmittels oder von Resten in der Küvette stammen.

6.3.2 Kombination von aromatischen Systemen und *ortho*-Carboranen

In diesem Abschnitt werden die photophysikalischen Eigenschaften vom Phenyl-*ortho*-Carboran (**30**), Diphenyl-*ortho*-Carboran (**31**) und 1,2-(2'-Pyridyl)phenyl-*ortho*-carboran (**32**) beschrieben und miteinander verglichen. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abbildung 6.57 gezeigt. Die drei Verbindungen werden hier präsentiert, um die Fluoreszenzeigenschaften eines einfach substituierten Carborans (**30**) mit denen der unsubstituierten Carborane **29a-c** und der zweifach substituierten Ikosaeder (**31**, **32**) zu vergleichen. Der Pyridylsubstituent in Verbindung **32** weist zudem eine höhere Elektronendichte auf, als die Phenylreste in **30** und **31** und kann somit die optischen Eigenschaften in einer anderen Art und Weise beeinflussen. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen werden in Tabelle 6.11 (Absorptions- und Anregungsspektren) und Tabelle 6.12 (Emissionsmaxima, Stokes-Verschiebungen und Quantenausbeuten) präsentiert.

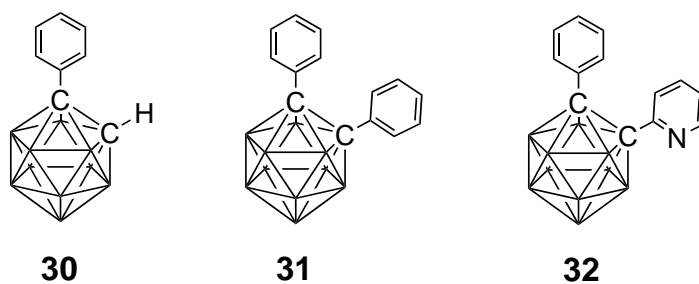


Abbildung 6.57: Strukturformeln der Fluorophore **30-32**.

Tabelle 6.11: Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten und Anregungsmaxima der Carborane **30-32** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und als Schicht.

Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	ϵ [L/(mol·cm)]	$\lambda_{(\text{an, max})}$ [nm]	
30	CyH	260 / 265 / 272	380 / 410 / 310	278
	Tol	–	–	–
	CHCl ₃	260 / 265 / 272	440 / 480 / 370	283
	THF	260 / 265 / 272	350 / 380 / 280	284
	CH ₂ Cl ₂	260 / 265 / 272	520 / 560 / 420	284
	CH ₃ CN	260 / 265 / 271	210 / 242 / 140	279
	Schicht	240 / 266 / 273		
31	CyH	267 / 274 / 298 / 307 / 321	1370 / 1200 / 480 / 260 / 210	292
	Tol	299 / 310 / 324	420 / 340 / 190	288
	CHCl ₃	267 / 274 / 298 / 310 / 325	1550 / 1290 / 430 / 260 / 210	283
	THF	267 / 274 / 298 308 / 322	1350 / 1170 / 480 390 / 240	292
	CH ₂ Cl ₂	267 / 274 / 298 309 / 323	1570 / 1370 / 640 510 / 310	294
	CH ₃ CN	267 / 273 / 294 307 / 321	1510 / 1300 / 550 440 / 260	300
	Schicht	266		326
32	CyH	257 / 261	3560 / 3620	286
	Tol	n.b. / 365	n.b. / 10	293 / 368
	CHCl ₃	257 / 261 / 268 / 305 / 359	3790 / 3780 / 2820 108 / 8	289 / 368
	THF	253 / 261 / 365	4770 / 4900 / 10	286 / 365
	CH ₂ Cl ₂	257 / 262 / 366	4890 / 5020 / 6	284 / 366
	CH ₃ CN	256 / 261 / 367	4490 / 4610 / 6	283 / 366
	Schicht	261		290

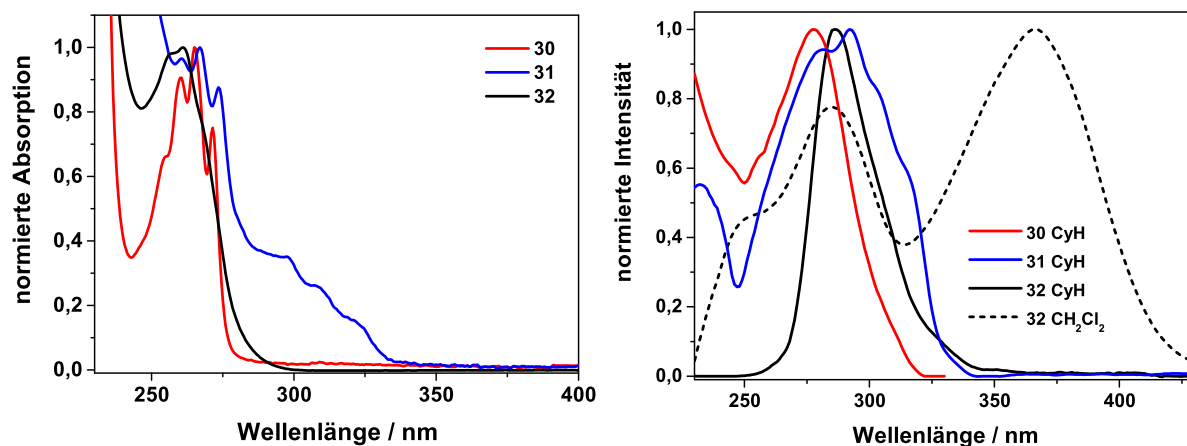


Abbildung 6.58: Absorptions- (links) und Anregungsspektren (rechts) von **30-32** in Cyclohexan.

Absorptions- und Anregungsspektren

In diesem Abschnitt werden neben den Absorptionsspektren auch die Anregungsspektren der Verbindungen **30 - 32** diskutiert. Für alle bisher vorgestellten Fluorophore stimmen die Absorptions- und Anregungsspektren sehr gut überein, so dass eine Diskussion der Absorptionseigenschaften ausreichend ist. Dieses ist bei den Verbindungen **30 - 32** nicht der Fall. Während in den Absorptionsspektren alle Übergänge aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand zu sehen sind, zeigt das Anregungsspektrum, wie effektiv eine Emission angeregt werden kann. Der Vergleich von Absorptions- und Anregungsspektren kann zeigen, ob die Fluoreszenzquantenausbeute eines Farbstoffes von der Anregungswellenlänge abhängt.

Die Absorptionsspektren der drei Fluorophore in Cyclohexan sind in Abbildung 6.58 gezeigt. Im Vergleich zu den unsubstituierten Carboranen sind für alle drei Substanzen eindeutige Absorptionsmaxima erkennbar (Tabelle 6.11).

Das Absorptionsspektrum des einfach substituierten Carborans **30** zeigt eine Absorptionsbande mit einer ausgeprägten Vibrationsstruktur. Die Maxima treten unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels bei 260, 265 und 272 nm auf. Diese Absorptionen können Übergängen innerhalb der Phenyleinheit zugeordnet werden. Reines Benzol zeigt eine Absorption mit Vibrationsstruktur bei 249, 255 und 261 nm. Die elektronenziehende Carboraneinheit am Phenylring führt zu einer geringfügigen Rotverschiebung der Energien der absorbierten Strahlung. Die Tatsache, dass weiterhin die aromatische Vibrationsstruktur zu erkennen ist, macht deutlich, dass es bei der Absorption zu keiner signifikanten Verschiebung von Elektronendichte zwischen Phenylring und *ortho*-Carboran kommt. Auch die relativ geringen Extinktionskoeffizienten im Bereich von 400 L/(mol·cm) sind ähnlich zu denen von reinem Benzol (etwa 230 L/(mol·cm)). Al-

lerdings sind die Koeffizienten hier bereits zwei Größenordnungen höher als die Werte der unsubstituierten Carborane **29a-c**.

Die Anregungsmaxima des einfach substituierten Carborans **30** sind im Vergleich zum langwelligsten Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben. Außerdem ist in diesen Spektren keine Vibrationsstruktur zu erkennen (Abbildung 6.58, rechts). Bis zu einer Wellenlänge von 320 nm wird im Anregungsspektrum von **30** in Cyclohexan Intensität detektiert, während bereits bei 280 nm keine Absorption der Verbindung beobachtet werden kann. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Emission durch einen Übergang im langwelligen Bereich des Absorptionsspektrums angeregt wird, dessen Extinktionskoeffizienten so gering sind, dass er in den Absorptionsspektren nicht zu erkennen ist.

Die zweifach substituierten Carborane **31** und **32** zeigen deutlich intensivere Absorptionsbanden. Für **31** sind im Absorptionsspektrum zwei verschiedene Banden zu beobachten, die beide eine Vibrationsstruktur aufweisen. Die erste Bande liegt, wie bei **30** und Benzol, im Bereich von 265 – 280 nm, während die zweite Bande als Schulter im Bereich von 300 – 320 nm zu erkennen ist. Auch für diese Absorptionsbanden kann keine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels festgestellt werden. Die Extinktionskoeffizienten der ersten Bande liegen zwischen 1170 – 1570 L/(mol·cm), die der rotverschobenen Bande zwischen 640 und 210 L/(mol·cm). Die kurzwellige Absorption ist wieder auf einen lokalen Übergang im Phenylrest zurückzuführen, während die bathochrom verschobene Absorption aus einer Wechselwirkung eines der Phenylringe mit dem *ortho*-Carboran resultiert.

In den Anregungsspektren der Verbindung **31** wird in allen Lösungsmitteln eine sehr breite Bande beobachtet. Die Maxima liegen zwischen 290 und 300 nm. Die Bande ist so breit, dass sie den Wellenlängenbereich beider Absorptionsbanden abdeckt, allerdings liegt das Maximum zwischen den beiden Absorptionsbanden. Im Anregungsspektrum in Cyclohexan sind die Vibrationsbanden der Absorption als Schultern zu erkennen.

Im Absorptionsspektrum von **32** ist eine kurzwellige intensive Bande ($\lambda_{max} \approx 260$ nm) zu beobachten. Die Vibrationsstruktur ist hier nicht mehr klar erkennbar. Diese Tatsache kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Absorptionsbanden von Phenyl- und Pyridylrest überlagern. Dieses wird auch durch die im Vergleich zu den anderen Verbindungen sehr hohen Extinktionskoeffizienten im Bereich von 2820 – 5020 L/(mol·cm) gestützt. Weiterhin kann bei 360 nm eine weitere sehr schwache Absorptionsbande ($\epsilon \approx 10$ L/(mol·cm)) nachgewiesen werden.

Trotz der geringen Extinktionskoeffizienten ist bei 360 nm eine signifikante Anregung der Emission von **32** zu beobachten. In Anregungs-Emissionsspektren werden in allen Lösungsmitteln außer Cyclohexan zwei Anregungsbanden ($\lambda_{max} \approx 285$ und 365 nm)

detektiert, deren Intensität nur geringfügig unterschiedlich ist (vgl. Abbildung 6.58). Die Anregungsspektren zeigen somit, dass die Absorption im Bereich von 360 nm mit den sehr geringen Extinktionskoeffizienten zu einer ebenso starken Emission des Fluorophors führt, wie die intensive Absorption bei etwa 260 nm.

Die Absorptionsspektren der mikrokristallinen Schichten von **30** - **32** weisen Absorptionsmaxima in dem Bereich auf, in denen auch Absorptionsmaxima in Lösung detektiert werden. Allerdings ist nur für Verbindung **30** eine Vibrationsstruktur in der Schichtabsorption zu erkennen, die Verbindungen **31** und **32** zeigen eine breite Absorptionsbande mit Maxima bei 266 und 261 nm. Die Anregungsmaxima der Verbindungen **31** und **32** liegen bei 326 und 290 nm und sind damit rotverschoben zu den Absorptionsmaxima. Die große Rotverschiebung der Anregungsbande von **31** zeigt, dass sich die Wechselwirkungen des Fluorophors mit seiner Umgebung in der Schicht deutlich von denen in Lösung unterscheiden.

Emission

Die Emissionen der Carborane **30** - **32** in Cyclohexan und Dichlormethan und die Emissionen der mikrokristallinen Schichten sind in Abbildung 6.59 dargestellt. Für **30** ist in allen Lösungsmitteln eine Emission bei etwa 330 nm zu erkennen. Die zugehörigen Stokes-Verschiebungen und Quantenausbeuten sind in Tabelle 6.12 aufgelistet. Im Festkörper kann keine Fluoreszenz der Verbindung detektiert werden.

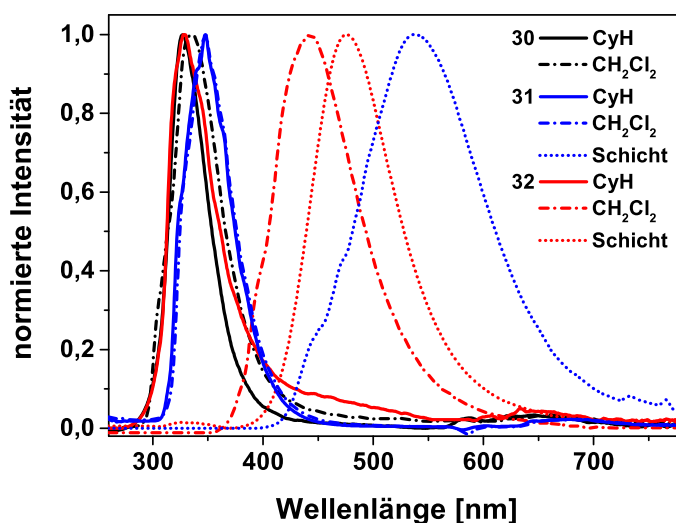


Abbildung 6.59: Emissionsspektren in *c*-C₆H₁₂, CH₂Cl₂ und als dünne Schicht, für **30** kann keine Festkörperfluoreszenz beobachtet werden.

Tabelle 6.12: Emissionseigenschaften der Verbindungen **30-32**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{an, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
30	CyH	278	328	5370	0.33
	Tol	–	334	–	0.21
	CHCl ₃	283	335	5520	0.6
	THF	284	329	5210	0.03
	CH ₂ Cl ₂	284	334	5540	0.33
	CH ₃ CN	279	334	6050	0.09
	Schicht				–
31	CyH	292	348	5440	3
	Tol	288	352	6050	5
	CHCl ₃	283	353	6690	1
	THF	292	348	5470	3
	CH ₂ Cl ₂	294	348	5120	4
	CH ₃ CN	300	341	4470	2
	Schicht	326	537	12070	7
32	CyH	286	329	4430	< 0.1
	Tol	293 / 368	440	11220 / 4650	0.4
	CHCl ₃	289 / 368	440	12030 / 4550	0.8
	THF	286 / 368	440	12150 / 4760	2.9
	CH ₂ Cl ₂	284 / 366	442	12490 / 4750	1.1
	CH ₃ CN	283 / 366	447	13160 / 5170	< 0.1
	Schicht	290	475	12080	9

Die kurzwellige Emission in Kombination mit der fehlenden Lösungsmittelabhängigkeit zeigt, dass hier weder eine signifikante geometrische Änderung im Fluorophor noch eine Änderung des Dipolmoments bei der Anregung stattfinden. Die hier beobachtete Emission ist demnach auf einen lokalen Übergang innerhalb des Phenylrings zurückzuführen, mit einer sehr geringen Quantenausbeute unterhalb von 1 %. Diese Quantenausbeute ist somit noch geringer als die Quantenausbeuten der unsubstituierten Carborane.

Die Emission von **31** in Lösung ist im Vergleich zu der Emission von **30** um etwa 20 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Auch hier ist keine Korrelation zwischen der Energie des Emissionsmaximums und der Polarität des verwendeten Lösungsmittels vorhanden. Die Quantenausbeuten dieser Verbindung sind immer noch gering, mit Werten zwischen 1 und 5 %. In Lösung wird somit eine Emission beobachtet, bei der wieder ein lokaler Übergang innerhalb des Phenylrestes stattfindet.

Die Fluoreszenz der mikrokristallinen Schicht von **31** unterscheidet sich hingegen signifikant von der Emission in Lösung, hierauf deutete bereits das deutlich rotverschobene Anregungsmaximum der Schicht im Vergleich zu denen in Lösung hin. Das Emissionsmaximum der Schicht ist um etwa 90 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Quantenausbeute der Schicht ist mit 7 % größer als in Lösung. Dieses deutlich andere Emissionsverhalten der Schicht weist darauf hin, dass hier ein Übergang beobachtet wird, bei dem eine Interaktion zwischen den Phenylsubstituenten und dem Carboran stattfindet. Die Analyse der Emissionseigenschaften der Naphthylcarborane im nächsten Abschnitt erklärt die Ursache von langwelligen Emissionen in arylsubstituierten Carboranen.

Das Carboran **32** zeigt in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität unterschiedliche Emissionen. Im unpolaren Cyclohexan ist eine Emissionsbande zu beobachten, deren Emissionsmaximum ($\lambda_{max} = 329$ nm) dem Maximum von **30** in Cyclohexan entspricht. Es ist daher davon auszugehen, dass im unpolaren Cyclohexan eine lokale Anregung innerhalb der Phenyleinheit stattfindet. Dieses wird auch dadurch bestätigt, dass in Cyclohexan nur ein Anregungsmaximum beobachtet wird, während in den anderen Lösungsmitteln zwei Anregungsmaxima bei 290 und 365 nm auftreten (Tabelle 6.12). Es wird jedoch auch noch eine Schulter im Emissionsspektrum bei größeren Wellenlängen (ca. 440 nm) detektiert. In den Lösungsmitteln höherer Polarität wird ausschließlich eine Emission im Bereich von 440 nm beobachtet, unabhängig davon, mit welcher Wellenlänge der Fluorophor angeregt wird. Die Position der Emissionsmaxima zeigen in diesen Lösungsmitteln eine geringfügige Abhängigkeit von der Polarität. Die Quantenausbeuten in Lösung sind erneut sehr gering mit Werten unterhalb von 3 %. Auch diese Werte sind unabhängig davon, in welchem der Anregungsmaxima der Fluorophor angeregt wird. Die Ursache dieser im Vergleich zu Cyclohexan rotverschobenen Emissionsbande

wird im Folgenden am Beispiel von Naphthylcarboranen erläutert.

Auch für eine Schicht von **32** wird eine Emissionsbande im sichtbaren Spektralbereich detektiert, sie ist mit einem Emissionsmaximum von 475 nm rotverschoben zu den Emissionen in Lösung. Diese Beobachtung stimmt mit denen für Verbindung **31** überein, bei der die Festkörperfluoreszenz ebenfalls rotverschoben zu der Lösungsemission auftritt. Da im Festkörper weniger strahlungslose Desaktivierungsprozesse ablaufen als in Lösung, ist die Quantenausbeute der Schicht **32** mit 9 % erheblich höher als in Lösung.

6.3.3 Naphthyl-*ortho*-Carboran und Dinaphthyl-*ortho*-Carboran

Bei der Analyse der *ortho*-Carborane mit aromatischen Substituenten an den Kohlenstoffatomen wird in allen Fällen eine sehr geringe Fluoreszenz beobachtet. Während die phenylsubstituierten Carborane **30** und **31** eine Emission zeigen, die der des reinen Benzols ähnelt, werden für das elektronenreichere, pyridylsubstituierte Carboran **32** langwellige Emissionsbanden beobachtet. Im folgenden Abschnitt werden *ortho*-Carborane mit Naphthylresten kombiniert. Reines Naphthalin weist höhere Extinktionskoeffizienten und Quantenausbeuten auf als Benzol, so dass die Kombination dieser Einheit mit *ortho*-Carboranen zu intensiveren Emissionsbanden führen sollte, als sie für **30** - **32** beobachtet werden. Außerdem weisen Naphthylsubstituenten eine geringere Aromatizität auf als die Phenylsubstituenten in **30** und **31**, somit ist diese Einheit besser polarisierbar^[167] und es kann einfacher zu einem Ladungstransfer kommen.

In Abbildung 6.60 sind die Strukturformeln des Naphthyl-*ortho*-Carborans **33** und des Dinaphthyl-*ortho*-Carborans **34** gezeigt. Neben der Polaritätsabhängigkeit von Absorption und Emission werden für diese Verbindungen auch die Fluoreszenzlebenszeiten und das Verhalten bei 77 K diskutiert.

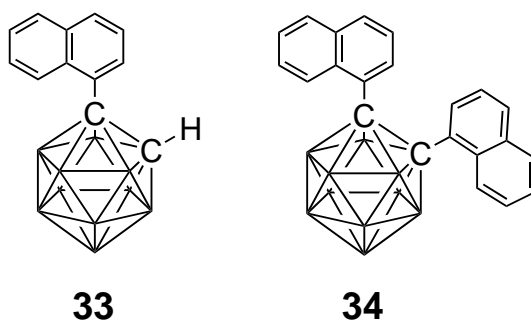


Abbildung 6.60: Strukturformeln der Naphthylcarborane **33** und **34**.

Tabelle 6.13: Photophysikalische Daten der Verbindungen **33** und **34**.

Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}$ [%]	QA	$I_{\text{UV}}/I_{\text{VIS}}$	
33	CyH	292	337 / 469	4340 / 13130	0,1 / 0,01	113
	n-C ₇ H ₁₆	291	342 / 473	4310 / 12420	0,3 / 0,1	8,2
	Tol	293	322 / 528	4640 / 15180	0,2 / 1,7	0,8
	Et ₂ O	291	338 / 519	4540 / 15180	0,2 / 0,9	0,3
	CHCl ₃	293	340 / 528	4590 / 15270	0,2 / 1,3	0,2
	THF	292	339 / 551	4670 / 16210	0,2 / 1,6	0,2
	CH ₂ Cl ₂	293	339 / 547	4630 / 15990	0,2 / 1,5	0,2
	<i>i</i> PrOH	290	337 / 537	4760 / 15980	0,3 / 1,1	0,2
	EtOH	291	338 / 546	4760 / 16170	0,3 / 2,0	0,4
	CH ₃ CN	291	339 / 580	4850 / 17400	0,2 / 1,0	0,2
	Schicht	297	489	20210	16	
34	CyH	299	337 / 514	5600 / 13500	0.5	0,1
	CH ₂ Cl ₂	301	341 / 590	5580 / 16000	2.0	0,02
	Schicht	316	516	9280	54	

Absorption

Die Absorptionen der Verbindungen **33** und **34** zeigen keine Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität, das Absorptionsmaximum von **33** liegt in allen Lösungsmitteln im Bereich von 290 – 293 nm. In den Absorptionsspektren ist eine schwache Vibrationsstruktur zu erkennen. Für **34** werden Absorptionsbanden detektiert bei denen die einzelnen Vibrationsbanden nur als Schultern im Spektrum zu erkennen sind. Das Absorptionsmaximum ist im Vergleich zu Verbindung **33** um etwa 10 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die Struktur der Absorptionsbande von **33** ist ähnlich zu der von reinem Naphthalin ($\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$)^[168] (Abbildung 6.61), die Absorption ist lediglich um 15 – 25 nm rotverschoben. Auch der Extinktionskoeffizient von **33** in Cyclohexan ist mit einem Wert von 7460 L/(mol·cm) im Absorptionsmaximum gut vergleichbar zu dem Wert von reinem Naphthalin ($\epsilon_{276 \text{ nm}} = 6000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) und deutlich größer als die Werte der Verbindungen **29** - **32**. Für Verbindung **34** wird neben der schwächer ausgeprägten Vibrationsstruktur auch ein deutlich höherer Extinktionskoeffizient ($\epsilon_{299 \text{ nm}} = 10950 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) erhalten.

Die große Ähnlichkeit der Absorption von **33** zu der Absorption von reinem Naphthalin zeigt, dass die Anregung des Fluorophors zunächst im Bereich des Naphthylsubstituen-

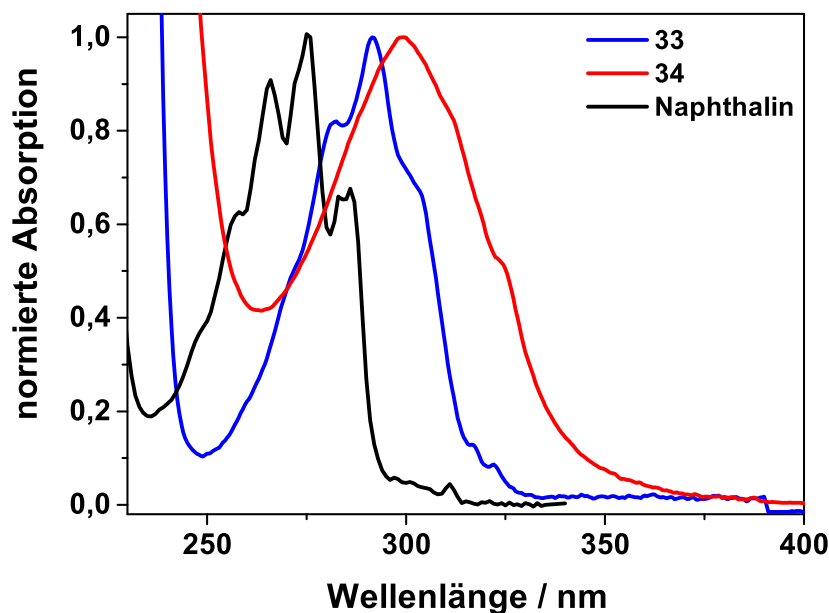


Abbildung 6.61: Vergleich der Absorptionsspektren von **33** und Naphthalin in Cyclohexan.

ten abläuft, da bei einer signifikanten Beteiligung der Carboraneinheit eine Veränderung der Bandenstruktur zu erwarten wäre. Für Verbindung **34** wird eine geringere Ausprägung der Absorptionsstruktur beobachtet, da hier beide Naphthylreste des Fluorophors angeregt werden können und sich die Absorptionsbanden überlagern. Diese Annahme wird auch von den deutlich höheren Extinktionskoeffizienten bestätigt.

Emission

Im Gegensatz zu der Polaritätsunabhängigkeit der Absorption weisen die Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln deutliche Unterschiede auf (Abbildung 6.62). In allen Lösungsmitteln werden für beide Verbindungen zwei deutlich separierte Emissionsbanden detektiert, eine im UV- und eine im sichtbaren Bereich. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden variiert in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Quantenausbeuten der Emissionen in Lösung sind mit Werten zwischen 0,1 und 1,7 % sehr gering und gut vergleichbar mit den geringen Quantenausbeuten der Verbindungen **29** - **32**.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Emission ist mit Differenzen von 5 nm zwischen den Emissionsmaxima vernachlässigbar klein. Eine Ausnahme bildet die Emission von **33** in Toluol, wo die kurzwellige Emission bereits bei 322 nm auftritt, während in den anderen Lösungsmitteln ein Emissionsmaximum bei etwa 340 nm beobachtet wird. Diese Abweichung zu den Banden in den anderen Lösungsmitteln ist wahrscheinlich auf

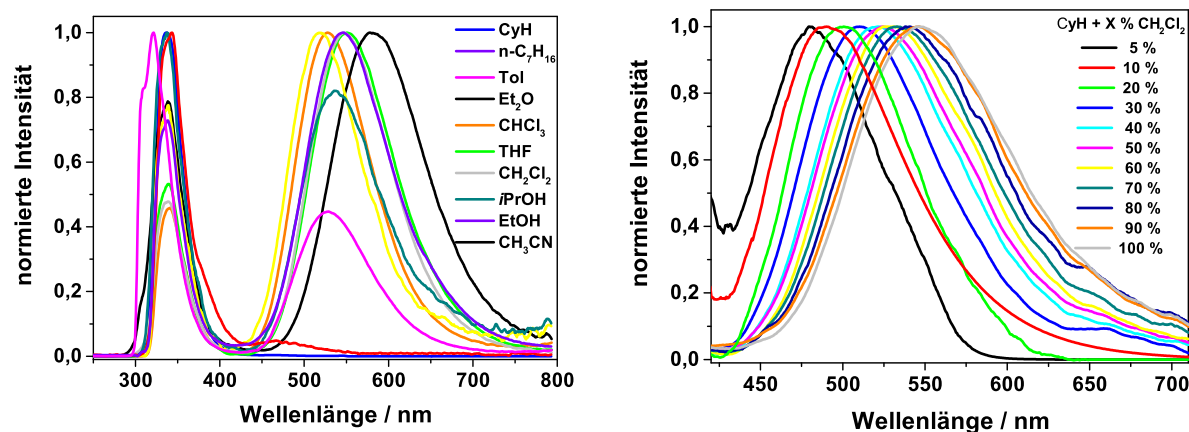


Abbildung 6.62: Emissionsspektren von **33** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (links), sowie die Veränderung der langwelligen Emission in Cyclohexan mit unterschiedlichen Anteilen Dichlormethan.

eine spezifische Wechselwirkung zwischen den π -Systemen des Toluols und des Naphthylsubstituenten zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu ist das Emissionsmaximum der langwelligen Emission stark von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels abhängig. In Cyclohexan liegt es für Verbindung **33** bei 469 nm, im polaren Acetonitril ist dieses Emissionsmaximum um 111 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{max} = 580$ nm). Bei **34** ist eine bathochrome Verschiebung von 76 nm beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan zu beobachten.

Fluoreszenzmessungen in Mischungen von Cyclohexan mit unterschiedlichen Anteilen Dichlormethan machen den Effekt einer steigenden Lösungsmittelpolarität ebenfalls deutlich. Die langwellige Emission verschiebt sich kontinuierlich von 480 nm (5 % CH₂Cl₂) über 510 nm (30 % CH₂Cl₂) und 533 nm (70 % CH₂Cl₂) zu 545 nm (90 % CH₂Cl₂). Die entsprechenden Emissionsspektren sind in Abbildung 6.62 gezeigt.

Die UV-Emission der Verbindungen **33** und **34** ähnelt sehr stark der Emission von reinem Naphthalin, bei dem in Cyclohexan ein Emissionsmaximum bei 333 nm auftritt.^[125] Durch die Kombination mit der Carboraneinheit wird das Emissionsmaximum somit nur um etwa 5 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Die UV-Emission ist zudem gut vergleichbar zu den Emissionen der Verbindungen **30** und **31**, bei denen ebenfalls eine Emission von den aromatischen Substituenten beobachtet wird. Da keine Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der Polarität des Lösungsmittels beobachtet wird, kann außerdem gezeigt werden, dass bei diesem Übergang kein signifikanter Ladungsübertrag zwischen Naphthylrest und Carboran auftritt. Somit handelt es sich bei der UV-Emission um einen lokalen Übergang innerhalb des Naphthylrestes.

Das Verhältnis der Intensität der UV-Emission zur sichtbaren Emission (Tabelle 6.13),

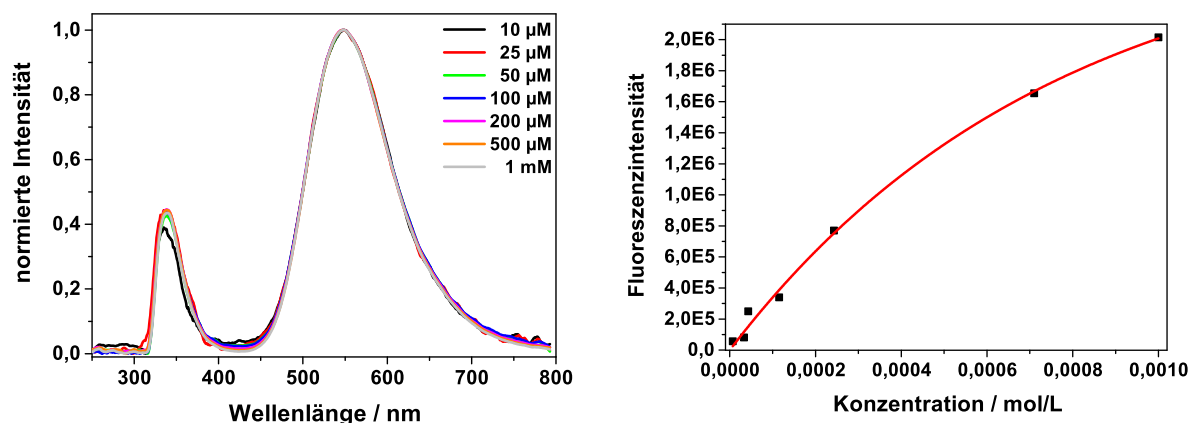


Abbildung 6.63: Normierte Emissionsspektren von **33** in Dichlormethan und Anpassung der Gesamtintensität nach Gleichung 6.11.

welches aus den integralen Fluoreszenzintensitäten der beiden Banden bestimmt wird, zeigt deutlich die Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften bei einer Variation der Polarität des Lösungsmittels. Während das Verhältnis für **33** in den unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan und *n*-Heptan deutlich auf der Seite der UV-Bande liegt (113; 8,2), ist bereits in Toluol (0,8) zu erkennen, wie die langwellige Emission mit steigender Lösungsmittelpolarität zunimmt. Für alle Lösungsmittel höherer Polarität wird das Spektrum sehr deutlich von der langwelligeren Emissionsbande dominiert. Die langwellige Bande ist somit auf einen Übergang zurückzuführen, der in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert wird.

Das Auftreten dieser langwelligeren Emissionsbande kann verschiedene Ursachen haben. Für *ortho*-Carborane werden in der Literatur zwei verschiedene Erklärungsansätze diskutiert: geometrische Veränderungen im angeregten Zustand^[4, 169, 170] oder die Bildung von fluoreszenten Aggregaten (*aggregation induced emission, AIE*).^[171, 172]

Die Bildung von fluoreszierenden Aggregaten kann über konzentrationsabhängige Emissionsmessungen nachgewiesen werden. Da die Bildung von Aggregaten mit steigender Konzentration zunehmen muss, sollte sich das Verhältnis der beiden Emissionsbanden verändern, wenn die langwellige Emission von Aggregaten stammen würde. Solche Aggregate können sich im angeregten Zustand bilden, aber auch im Grundzustand. Wenn sich die Aggregate bereits im Grundzustand bilden, müsste zudem eine Veränderung der Absorptionsspektren mit steigender Konzentration beobachtet werden. Für Verbindung **33** werden die Konzentrationen des Fluorophors in Dichlormethan zwischen 10 μM und 1 mM variiert, in diesem Bereich werden typischerweise Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Die normierte Emissionsspektren der Lösungen sind in Abbildung 6.63 gezeigt. Wie aus der Betrachtung der Spektren ersichtlich ist, wird keine Veränderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Emissionsbanden bei steigender Konzentration beob-

achtet. Auch in den Absorptionsspektren sind keine Unterschiede mit der Änderung der Konzentration zu beobachten, somit werden auch im Grundzustand keine Aggregate gebildet.

In dem untersuchten Konzentrationsbereich wird keine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration gefunden (Abbildung 6.63). Der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität (F) und der Absorption (A) ist in Gleichung 6.11 dargestellt, diese Gleichung kann nur für sehr kleine Absorptionen linearisiert werden. Für die Anpassung der Gleichung 6.11 an die Messwerte wird eine gute Übereinstimmung erhalten, die für eine Aggregatbildung nicht zu erwarten wäre. Die spektroskopischen Messungen zeigen daher übereinstimmend, dass es sich bei langwelligen Emission nicht um die Emission von Aggregaten handelt.

$$I_F = I_0 \cdot \phi \cdot (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}) \quad \text{und für } A < 0,1 : I_F = I_0 \cdot \phi \cdot \epsilon \cdot c \cdot d \quad (6.11)$$

I_F : Fluoreszenzintensität

I_0 : Anregungsintensität

ϕ : Quantenausbeute

ϵ : Extinktionskoeffizient

c : Konzentration

d : Schichtdicke

Die starke Rotverschiebung der langwelligen Emissionsbande in polaren Lösungsmitteln ist ein Hinweis auf einen signifikanten Ladungstransfer im Molekül und ein großes Dipolmoment im angeregten Zustand. Die großen Stokes-Verschiebungen der Emission, die auch in unpolaren Lösungsmitteln auftreten ($\Delta\tilde{\nu}_{CyH} = 20780 \text{ cm}^{-1}$), sind außerdem ein Hinweis auf geometrische Änderungen in den Fluorophoren **33** und **34** im angeregten Zustand. Für die Verbindungen **31** und **32** werden ebenfalls langwellige, lösungsmittelabhängige Emissionsbanden mit großen Stokes-Verschiebungen beobachtet. Da die Verbindungen **31** - **34** in ihrer Struktur die Carboraneinheit gemeinsam haben, ist es wahrscheinlich, dass sich die Geometrie dieser Einheit bei der Anregung ändert.

Quantenmechanische Rechnungen

Quantenmechanische Rechnungen^[173] sollen helfen die geometrischen Änderungen und den Ladungstransfer im Molekül zu belegen. Hierzu werden die Geometrien der Verbindungen **33** und **34** im Grundzustand und im angeregten Zustand berechnet. Anhand der Geometrien können dann die Lagen von HOMO und LUMO für die Absorption und die Emission bestimmt werden.

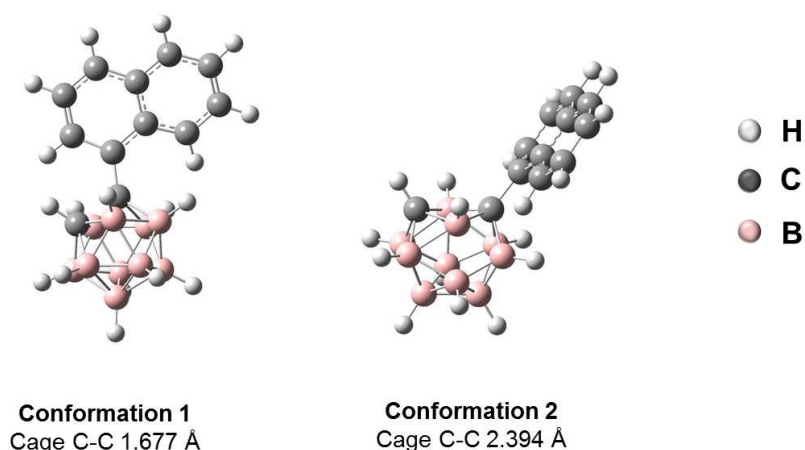


Abbildung 6.64: Berechnete Kristallstrukturen von **33** im angeregten Zustand und die zugehörigen C-C-Bindungslängen.^[173]

Im Grundzustand von **33** werden drei verschiedene Geometrien gefunden, die sich in der Orientierung des Naphthylrestes zur C-C-Bindung des Carborans unterscheiden. Die Rotationsbarrieren zwischen diesen verschiedenen Strukturen sind mit 3 kcal/mol sehr gering. Für alle drei Verbindungen werden ähnliche C-C-Bindungslängen im Carboran ($1,670 \text{ \AA} \pm 2 \%$) ermittelt. Bei der Optimierung der Fluorophorgeometrie im angeregten Zustand werden zwei unterschiedliche Konformationen erhalten (Abbildung 6.64). Diese unterscheiden sich, im Gegensatz zu den Strukturen im Grundzustand, deutlich voneinander, was insbesondere durch den Vergleich der C-C-Bindungslängen im Carboran veranschaulicht werden kann. In Konformation 1 hat die berechnete Bindungslänge einen Wert von $1,677 \text{ \AA}$, der vergleichbar zum Grundzustand ist. Es treten keine größeren Änderungen in der Geometrie des Fluorophors auf. Im Gegensatz dazu ist die Länge der C-C-Bindung für Konformation 2 mit $2,394 \text{ \AA}$ deutlich größer als im Grundzustand. Es wird eine signifikante Abweichung von der Struktur im Grundzustand beobachtet. Der Ikosaeder „öffnet“ sich. Auch bei Verbindung **34** kann eine solche geometrische Veränderung beobachtet werden. Hier beträgt die berechnete Länge der C-C-Bindung im Grundzustand $1,726 \text{ \AA}$. Die langwellige Emission erfolgt aus einem angeregten Zustand, bei dem die C-C-Bindungslänge auf $2,462 \text{ \AA}$ aufgeweitet ist.

Diese „Öffnung“ des Ikosaeders im angeregten Zustand ist weiter Hinweis darauf, dass bei der optischen Anregung der Fluorophore Ladungsdichte auf das Carboran verschoben wird. Laut der Wadeschen Regeln (vgl. Kapitel 3.2) hängt die Struktur von Carboranen direkt von dem Verhältnis der Anzahl der Gerüstelektronen zur Anzahl der Gerüstatome ab. Während die Verbindungen **33** und **34** im Grundzustand eine *closo*-Geometrie besitzen, führt eine Erhöhung der Elektronendichte zu einer Änderung der Geometrie

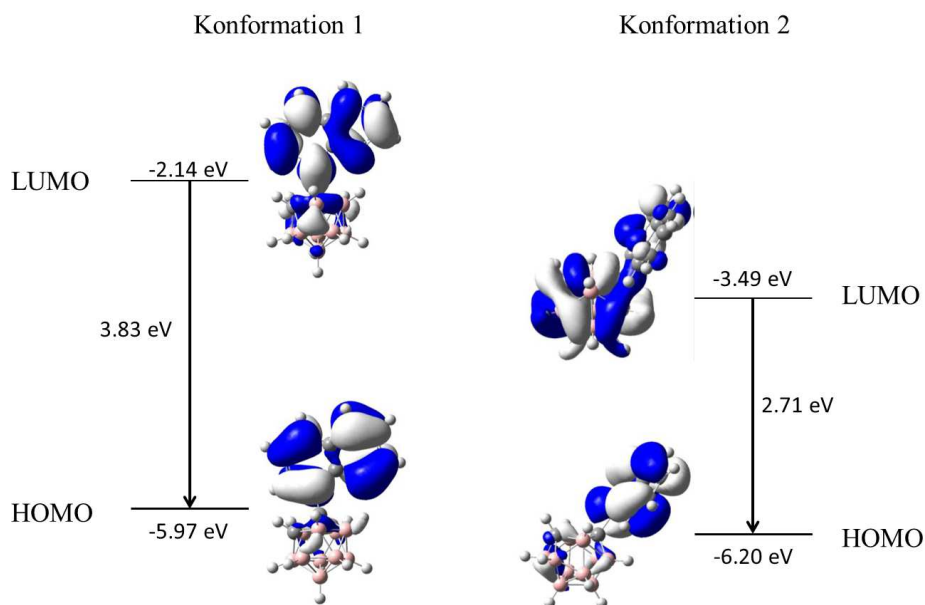


Abbildung 6.65: Abbildung der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale von **33**.^[173]

in Richtung der offenen *nido*-Struktur von negativ geladenen Carboranen.

Für beide Konformationen von **33** werden die Lagen von HOMO und LUMO für die Emission berechnet, die entsprechenden Orbitale sind in Abbildung 6.65 gezeigt. Das HOMO von Konformation 1 ist zu 95% auf der Naphthyleinheit lokalisiert, genau wie 89 % des LUMOs. Diese Ergebnisse bestätigen erneut, dass bei der UV-Emission kein signifikanter Elektronentransfer zwischen der Naphthyleinheit und dem Carborancluster stattfindet, diese Emission wird im Folgenden als LE-Übergang bezeichnet. Das berechnete Emissionsmaximum liegt bei 356 nm und stimmt damit relativ gut mit den gemessenen Emissionsmaxima im Bereich von 340 nm überein.

Bei Konformation 2 ist das HOMO ebenfalls auf der Naphthyleinheit lokalisiert (92 %). Im Gegensatz zu Konformation 1, liegen jedoch große Teile des LUMOs auf dem Carboran-Ikosaeder. Das C-Atom des Carborans hat dabei einen Anteil von 39 %, während die BH-Bindungen des Ikosaeders einen Anteil von 46 % ausmachen (Tabelle 6.14). Diese Orbitalverteilungen zeigen, dass während der Emission ein signifikanter Ladungstransfer stattfindet. Entsprechend dieser Änderung in der Elektronenverteilung wird diese Emission als Charge-Transfer-Emission (CT) bezeichnet. Die erhöhte Elektronendichte auf dem Carboran im angeregten Zustand führt zu einer Verlängerung der C-C-Bindung, wie in den Berechnungen der optimierten Geometrie des angeregten Zustands deutlich wird. Das berechnete Emissionsmaximum liegt mit 540 nm im Bereich der gemessenen langwelligen Emissionsbande. Für Verbindung **34** sind bei der langwelligen Emission

68 % des LUMOs auf dem Carboran-Cluster lokalisiert, die berechnete Emissionswellenlänge beträgt 499 nm (Tabelle 6.14).

Tabelle 6.14: Orbitalanteile, C-C-Bindungslängen, berechnete Emissionsmaxima und Dipolmomente für Konformation 1 und 2.^[173]

	Orbitalverteilungen Naphthyl:C ^a :BH ^a [%]	Länge C-C Bindung [Å]	$\lambda_{(em, ber.)}$ [nm]	$\mu_{g,ber.}$ [cm ⁻¹]	$\mu_{e,ber.}$ [%]
Konf 1 (33)	HOMO: 95:0:5 LUMO: 89:3:8	1,677	356	5,23	7,2 $\Delta\mu = 1,97$
Konf 2 (33)	HOMO: 92:1:6 LUMO: 15:39:46	2,394	540	5,66	13,9 $\Delta\mu = 8,24$
Konf 2 (34)	HOMO: 94:1:5 LUMO: 32:33:35	2,462	499		

^a: Das C steht für die C-C-Bindung im Carboran und BH für die verschiedenen BH-Einheiten des Carboranikosaeders.

Übergangsdipolmoment

Die polaritätsabhängigen Emissionsmaxima von **33** (Abbildung 6.62) können genutzt werden, um mit Hilfe der Stokes-Verschiebungen (Tabelle 6.13) die Änderung des Dipolmoments bei der elektronischen Anregung entsprechend der Lippert-Mataga-Gleichung zu ermitteln. Hierbei werden die UV-Emission und die langwellige Emission getrennt betrachtet. Der Onsager-Radius, der aus den Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse errechnet wurde, beträgt 3,77 Å. Die Stokes-Verschiebungen in Toluol werden bei der linearen Anpassung nicht berücksichtigt, da es hier Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen von Fluorophor und Lösungsmittel gibt. Weiterhin zeigen die Stokes-Verschiebungen der langwelligen Emission in Ethanol und Isopropanol eine Abweichung vom allgemeinen Trend. Vermutlich ist dieses auf eine spezifische Lösungsmittelinteraktion zwischen diesen protischen Lösungsmitteln und dem Fluorophor zurückzuführen. Daher werden diese Werte in der Anpassung ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Auftragungen der Stokes-Verschiebung gegen die Orientierungspolarisationen und die entsprechenden linearen Fits sind in Abbildung 6.66 gezeigt.

Die aus den Steigungen und dem Onsager-Radius bestimmten Änderungen der Dipolmomente betragen 2,94 D für die UV-Emission und 9,01 D für die langwellige Emission und stimmen gut mit den berechneten Werten von 1,97 D und 8,24 D überein. Auch hier zeigen sich die großen Unterschiede in der Art der Übergänge, die zu den beiden

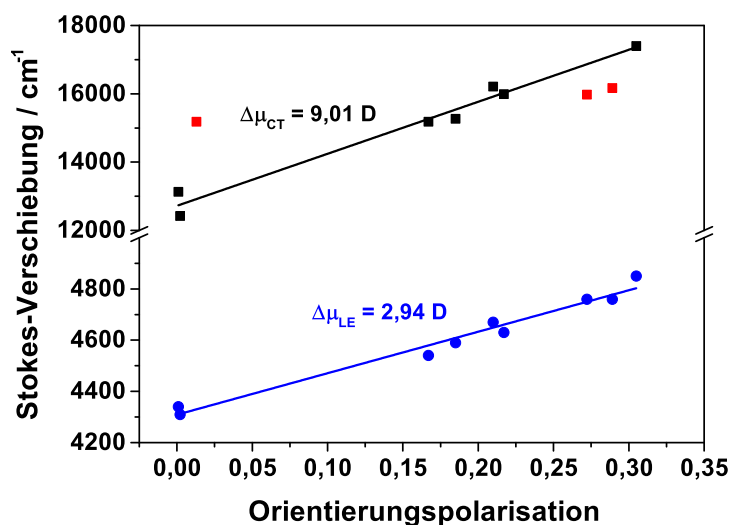


Abbildung 6.66: Auftragung der Stokes-Verschiebungen des LE- und des CT-Übergangs von **33** gegen die Orientierungspolarisation entsprechend der Lippert-Mataga-Gleichung.

Emissionen führen. Die Änderung des Dipolmoments ist gering für die UV-Emission, da das *ortho*-Carboran hier nur eine geringe Beteiligung am LUMO hat.

Die Änderung des Dipolmoments für die langwellige Bande von 9,01 D spiegelt den signifikanten Ladungstransfer bei der Emission wider. Durch die bessere Stabilisierung des angeregten Zustandes in den polaren Lösungsmitteln ist die Verschiebung der Emissionsmaxima deutlich stärker ausgeprägt als bei der UV-Emission.

Festkörperfluoreszenz von **33** und **34**

Dünne Schichten von **33** und **34** zeigen ebenfalls eine Emission (Tabelle 6.13). Die zugehörigen Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu den Absorptionsmaxima in Lösung geringfügig zu größeren Wellenlängen verschoben (**33**: $\Delta\lambda = 5$ nm, **34**: $\Delta\lambda = 16$ nm). Diese Rotverschiebung ist auf die veränderte Fluorophorumgebung im Festkörper im Vergleich zur Lösung zurückzuführen. Die Fluorophore befinden sich hier in viel größerer räumlicher Nähe zueinander als in einer verdünnten Lösung. Somit sind spezifische Fluorophor-Fluorophor-Wechselwirkungen möglich, welche auch die Absorptionseigenschaften beeinflussen. Mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse von **33**^[173] kann gezeigt werden, dass im Fall dieser Verbindungen die BH-Gruppen des Ikosaeders Wechselwirkungen mit dem aromatischen Naphthylsystem eines benachbarten Fluorophors eingehen.

Beide Festkörperschichten zeigen im Gegensatz zu den Lösungen lediglich eine Emissionsbande mit Maxima von 489 nm (**33**) und 516 nm (**34**), die den *Charge-Transfer*-Übergängen in den beiden Verbindungen zugeordnet werden können. Im festen Zustand scheint die hierfür benötigte Geometrie im angeregten Zustand somit gegenüber der Geometrie für die LE-Emission deutlich bevorzugt zu sein. Die Emissionsmaxima der dünnen Schichten sind im Vergleich zu der Emission in Cyclohexan leicht bathochrom verschoben, treten aber bei kleineren Wellenlängen auf als in den Lösungsmitteln höherer Polarität. Fotos der Emissionen der dünnen Schichten von **33** und **34** sind in Abbildung 6.67 abgebildet.

Besonders beachtenswert sind die Quantenausbeuten der dünnen Schichten. Diese sind teilweise um mehr als eine Größenordnung höher als die Quantenausbeuten in Lösung. Diese Beobachtung kann dadurch begründet werden, dass im Festkörper der Anteil der strahlungslosen Desaktivierung deutlich geringer ist.

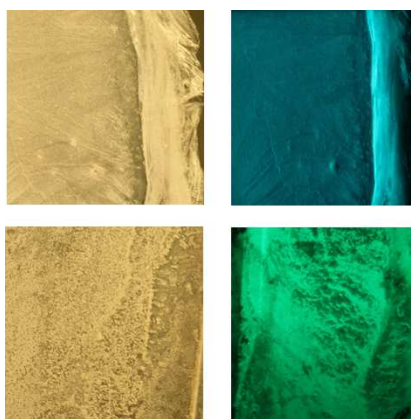


Abbildung 6.67: Fotos der Schichten von **33** (oben) und **34** (unten) bei Tageslicht (links) und UV-Bestrahlung (rechts).

Fluoreszenzlebenszeiten von Verbindung **33**

Für ein genaueres Verständnis der Fluoreszenzeigenschaften von **33** werden die Fluoreszenzlebenszeiten beider angeregter Zustände in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ermittelt. Hierbei werden Cyclohexan, Toluol, Chloroform, THF, Dichlormethan und Acetonitril als Lösungsmittel ausgewählt. Auch die Fluoreszenzlebenszeit der Schichtemission wird bestimmt. Die Lebenszeiten werden bei den Wellenlängen der Emissionsmaxima in den jeweiligen Lösungsmitteln bestimmt. In Tabelle 6.15 und Tabelle 6.16 sind die Lebenszeiten für die UV- und die sichtbaren Emissionen angegeben.

In allen Lösungsmitteln wird für die sichtbare Emissionsbande jeweils eine größere Fluoreszenzlebenszeit als für die UV-Bande bestimmt. Hier ist in Cyclohexan ein anderes

Verhalten zu beobachten, als in den Lösungsmitteln, bei denen ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität nachgewiesen wird.

In Cyclohexan ist für beide Emissionsbanden ein biexponentielles Abklingen der Intensität zu beobachten und die aus den Werten berechneten gemittelten Lebenszeiten (Gleichung 2.12) sind zwei bis drei mal größer als in den anderen Lösungsmitteln. Im unpolaren Cyclohexan scheint die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel deutlich anders zu sein als in einem Lösungsmittel höherer Polarität. Es ist jedoch anzumerken, dass gerade die Werte der langwelligen Emission aufgrund der sehr geringen Fluoreszenzintensität von **33** in diesem Lösungsmittel nicht sehr zuverlässig sind. Daher wurde hier auf eine weitere Auswertung dieser Daten verzichtet.

Aus den gemessenen Lebenszeiten und den Quantenausbeuten ϕ in Tabelle 6.13 kann die natürliche Lebenszeit τ_0 (Gleichung 2.8) berechnet werden. Diese entspricht der Lebenszeit des Fluorophors, die gemessen würde, wenn es keine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands gäbe. Weiterhin werden die Ratenkonstanten für die Fluoreszenz (k_r) und für die Summe der strahlungslosen Desaktivierungsprozesse (k_{nr}) bestimmt. Die Fluoreszenzratenkonstante entspricht dem Kehrwert der natürlichen Lebenszeit, während k_{nr} entsprechend der folgenden Gleichung berechnet werden kann:

$$k_{nr} = \frac{k_r}{\phi} - k_r \quad (6.12)$$

Tabelle 6.15: Gemessene und natürliche Lebenszeit, sowie die Ratenkonstanten der strahlenden und strahlungslosen Desaktivierung für die UV-Emission von **33**.

solvent	τ_{UV} [ns]	τ_0 [ns]	$k_r \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	$k_{nr} \cdot 10^6$ [s ⁻¹]
CyH	0,94 / 0,22			
	0,73 ^a	730	1,4	1368,5
Tol	0,15	77	13,1	6522,9
CHCl ₃	0,20	100	10,0	4990,0
THF	0,17	85	11,8	5870,6
CH ₂ Cl ₂	0,16	80	12,5	6237,5
CH ₃ CN	0,12	60	16,7	8316,7

^a: gemittelte Lebenszeit nach Gleichung 2.12.

Tabelle 6.16: Gemessene und natürliche Lebenszeit, sowie die Ratenkonstanten der strahlenden und strahlungslosen Desaktivierung für die langwellige Emission von **33**.

solvent	τ_{CT} [ns]	τ_0 [ns]	$k_r \cdot 10^{-6}$ [s ⁻¹]	$k_{nr} \cdot 10^{-6}$ [s ⁻¹]
CyH	1,51 / 0,41 1,23 ^a	b	b	b
Tol	0,72	42	23,6	1365,3
CHCl ₃	0,61	47	21,3	1618,0
THF	0,68	43	23,5	1447,1
CH ₂ Cl ₂	0,59	39	25,4	1669,5
CH ₃ CN	0,46	46	21,7	2152,2
Schicht	1,76	11	90,9	477,3

^a: gemittelte Lebenszeit nach Gleichung 2.12.^b: Da ϕ sehr klein und stark fehlerbehaftet ist, werden diese Werte nicht berechnet.

Die Berechnungen zeigen, dass die Ratenkonstanten der strahlungslosen Desaktivierung für die LE- und die CT-Emission ein bis zwei Größenordnungen höher sind, als die Fluoreszenzratenkonstanten. Außerdem sind die Fluoreszenzratenkonstanten der Charge-Transfer-Emission in den verschiedenen Lösungsmitteln in etwa doppelt so groß wie die Ratenkonstanten der LE-Emission. Für die Schicht von **33** wird eine deutlich geringere Ratenkonstante der strahlungslosen Desaktivierung erhalten als in Lösung, die Fluoreszenzratenkonstante ist etwa vier mal so groß wie die Werte in Lösung.

Fluoreszenz von **33** bei geringen Temperaturen

Für eine Quantifizierung des Einflusses der Solvenzrelaxation auf die Emissionsspektren des Fluorophors **33** bei Raumtemperatur, wird die Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften bei einer Abkühlung auf 77 K exemplarisch in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan untersucht. Hierzu werden die Proben mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf 77 K abgekühlt und während des Abkühlprozesses Emissionsspektren aufgenommen. Die Lösungsmittel werden durch das Abkühlen zunächst viskoser und frieren anschließend ein, wobei sich die Lösungsmittel-Fluorophor-Wechselwirkungen deutlich verändern. Bei 77 K kann keine Solvenzrelaxation stattfinden.

In Abbildung 6.68 ist ein Vergleich der Emissionsspektren von **33** in den drei Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und bei 77 K gezeigt, die Emissionsmaxima und Intensitätsverhältnisse der beiden Banden sind in Tabelle 6.17 aufgelistet.

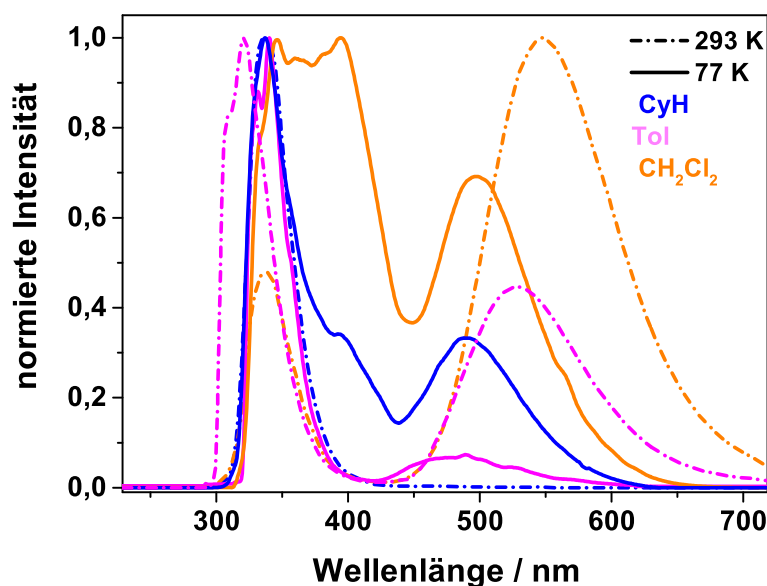


Abbildung 6.68: Vergleich der Emissionsspektren von **33** bei Raumtemperatur und bei 77 K.

Tabelle 6.17: Emissionsmaxima von **33** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan bei Raumtemperatur und 77 K.

solvent	$\lambda_{em,RT}$ [nm]	$\lambda_{em,77 K}$ [nm]	$(I_{UV}/I_{VIS})_{RT}$	$(I_{UV}/I_{VIS})_{77 K}$
CyH	337 / 469	337 / 393 / 489	113	1,62
Tol	322 / 528	330 / 481	0,8	4,70
CH ₂ Cl ₂	339 / 547	334 / 395 / 497	0,2	1,36

Bei Raumtemperatur werden, wie bereits beschrieben, für Verbindung **33** in allen Lösungsmitteln jeweils zwei Emissionsbanden beobachtet: eine UV-Emission durch einen lokalen Übergang im Naphthylrest und die langwellige CT-Emission, bei der Ladungsdichte vom Naphthylrest auf das *ortho*-Carboran übertragen wird. Bei 77 K werden weiterhin die beiden Emissionsbanden beobachtet, deren Intensitätsverhältnis sich jedoch mit der Temperatur ändert (Tabelle 6.17).

In Cyclohexan und Dichlormethan wird außerdem eine weitere Emissionsbande beobachtet, die mit einem Emissionsmaximum bei 393 nm bzw. 395 nm zwischen der LE- und der CT-Emission liegt. Diese Emissionsbande kann einer Excimer-Bildung von zwei Naphthyleinheiten zugeordnet werden. Bereits in den 1960er Jahren konnte nachgewiesen werden, dass Naphthalin bei tiefen Temperaturen eine Excimerfluoreszenz mit einem

Emissionsmaximum zwischen 390 und 400 nm aufweist.^[174, 175] In Dichlormethan ist die Emissionsintensität der Bande höher, als die Intensität der UV-Bande, die nur noch als Schulter in den Tieftemperaturspektren zu erkennen ist. Im unpolaren Cyclohexan überwiegt dagegen die Fluoreszenzintensität der UV-Emission und die Excimerbande ist nur als Schulter zu erkennen. Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Toluol und dem Naphthylrest des Fluorophors führen vermutlich dazu, dass hier keine Wechselwirkungen zwischen zwei Naphthyleinheiten entstehen und somit keine Excimerfluoreszenz zu beobachten ist.

Die Lage der UV-Emission (lokaler Übergang) ändert sich bei der Absenkung der Temperatur in Cyclohexan und Dichlormethan nicht signifikant. Während das Emissionsmaximum in Cyclohexan auch nach dem Abkühlen bei 337 nm liegt, verschiebt sich das Maximum in Dichlormethan von 339 nm zu 334 nm. In Toluol verschiebt sich die Bande interessanterweise auf die gleiche Position wie in den anderen Lösungsmitteln. Die Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen vom Fluorophor und Toluol, die bei Raumtemperatur beobachtet wird, hat bei tiefen Temperaturen keinen Einfluss mehr auf die Emission des lokalen Übergangs.

Im Gegensatz dazu wird für die CT-Emissionsbande in allen Lösungsmitteln eine deutliche Verschiebung des Emissionsmaximums mit sinkender Temperatur beobachtet. In Cyclohexan nimmt die Intensität dieser Bande zu, das Maximum verschiebt sich von 469 nm um 20 nm zu größeren Wellenlängen ($\lambda_{max,77\text{ K}} = 489\text{ nm}$). In Toluol und Dichlormethan kann eine erhebliche Blauverschiebung der Emissionsbande beim Abkühlen festgestellt werden ($\lambda_{max,Tol,77\text{ K}} = 481\text{ nm}$; $\lambda_{max,CH_2Cl_2,77\text{ K}} = 497\text{ nm}$). Die Lösungs-mittelabhängigkeit der CT-Bande ist demnach bei 77 K viel geringer als bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung kann mit der ausgeprägten Solvenzrelaxation und der damit verbundenen Stabilisierung des angeregten Zustandes in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur begründet werden: Bei 77 K liegen die Lösungsmittel gefroren vor ($T_{m,Tol} = 178\text{ K}$, $T_{m,CH_2Cl_2} = 176\text{ K}$). Somit können sich die Lösungsmittelmoleküle nach der Anregung des Fluorophors nicht neu orientieren und die Solvenzrelaxation kann nicht erfolgen. Daher werden zwischen den CT-Emissionsmaxima bei tiefen Temperaturen auch lediglich Unterschiede von maximal 16 nm beobachtet, während die Differenz zwischen den Maxima in Cyclohexan und Dichlormethan bei Raumtemperatur 78 nm beträgt.

Weiterhin kann eine deutliche Veränderung des Intensitätsverhältnisses zwischen den UV- und sichtbaren Banden nach dem Einfrieren der Lösungen beobachtet werden. In Cyclohexan nimmt die relative Intensität der CT-Emission beim Abkühlen deutlich zu, in den polaren Lösungsmitteln nimmt sie ab. Dieses kann damit erklärt werden, dass der polare angeregte Zustand der CT-Emission bei Raumtemperatur in unpolaren Lö-

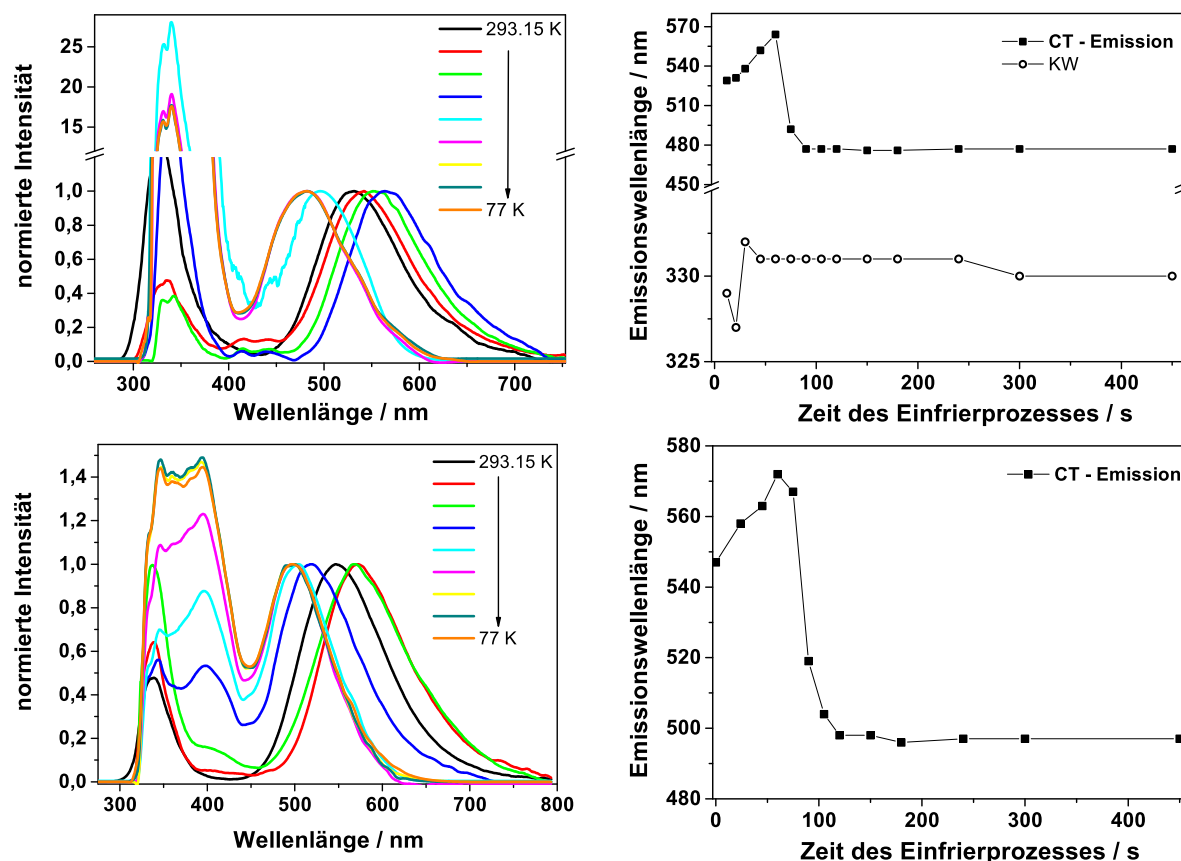


Abbildung 6.69: Veränderung der Emissionsspektren von **33** beim Abkühlen in Toluol (oben) und Dichlormethan (unten).

sungsmitteln schlecht stabilisiert wird, so dass hier kaum CT-Emission zu beobachten ist. In den polaren Lösungsmitteln wird ein gegenteiliges Verhalten beobachtet. Während der angeregte Zustand der CT-Emission bei Raumtemperatur sehr gut stabilisiert wird, führt das Wegfallen der Solvenzrelaxation bei 77 K dazu, dass die Stabilisierung weniger gut ist und die Intensität der Bande sinkt.

In Toluol und Dichlormethan wird die Veränderung der Emissionsmaxima beim Abkühlen der Proben detaillierter untersucht, wie in Abbildung 6.69 gezeigt. In der Auftragung der Maxima beim Abkühlen wird erneut deutlich, dass sich das Maximum der LE-Emission nur minimal verändert. Für die CT-Emission ist dagegen zunächst ein Anstieg des Emissionsmaximums mit sinkender Temperatur zu beobachten, anschließend eine deutliche hypsochrome Verschiebung. Die anfängliche Verschiebung der Emission zu größeren Wellenlängen kann damit erklärt werden, dass die Lösungsmittel beim Abkühlen viskoser werden. Nach der Anregung des Fluorophors orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle neu, es findet jedoch weniger thermische Bewegung der Moleküle statt, die diese Ausrichtung stören. Die Stabilisierung des angeregten Zustandes ist somit effektiver als bei Raumtemperatur und die Emission ist weiter zu größeren

Wellenlängen verschoben. Gefriert das Lösungsmittel jedoch, so kann keine Stabilisierung über das Lösungsmittel mehr erfolgen und die Emission verschiebt sich sprunghaft zu kleineren Wellenlängen. Der Zeitpunkt des Gefrierens ist in den Spektren deutlich an der plötzlich auftretenden hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge zu erkennen. Eine weitere Abkühlung hat nur noch einen geringen Einfluss auf die Position des Maximums.

Auch das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionsbanden verschiebt sich beim Abkühlen nicht kontinuierlich. Bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes der Lösungsmittel steigt die relative Intensität der Charge-Transfer-Bande, im Bereich der Gefrierpunkte ist ein sprunghafter Anstieg der relativen Intensität der UV-Bande zu beobachten. Im Gegensatz zu der Lage der Banden, verändert sich das Intensitätsverhältnis auch nach dem Gefrieren der Lösungsmittel weiter.

In Dichlormethan kann das Auftreten der Excimerbande gut verfolgt werden. Während diese bei Raumtemperatur nicht auftritt, ist sie im Verlauf des Abkühlens zunächst als Schulter in der LE-Emissionsbande, dann als zweite Emissionsbande neben der LE-Emission und abschließend als dominierende Bande im blauen Spektralbereich zu erkennen, so dass eine genaue Bestimmung des Emissionsmaximums für die UV-Bande nicht mehr möglich ist. Auch in den Toluol-Spektren ist eine zusätzliche Signalintensität bei etwa 420 nm zu beobachten. Allerdings ist die Bande hier sehr viel geringer ausgeprägt als im Fall von Dichlormethan.

Die Tieftemperaturmessungen für das Carboran **33** belegen den großen Einfluss der polaren Lösungsmittel auf die Charge-Transfer-Emission dieser Verbindung bei Raumtemperatur. Durch das Gefrieren der Lösungsmittel beim Abkühlen der Proben kann die Solvenzrelaxation nicht länger auftreten und die Rotverschiebung durch die Solvenzrelaxation tritt nicht länger auf. Außerdem können die Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Toluol und dem Fluorophor bei Raumtemperatur verdeutlicht werden, da auch die hieraus resultierende Verschiebung der UV-Emission bei tiefen Temperaturen nicht länger beobachtet wird. Zudem tritt weniger strahlungslose Desaktivierung auf, daher ist die Intensität von schwachen Emissionsbanden bei 77 K oft höher und sie können besser untersucht werden. Es kann allerdings bei tiefen Temperaturen auch zu Wechselwirkungen kommen, die bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden (Excimerfluoreszenz).

6.3.4 Zusammenfassung

Unsubstituierte Carborane (**29a - c**) weisen Absorptions- und Emissionsbanden im UV-Bereich auf, wobei sowohl die Extinktionskoeffizienten als auch die Fluoreszenzquantenausbeuten extrem gering sind. Bei der Kombination des *ortho*-Carborans mit Phenyl- und/ oder Pyridylresten (**30 - 32**) werden Absorptionsübergänge innerhalb der aromatischen Substituenten beobachtet, deren Extinktionskoeffizienten signifikant höher sind als die der Verbindungen **29a - c**. Bei den Emissionen der phenylsubstituierten Carborane **30** und **31** handelt es sich ebenfalls um lokale Übergänge innerhalb der aromatischen Systeme. Die pyridylsubstituierte Verbindung **32** zeigt eine lösungsmittelabhängige Emissionsbande im sichtbaren Spektralbereich, die auf eine Interaktion des *ortho*-Carborans mit den aromatischen Resten hinweist.

Die spektroskopische Charakterisierung der Naphthylcarborane **33** und **34** liefert die Erklärung für die Emissionsbande im sichtbaren Spektralbereich. Während in den Absorptionsspektren eine Bande detektiert wird, die der Absorptionsbande von reinem Naphthalin sehr ähnlich ist, wird für beide Carborane eine duale Emission beobachtet, wobei die Quantenausbeuten beider Banden sehr gering sind ($\phi = 0,01 - 2 \%$).

Zum Einen wird eine UV-Emission beobachtet, die keine signifikante Lösungsmitteabhängigkeit aufweist. Bei **33** zeigt das kleine Übergangsdipolmoment von 2,94 D, wie auch der Vergleich mit dem Emissionsspektrum des reinen Naphthalins, dass diese Emission einem lokalen Übergang in den Naphthylresten zugeordnet werden kann.

Zum Anderen wird, wie bei Verbindung **32**, eine sichtbare Emissionsbande beobachtet, deren Emissionsmaximum stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Für diese Emissionsbande werden extrem große Stokes-Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu} = 12420 - 17400 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Fluoreszenzlebenszeitmessungen und Emissionsmessungen bei 77 K zeigen, dass die Lösungsmitteabhängigkeit auf eine starke Solvenzrelaxation zurückzuführen ist. Diese Beobachtung weisen darauf hin, dass der Fluorophor im angeregten Zustand ein großes Dipolmoment besitzt, was durch das große Übergangsdipolmoment von **33** von 9,01 D bestätigt wird. Quantenmechanische Rechnungen belegen, dass bei der Anregung Ladungsdichte vom Naphthylrest auf das *ortho*-Carboran übertragen wird, die höhere Ladungsdichte führt zu einer Verlängerung der C-C-Bindung des Carborans. Die geometrischen Änderungen im *ortho*-Carboran erklären die großen Stokes-Verschiebungen, die für diese Charge-Transfer-Emission beobachtet werden.

6.4 Benzodiazaborolyl-*ortho*-Carborane als Donor-Akzeptor-Farbstoffe

In diesem Abschnitt werden die Messungen an Farbstoffen beschrieben, in denen die Benzodiazaborolyleinheit und das *ortho*-Carboran kombiniert werden. Aufgrund der Donoreigenschaften von Benzodiazaborolen und der Akzeptoreigenschaften der *ortho*-Carborane ist zu erwarten, dass bei einer optischen Anregung der Fluorophore Elektronendichte vom Benzodiazaborol auf das Carboran übertragen wird. Die hohen Quantenausbeuten von benzodiazaborolylbasierten Fluorophoren in Kombination mit den großen Stokes-Verschiebungen der Emission von donorsubstituierten *ortho*-Carboranen lässt für die im Folgenden vorgestellten Farbstoffe intensive Emissionen im sichtbaren Spektralbereich erwarten. Die Strukturformeln der entsprechenden Verbindungen sind in Abbildung 6.70 gezeigt.

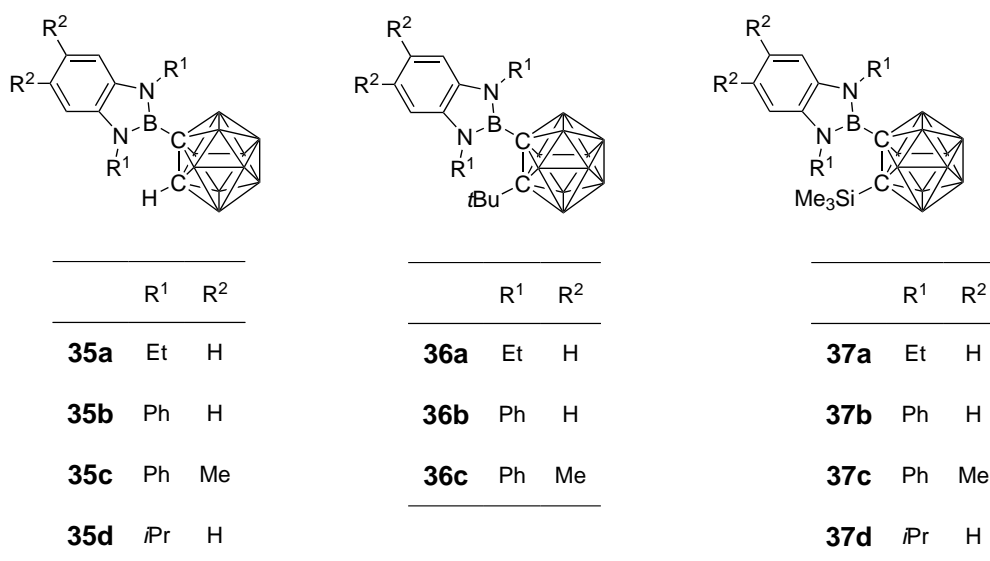


Abbildung 6.70: Strukturformeln der benzodiazaborolylsubstituierten Carborane **35a - d**, **36a - c** und **37a - d**.

In den Fluorophoren werden sowohl die Reste an der Benzodiazaborolyleinheit als auch am Kohlenstoffatom des Carborans variiert. Die Reste am Benzodiazaborol besitzen unterschiedliche induktive und mesomere Einflüsse auf die Elektronendichte des Benzodiazaborolylgrundkörpers. Während die Ethyl-(Et), Methyl-(Me) und *iso*-Propylreste (*i*Pr) induktiv Elektronendichte auf das Benzodiazaborol schieben können (+I-Effekt), besitzt der Phenylrest (Ph) einen +M- und einen -I-Effekt. Somit ist durch diesen Substituenten sowohl eine Erhöhung als auch ein Absenken der Elektronendichte im

Benzodiazaborol möglich. Die Reste am *ortho*-Carboran unterscheiden sich vor allem durch ihren sterischen Anspruch, dieser ist für das Wasserstoffatom in der Verbindungsgruppe **35** sehr klein, und für den *tert*-Butyl-(tBu) und den Trimethylsilylrest (SiMe₃) groß.

Für die neun Farbstoffe werden Absorptions- und Anregungs-Emissionsspektren gemessen, zusätzlich werden für die Verbindungsgruppen **36** und **37** die Fluoreszenzlebenszeit und die Veränderung der Emissionseigenschaften bei 77 K ermittelt.⁷ Aufgrund der Vielzahl der Verbindungen werden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungsgruppen **35**, **36** und **37** in einzelnen Unterkapiteln diskutiert.

6.4.1 Spektroskopische Eigenschaften von 35a - d

Die Verbindungsgruppe **35** umfasst vier Verbindungen, bei denen im Vergleich zu Verbindung **33** die Naphthyleinheit durch eine Benzodiazaborolyeinheit ersetzt ist. In den vier Verbindungen werden die Substituenten an den Stickstoffatomen und die Reste am anellierten Benzolring des Benzodiazaborols variiert (Abbildung 6.71). Der Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **35a** - **d** soll zeigen, welchen Einfluss die Variation der Substituenten auf die Donorstärke des Benzodiazaborol hat und wie sich eine veränderte Donorstärke auf die Emissionseigenschaften der Donor-Akzeptor-Farbstoffe auswirkt. Die Ergebnisse der spektroskopischen Analyse von **35a** - **d** sind in Tabelle 6.18 aufgelistet.

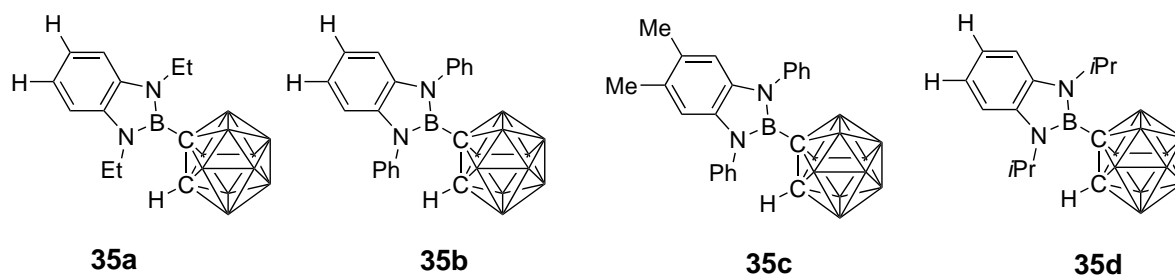


Abbildung 6.71: Strukturformeln der Benzodiazaborolylcarborane **35a** - **d**.

⁷Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **35a**, **36a** und **37a** waren bereits zu Beginn dieser Arbeit bekannt.^[126]

Tabelle 6.18: Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungsklasse **35**.

Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]	
35a	CyH	288 / 294	310 / 596	2590 / 15670	<1
	Tol	289 / 295	312 / 678	3640 / 17870	<1
	CHCl ₃	288 / 294	314 / 692	2620 / 18430	<1
	THF	287 / 294	316 / 720	2610 / 19260	<1
	CH ₂ Cl ₂	287 / 295	317 / 720	2580 / 19030	<1
	Schicht	270	561	16060	51
35b	CyH	283 / 289	302 / 346	1850 / 6600	1
	Tol	284 / 290	– ^a	– ^a	– ^a
	CHCl ₃	284 / 290	– ^a	– ^a	– ^a
	THF	– ^b	– ^b	– ^b	– ^a
	CH ₂ Cl ₂	284 / 290	417	11170	<1
	Schicht	286 / 292	– ^c	– ^c	– ^c
35c	CyH	288 / 293 / 299	314	1840	<1
	Tol	289 / 294 / 300	317	2060	<1
	CHCl ₃	294 / 299	317	2420	<1
	THF	289 / 293 / 299	329 / 372	2210 / 5850	<1
	CH ₂ Cl ₂	294 / 299	317	2010	<1
	Schicht	292 / 300	– ^c	– ^c	– ^c
35d	CyH	288 / 295	616	18560	<1
	Tol	288 / 295	678	19590	<1
	CHCl ₃	288 / 295	711	20390	<1
	THF	288 / 295	728	20760	<1
	CH ₂ Cl ₂	288 / 295	744	21030	<1
	Schicht	284 / 298	654	17270	5

^a: Die Signalintensität in den Emissionsspektren ist zu gering für eine Messung des Emissionsspektrums.

^b: Aufgrund einer Zerfallsreaktion von **35b** in THF können keine spektroskopischen Daten ermittelt werden.

^c: Es wird keine Festkörperfluoreszenz beobachtet.

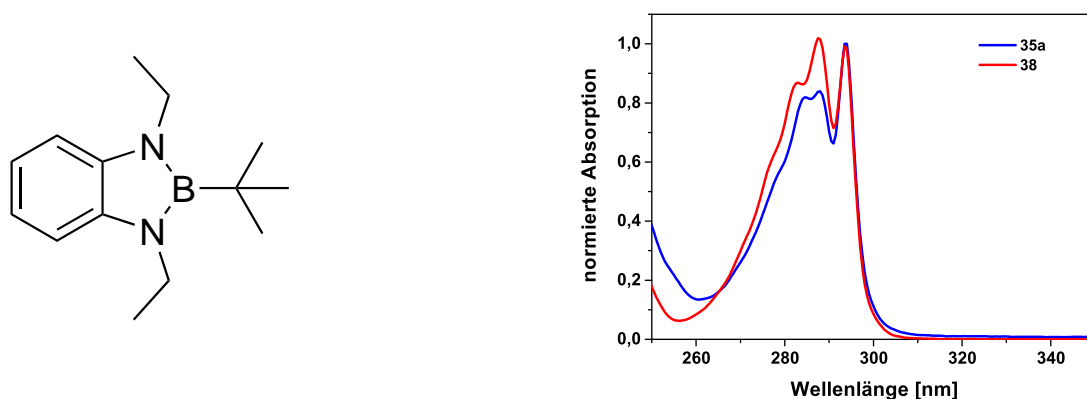


Abbildung 6.72: Strukturformel von Verbindung **38** (links) und Vergleich der Absorptionsspektren von **35a** und **38** in Cyclohexan.

Absorption

Ein Vergleich des Absorptionsspektrums von **35a** in Cyclohexan mit dem des Benzodiazaborolgrundkörpers **38** (Abbildung 6.72) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Form und spektralen Lage der Absorptionsbanden. Die einzelnen Vibrationsbanden treten bei denselben Wellenlängen auf. Die gute Übereinstimmung der Spektrenform ist ein Beleg dafür, dass die Absorption der Verbindung **35a** auf Übergänge innerhalb der Benzodiazaborolyeinheit zurückzuführen sind. Es kann keine signifikante Beteiligung der Carboraneinheit festgestellt werden; Verbindung **35a** verhält sich demnach in der Absorption analog zum Naphthyl-*ortho*-carboran **33**, bei dem ebenfalls keine signifikante Beteiligung der Carboraneinheit festgestellt wurde.

Die Verbindungen **35b - d** weisen ebenfalls in allen Lösungsmitteln eine Absorptionsbande mit vergleichbaren Vibrationsstrukturen auf. Somit kann auch für diese Verbindungen von Übergängen innerhalb der Benzodiazaborolyeinheit ausgegangen werden. Die spektrale Position der Absorptionsbanden ist unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die absoluten Absorptionsmaxima liegen im Bereich zwischen 289 nm und 300 nm. Die Absorptionsbanden der vier Fluorophore sind in ihrer Form nahezu identisch, sie unterscheiden sich lediglich in ihrer spektralen Position.

In Abbildung 6.73 sind die Absorptionsspektren der Carborane **35a - d** in Cyclohexan dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Substituenten am Benzodiazaborol einen Einfluss auf die spektrale Lage der Absorptionsmaxima haben. Die Position der Absorptionsmaxima von **35a** und **35d** sind nahezu identisch, in beiden Fällen sind an die Stickstoffatome des Benzodiazaborols Alkylsubstituenten gebunden, die über positive induktive Effekte die Elektronendichte des Benzodiazaborols erhöhen.

Werden die Ethylreste in **35a** durch Phenylreste substituiert (**35b**), so wird in allen Lö-

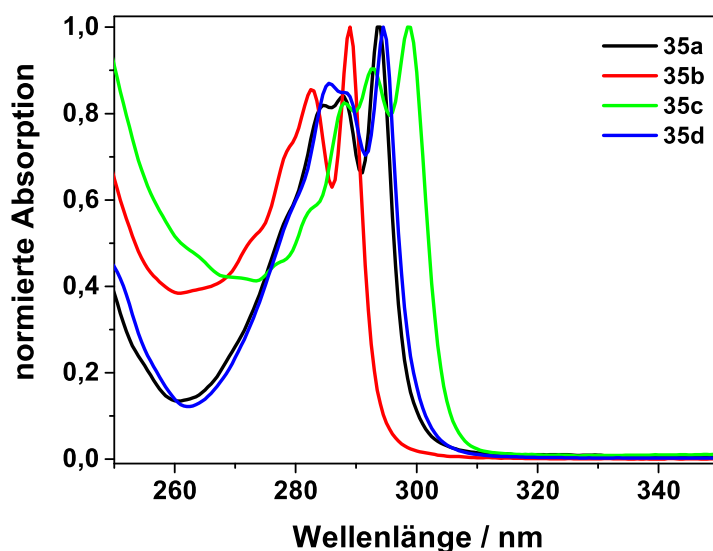


Abbildung 6.73: Absorptionsspektren der BenzodiazaborolyIcarborane **35a** - **d** in Cyclohexan.

sungsmitteln eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 4 - 5 nm beobachtet. Phenylsubstituenten besitzen einen +M- und einen -I-Effekt und können daher theoretisch Elektronendichte auf das BenzodiazaborolyIsystem schieben (+M-Effekt) oder auch Elektronendichte abziehen (-I-Effekt). Die Röntgenstrukturanalyse von **35b** ergibt Interplanarwinkel zwischen den Phenylsubstituenten und dem Benzodiazaborolgrundkörper von 77,2° und 89°. [7] Es kann davon ausgegangen werden, dass auch in Lösung keine coplanare Anordnung der beiden Einheiten vorliegt, diese wäre jedoch die Voraussetzung dafür, dass der mesomere Effekt zum tragen kommt. Somit kann die Blauverschiebung der Absorptionsmaxima von **35b** im Vergleich zu denen der Verbindung **35a** auf den -I-Effekt zurückgeführt werden, durch den Elektronendichte aus dem Benzodiazaborolgrundkörper abgezogen wird.

Phenylreste an den Stickstoffen und Methylreste am anellierten Phenylring des Benzodiazaborols (**35c**) führen dagegen zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 5 nm, verglichen zu der Absorption der ethylsubstituierten Verbindung **35a**. Die Methylreste am anellierten Phenylring des Benzodiazaborols erhöhen die Elektronendichte über ihren positiven induktiven Effekt. Der Einfluss der Methylreste ist so groß, dass die Absorption trotz der Phenylringe an den Stickstoffatomen rotverschoben zu der Absorption von **35a** auftritt.

In den Absorptionsmaxima der verschiedenen mikrokristallinen Schichten der Fluoro-

phore **35a - d** ist der oben beschriebene Trend ebenfalls erkennbar. Die Absorptionsmaxima unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Fluorophore in Lösung. Eine Ausnahme bildet die Absorption der Schicht von **35a**. Hier liegt das Absorptionsmaximum bei 270 nm und ist somit, im Vergleich zu den Absorptionen in Lösung, um etwa 25 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. Für dieses Benzodiazaborolylcarboran kann über Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden, dass im Kristall intermolekulare π -Wechselwirkungen zwischen dem Carboran-CH-Proton und dem Phenylring der Benzodiazaborolyleinheit eines benachbarten Fluorophors auftreten.^[4] Diese intermolekularen Wechselwirkungen sind wahrscheinlich der Grund für die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums.

Emission

Der Vergleich der Emissionsmaxima in Tabelle 6.18 zeigt, dass für die Verbindungen **35b** und **35c** Emissionen im UV-Bereich (310 - 400 nm) beobachtet werden, während im Fall von **35d** langwellige Emissionsbanden ($\lambda_{max} = 616 - 744$ nm) auftreten, deren Emissionsmaxima von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Für **35a** wird in Lösung eine duale Fluoreszenz beobachtet, mit einem Emissionsmaximum im Bereich von 315 nm und einer weiteren Bande im roten Spektralbereich, deren Maximum eine ausgeprägte Solvatochromie zeigt ($\lambda_{max,CyH} = 596$ nm; $\lambda_{max,CH_2Cl_2} = 720$ nm). Da für das Benzodiazaborolylcarboran **35a** die UV-Bande und die sichtbare Emission detektiert werden, soll anhand dieser Verbindung erläutert werden, auf welche Übergänge die beiden Emissionen zurückzuführen sind.

In Abbildung 6.74 sind die Emissionsspektren von **35a** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan gezeigt. In diesen Spektren ist zu erkennen, dass die UV-Emission keine signifikante Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels aufweist, während sich das Maximum der sichtbaren Emissionsbande sehr deutlich verschiebt. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass es für die Verbindung zwei verschiedene angeregte Zustände gibt, von denen ein Zustand ein kleines und der andere Zustand ein großes Dipolmoment aufweist. Für die sichtbare Emission werden in allen Lösungsmitteln extrem große Stokes-Verschiebungen beobachtet ($\Delta\tilde{\nu} = 15670 - 19260$ cm⁻¹). Da diese auch in unpolaren Lösungsmitteln groß sind, ist ein Hinweis darauf, dass sich die Geometrie des für die Emission verantwortlichen Zustandes deutlich von der Geometrie des Grundzustandes unterscheidet.

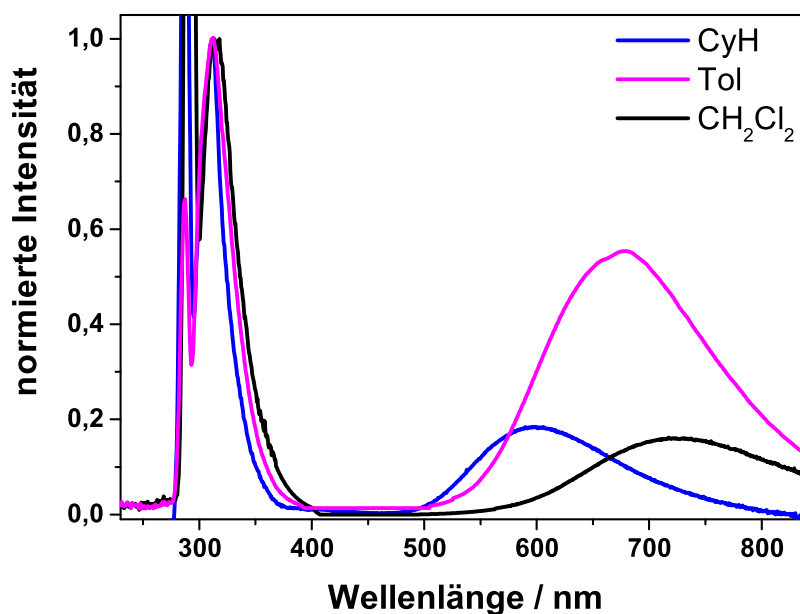


Abbildung 6.74: Emissionsspektren der Verbindung **35a** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan.

Ein analoges Emissionsverhalten wurde im vorherigen Kapitel für Verbindung **33** diskutiert, wo anhand von quantenmechanischen Rechnungen gezeigt werden konnte, dass zwei verschiedene Geometrien im angeregten Zustand zu der UV- und der sichtbaren Emission führen. Diese Geometrien unterscheiden sich für **33** vor allem durch die Länge der C-C-Bindung im *ortho*-Carboran. Auch für die Benzodiazaboroly-carborane können quantenmechanische Rechnungen zur Erklärung der Emissionseigenschaften herangezogen werden.

Hierzu wird für die Modellverbindung **38** die Geometrie des angeregten Zustandes optimiert und anhand der Ergebnisse die Lagen von HOMO und LUMO berechnet. Bei dieser Verbindung sind die Ethylreste am Benzodiazaborol von Verbindung **35a** durch Wasserstoffatome ersetzt (vgl. Abbildung 6.75). Die Wasserstoffatome am Benzodiazaborol und am Kohlenstoffatom des *ortho*-Carborans haben einen sehr geringen sterischen Anspruch weshalb eine Rotation um die C1-B2-Bindung leicht möglich ist. Somit kann die Geometrie des angeregten Zustandes der Modellverbindung **38** für verschiedene C2-C1-B2-N3-Torsionswinkel (Ψ) zwischen der C1-B2-N3-Ebene und der B2-C1-C2-Ebene im Fluorophor berechnet werden. Diese Berechnungen zeigen, dass die C-C-Bindungslänge des *ortho*-Carboran im angeregten Zustand direkt vom Torsionswinkel abhängt, der Zusammenhang ist auf der rechten Seite von Abbildung 6.75 dargestellt.^[4]

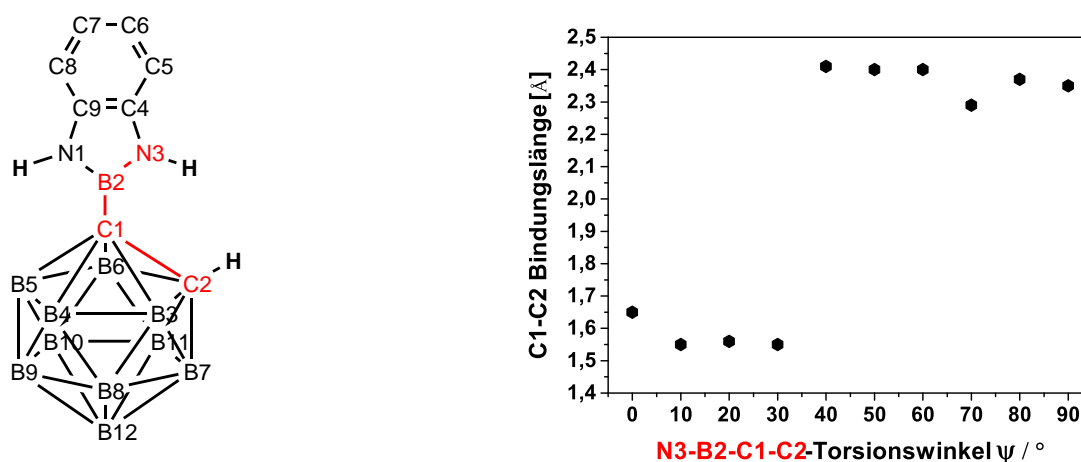


Abbildung 6.75: Strukturformel der Modellverbindung **38** (links) und die Abhängigkeit der C-C-Bindungslänge vom N3-B2-C1-C2-Torsionswinkel Ψ (rechts).

Liegen die Torsionswinkel zwischen 0 und 30°, so werden C-C-Bindungslängen zwischen 1,55 und 1,65 Å berechnet. Bei größeren Torsionswinkeln wird eine deutliche Verlängerung der C-C-Bindung beobachtet, die Bindungslängen liegen zwischen 2,29 und 2,41 Å. Die Berechnungen der HOMOs und LUMOs für die Absorption und die Emission wird für zwei Grenzfälle durchgeführt, bei denen der N3-B2-C1-C2-Torsionswinkel im angeregten Zustand 0° (coplanare Anordnung) bzw. 90° (orthogonale Anordnung) beträgt. In Abbildung 6.76 sind die entsprechenden Orbitaldarstellungen für die Absorption und die Emission der beiden Geometrien gezeigt.

Das HOMO liegt bei der Absorption für beide Geometrien auf der Benzodiazaborolyleinheit, die Carboraneinheit hat nur einen Anteil von 2 % an diesem Molekülorbital. Für die Geometrie mit einem Torsionswinkel von 0° liegt das LUMO der Absorption zu 53 % auf der Carboraneinheit. Die Stabilisierung des angeregten Zustandes führt zu einem LUMO, das zu 79 % auf der Carboraneinheit lokalisiert ist. Darüber hinaus ist auch das Boratom des Benzodiazaborols signifikant an diesem LUMO beteiligt. Bei der anschließenden Emission wird die Ladungsdichte wieder auf die Benzodiazaborolyleinheit verschoben, die Geometrie des Fluorophors ändert sich zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand nicht signifikant. Da das Boratom der Benzodiazaborolyleinheit sowohl am HOMO als auch am LUMO beteiligt ist, wird die Ladungsdichte nur über einen kleinen Bereich verschoben. Die beobachtete Emission liegt im UV-Bereich ($\lambda_{ber} = 337$ nm) und ist gut vergleichbar zu dem lokalen Übergang der für Verbindung **33** im UV-Bereich beobachtet wird ($\lambda_{ber} = 356$ nm).

Im Fall der orthogonalen Anordnung ($\Psi = 90^\circ$) liegt das LUMO nach der Anregung auf dem Benzodiazaborol und zu 36 % auf dem Carboran. Nach der Anregung wird weitere Ladungsdichte vom Benzodiazaborol auf die Carboraneinheit verschoben, das LUMO

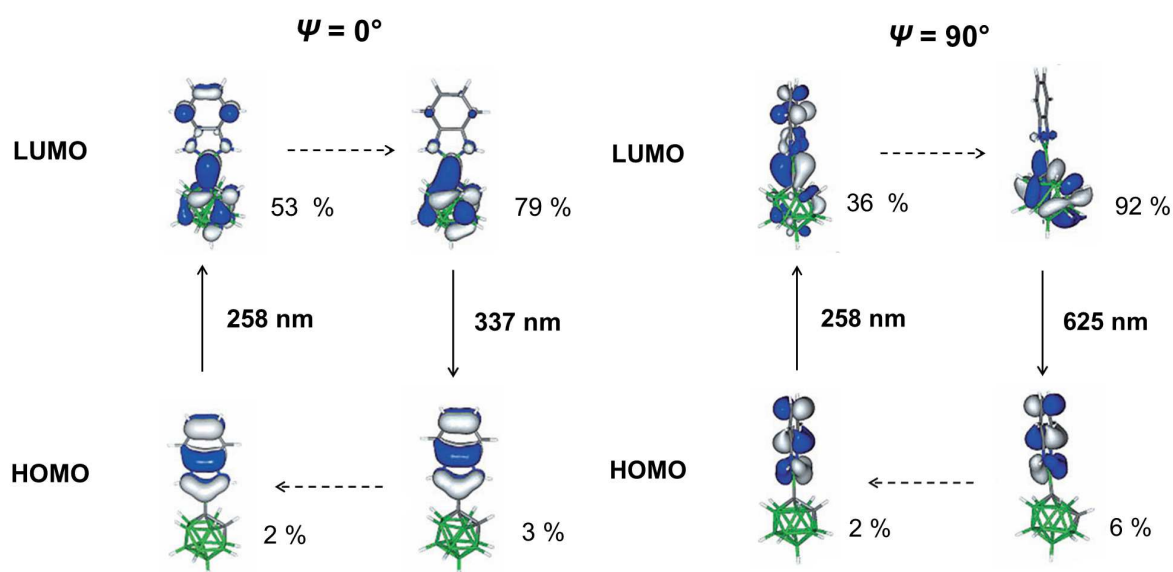


Abbildung 6.76: Lage der HOMOs und LUMOs für die Absorption und die Emission für zwei verschiedene Geometrien der Modellverbindung **38**.

ist nun zu 92 % auf dem Carboran lokalisiert. Die erhöhte Ladungsdichte auf dem Carboran führt zu einer signifikanten Verlängerung der C-C-Bindung des Carborans und die Struktur des *closo*-Ikosaeders „öffnet“ sich (vgl. Wadesche Regel, Kapitel 3.2 und 6.3.3). Bei der anschließenden Emission wird Ladungsdichte zurück auf das Benzodiazaborol übertragen. Da das LUMO vor der Emission nahezu vollständig auf der Carboraneinheit liegt und das HOMO auf der Benzodiazaborolyleinheit, kann diese Emission als Charge-Transfer-Emission bezeichnet werden. Die berechnete Emissionswellenlänge für diesen Übergang beträgt 625 nm.

Für Verbindung **35a** werden in Lösung sowohl die UV-Emission als auch die Charge-Transfer-Emission beobachtet, durch die Rotation der Benzodiazaborolylgruppe um die B2-C1-Bindung liegen in Lösung verschiedene Geometrien nebeneinander vor. Im Festkörper tritt jedoch ausschließlich die Charge-Transfer-Emission auf. Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von **35a** zeigt, dass der C2-C1-B2-N3-Torsionswinkel $92,4^\circ$ beträgt. Diese Geometrie wird hier wahrscheinlich ausgebildet, da sie intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Fluorophoren erlaubt, was bereits bei den Absorptionseigenschaften diskutiert wurde. Der Torsionswinkel liegt damit in einem Bereich, in dem eine C-C-Bindungsverlängerung im angeregten Zustand auftritt und somit die Charge-Transfer-Emission beobachtet wird. Die Messungen bestätigen somit die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen. In Abbildung 6.77 sind Fotos der Kristalle von **35a** und **35d** mit und ohne UV-Bestrahlung gezeigt.

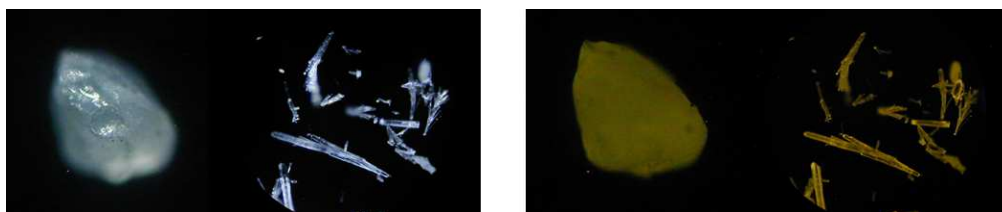


Abbildung 6.77: Fotos der Kristalle von **35a** und **35d** ohne und mit UV-Bestrahlung.

Für die Verbindungen **35b** und **35c** wird hingegen ausschließlich die UV-Emission detektiert ($\lambda_{max} = 302 - 417\text{nm}$). Mit Hilfe der Resonanz des Protons am Carboran-Kohlenstoff in $^1\text{H-NMR}$ -Messungen kann gezeigt werden, dass in diesen Verbindungen eine intramolekulare CH- π -Wechselwirkung zwischen dem Proton und den Phenylresten stattfindet.^[176] Diese Wechselwirkung begünstigt auch in Lösung Geometrien mit Torsionswinkeln nahe 0° , so dass keine Charge-Transfer-Emission beobachtet werden kann. Für die mikrokristallinen Schichten von **35b** und **35c** wird keine Emission detektiert. Die Torsionswinkel im Festkörper betragen $16,6^\circ$ (**35b**) und $12,2^\circ$ (**35c**), es wäre demnach eine UV-Emission, aber keine CT-Emission, zu erwarten. Die spektroskopischen Messungen zeigen jedoch, dass im Festkörper keine UV-Emission beobachtet wird.

Verbindung **35d** zeigt sowohl in Lösung ($\lambda_{max, \text{C}_6\text{H}_6} = 616\text{ nm}$; $\lambda_{max, \text{CH}_2\text{Cl}_2} = 744\text{ nm}$) als auch im Festkörper ($\lambda_{max} = 654\text{ nm}$) ausschließlich die Charge-Transfer-Emission. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen zeigen, dass die Fluorophore in Lösung einen großen Torsionswinkel aufweisen müssen, da die Charge-Transfer-Emission beobachtet wird. Für den Kristall von **35d** wird ein Torsionswinkel von $12,2^\circ$ bestimmt, allerdings sind bei der Röntgenstrukturanalyse Fehlordnungen zu erkennen.^[7] Da die UV-Emission in Festkörpern nicht beobachtet wird, für die Schicht von **35d** jedoch eine Charge-Transfer-Emission detektiert wird, kann aus den spektroskopischen Messungen geschlossen werden, dass auch im Festkörper ein signifikanter Anteil der Fluorophore einen großen Torsionswinkel aufweist.

Übergangsdipolmomente und Quantenausbeuten

Aus den Stokes-Verschiebungen der Charge-Transfer-Emissionen von **35a** und **35d** werden die Übergangsdipolmomente berechnet. Die Werte stimmen mit $8,4\text{ D}$ (**35a**) und $6,9\text{ D}$ (**35d**) gut mit dem Übergangsdipolmoment von **33** ($\Delta\mu = 9,01\text{ D}$) überein, sind aber deutlich kleiner als die Übergangsdipolmomente anderer Benzodiazaborolylfarbstoffe ($15 - 22\text{ D}$, Verbindungen **1 - 4**, **22**, **23 - 27**). Bei den Verbindungen **35a** und **35d** ist die Benzodiazaborolyleinheit direkt an die Carboraneinheit gebunden, ohne ein

verbrückendes π -System, die Verbindungen sind somit kleiner als bisher diskutierte Benzodiazaborolyfarbstoffe und die Ladungsdichte wird über einen deutlich kleineren Bereich verschoben. Die sehr großen Stokes-Verschiebungen der Charge-Transfer-Emission von **35a** und **35d** ($\Delta\tilde{\nu} = 15670 - 21030 \text{ cm}^{-1}$) sind auf die geometrischen Änderungen im Fluorophor und nicht auf ein großes Übergangsdipolmoment zurückzuführen.

Die Quantenausbeuten in Lösung sind für alle Verbindungen kleiner als 1 %. Diese extrem geringen Werte sind gut vergleichbar mit denen der unsubstituierten Carborane **29a - c** und der Carborane **30 - 34**, bei denen einfache aromatische Systemen an den Kohlenstoffatomen gebunden sind. Somit führt die Kombination der ortho-Carboraneinheit mit der Benzodiazaborolyeinheit in den Verbindungen **35a - d** nicht zu einem Anstieg der Quantenausbeute.

Im Unterschied dazu werden für die mikrokristallinen Schichten der Verbindungen **35a** und **35d** mit 51 % und 5 % deutlich größere Quantenausbeuten bestimmt als in Lösung. Im Festkörper treten deutlich weniger strahlungslose Desaktivierungsprozesse auf. Da die UV-Emission im Festkörper nicht beobachtet wird, können für die Schichten von **35b** und **35c** keine Quantenausbeuten bestimmt werden. Die Quantenausbeute der mikrokristallinen Schicht von **35a** ist vergleichbar zu der Quantenausbeute der Schicht von Verbindung **34** (54%). In Verbindung **34** führt der sterisch anspruchsvolle Naphthylrest am zweiten Carboran-Kohlenstoff zu einer günstigen Geometrie für die Charge-Transfer-Emission, bei Verbindung **35a** führen intermolekulare Wechselwirkungen zu einem großen Torsionswinkel und damit zu einer intensiven Charge-Transfer-Emission. Die Quantenausbeute von **35d** ist deutlich geringer, da der Großteil der Fluorophore einen kleinen Torsionswinkel ($12,2^\circ$) besitzt und nur die Fluorophore mit einem großen Torsionswinkel die Charge-Transfer-Fluoreszenz emittieren.

6.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von 36a - c

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Eigenschaften von Benzodiazaborolylylcarboranen diskutiert wurden, in denen ein Wasserstoffatom an das zweite Kohlenstoffatom des Carboran-Clusters gebunden ist, soll nun die Verbindungsgruppe **36** diskutiert werden, in der eine *tert*-Butylgruppe an das Carboran gebunden ist. Der Vergleich der beiden Verbindungsgruppen kann zeigen, welchen Einfluss ein sterisch anspruchsvoller Substituent am Carboran auf die spektroskopischen Eigenschaften der Fluorophore hat. In Abbildung 6.78 sind die Strukturformeln der drei Verbindungen **36a - c** gezeigt, die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 6.19 aufgelistet.

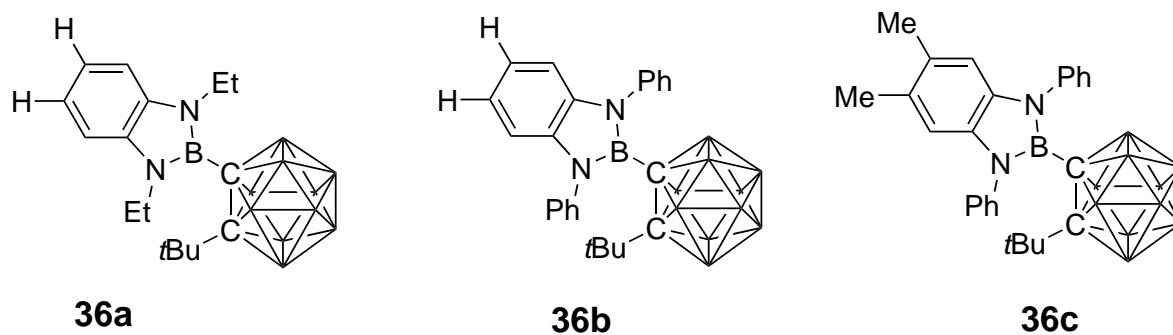


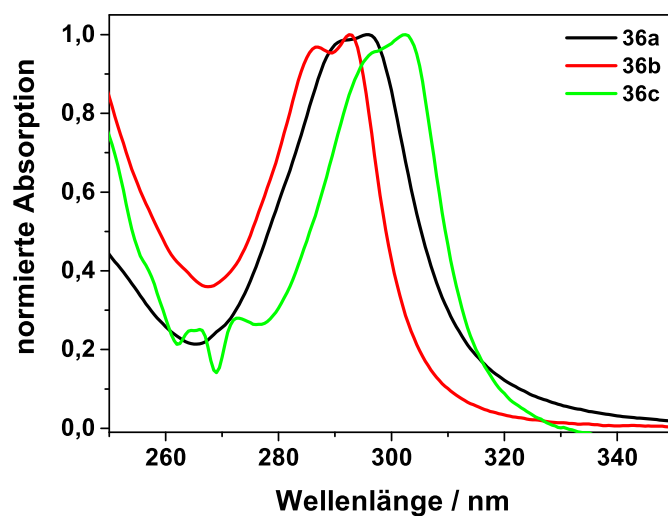
Abbildung 6.78: Strukturformeln der Benzodiazaborolylylcarborane **36a - c**.

Absorption

Die Verbindungen **36a - c** weisen in allen Lösungsmitteln eine Absorptionsbande mit einem Maximum im Bereich von 296 – 303 nm auf, sie liegen damit im gleichen Bereich wie die Absorptionsmaxima von **35a**. Im Gegensatz zu der stark ausgeprägten Vibrationsstruktur in den Absorptionsspektren der Verbindungen **35a - d** werden für die Verbindungen **36a - c** jedoch nur im unpolaren Cyclohexan Vibrationsbanden detektiert (Abbildung 6.79). Lediglich für Verbindung **36b** treten auch in Toluol und THF Vibrationsstrukturen auf. Die Veränderungen der Formen der Absorptionsspektren von **36a - c** im Vergleich zu denen von **35a - d** weisen darauf hin, dass der Substituent am Carboran einen Einfluss auf die elektronische Situation bei der Anregung des Fluorophors hat. Da die spektrale Position der Absorptionsmaxima unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist, wird das Dipolmoment des Fluorophors im Grundzustand gering sein.

Tabelle 6.19: Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungsklasse **36**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
36a	CyH	291 / 296	587	17420	22
	Tol	297	658	19010	8
	CHCl ₃	296	678	19610	4
	THF	296	708	20310	1
	CH ₂ Cl ₂	296	713	20330	2
	Schicht	290	632	16060	20
36b	CyH	287 / 293	548	16510	38
	Tol	288 / 294	599	17880	27
	CHCl ₃	293	631	18850	14
	THF	288 / 293	652	19340	1
	CH ₂ Cl ₂	293	665	19560	6
	Schicht	289 / 295	557	17030	69
36c	CyH	297 / 303	603	16420	33
	Tol	303	641	17750	13
	CHCl ₃	302	680	18810	5
	THF	303	697	19160	1
	CH ₂ Cl ₂	302	720	19860	2
	Schicht	306	606	16150	54

Abbildung 6.79: Absorptionsspektren der Verbindungen **36a-c** in Cyclohexan.

Der Vergleich der Absorptionsspektren von **36a** - **c** in Cyclohexan (Abbildung 6.79) bestätigt den Einfluss der Substituenten am Benzodiazaborol auf die Lage der Absorptionsmaxima, der bereits für **35a** - **d** diskutiert wurde. Es ist erneut zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum von **36b** in Cyclohexan, aufgrund des negativen induktiven Effektes der Phenylsubstituenten, im Vergleich zu dem Maximum von **36a** zu höheren Energien verschoben ist ($\Delta\lambda = 3\text{-}5\text{ nm}$). Die Absorptionsmaxima von **36c**, mit Phenylringen an den Stickstoffatomen und Methylgruppen am anellierten Benzolring des Benzodiazaborols, sind im Vergleich zu den Maxima von **36b** um 8 - 9 nm zu größeren Wellenlängen verschoben, da die Methylreste die Elektronendichte auf dem Benzodiazaborol erhöhen.

Die Absorptionsmaxima der Schichten zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von der Elektronendichte im Benzodiazaborolgrundgerüst der jeweiligen Verbindung. Das Maximum von **35c** ist mit 306 nm deutlich rotverschoben zu den Absorptionsmaxima von **35a** und **35b**. Die Maxima von **35a** ($\lambda_{max} = 290\text{ nm}$) und **35b** ($\lambda_{max} = 289\text{ und }295\text{ nm}$) sind aufgrund der Vibrationsstruktur im Spektrum von **35b** schwer vergleichbar.

Emission

In Abbildung 6.80 sind exemplarisch die Emissionsspektren von **36a** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. Für die Verbindungen **36a** - **c** wird in allen Lösungsmitteln eine breite Emissionsbande im sichtbaren Spektralbereich beobachtet. Im Gegensatz zu den Spektren der oben diskutierten Fluorophore **35a** - **d** ist keine Emission im UV-Bereich detektierbar. Weiterhin ist erkennbar, dass das Emissionsmaximum von der Polarität des Lösungsmittel abhängt, wie es für einen Donor-Akzeptor-Farbstoff zu erwarten ist.

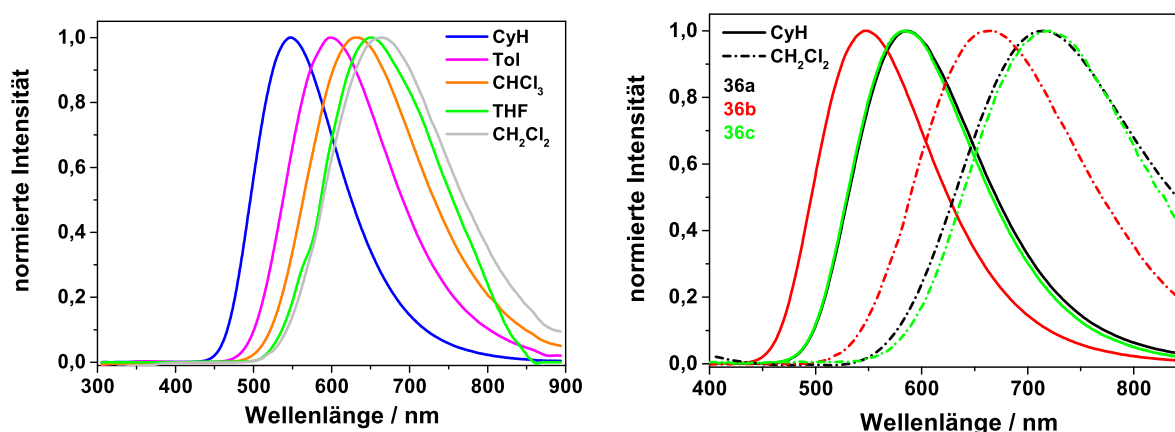


Abbildung 6.80: Normierte Emissionsspektren von **36a** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (links) und Vergleich der Emissionsspektren von **36a** - **c** in Cyclohexan und Dichlormethan (rechts).

Die Maxima der Emissionen der Fluorophore **35a - c** in Cyclohexan liegen zwischen 548 – 603 nm und in Dichlormethan im Bereich von 665 - 720 nm. Bereits im unpolaren Cyclohexan werden Stokes-Verschiebungen von 16420 – 17420 cm^{-1} bestimmt, die wie bei **33**, **34**, **35a** und **35d** auf signifikante geometrische Änderungen im angeregten Zustand hinweisen.

Die großen Stokes-Verschiebungen der Emission und die Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der Polarität des Lösungsmittels zeigen, dass es sich bei der beobachteten Emission um die, bereits für **35a** und **35d** diskutierte, Charge-Transfer-Emission handelt (vgl. Abbildung 6.76). Der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylsubstituent in **36a - c** führt dazu, dass der C2-C1-B2-N3-Torsionswinkel in allen diesen Fluorophoren im Bereich von 90° liegt. In Röntgenstrukturanalysen dieser Kristalle werden Torsionswinkel von 89,6° (**36a**), 82,9° (**36b**) und 87,3° (**36c**) detektiert, was die spektroskopischen Beobachtungen bestätigt. Auch wenn in Lösung eine Rotation um die B-C-Bindung zwischen der Benzodiazaborolyleinheit und dem Carboran theoretisch möglich ist, ist eine coplanare Anordnung ($\Psi = 0^\circ$) von Benzodiazaborolyleinheit und C-C-Bindung aufgrund des sterischen Anspruchs eher unwahrscheinlich. Daher wird im Gegensatz zu den Farbstoffen **35a - c** auch in Lösung keine UV-Emission beobachtet.

Die sterische Hinderung einer Rotation um die B-C-Bindung zwischen Benzodiazaborolyl- und Carboraneinheit in **36a - c** hat weiterhin eine positive Auswirkung auf die Quantenausbeuten der Farbstoffe. Während für alle bisher diskutierten Fluorophore mit Carboraneinheiten in Lösung Quantenausbeuten unter 5 % detektiert werden (**29a - c**: 1 - 4 %, **30 - 35d**: 0,1 - 5 %) können für **35a - c** im unpolaren Cyclohexan Quantenausbeuten zwischen 22 und 38 % ermittelt werden. Die Kombination der *ortho*-Carboraneinheit mit den Benzodiazaborolen führt also, wenn ein sterisch anspruchsvoller Rest an das Carboran gebunden ist, wie erhofft, zu höheren Quantenausbeuten. Weiterhin wird für die Verbindungen eine Abnahme der Quantenausbeute mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachtet, wie sie für Benzodiazaborolylfarbstoffe typisch ist. Im polaren Dichlormethan werden daher nur Quantenausbeuten von maximal 6 % beobachtet.

Der Vergleich der Emissionsspektren von **36a - c** in Cyclohexan und Dichlormethan zeigt, dass die spektrale Lage der Charge-Transfer-Emissionsbande von den Substituenten am Benzodiazaborol abhängt (Abbildung 6.80). Bei der Diskussion der Absorptionseigenschaften wurde bereits beobachtet, dass **36b** aufgrund des $-I$ -Effekts der Phenylsubstituenten die energiereichsten Maxima aufweist. Aufgrund der geringeren Elektronendichte des Benzodiazaborols sind die Donoreigenschaften in **36b** weniger stark ausgeprägt als in Verbindung **36a**. Die Emissionsmaxima von **36b** in Cyclohexan ($\lambda_{max} = 548$ nm) und Dichlormethan ($\lambda_{max} = 665$ nm) sind im Vergleich zu den Emissionsmaxima von **36a** ($\lambda_{max,CyH} = 587$ nm; $\lambda_{max,CH_2Cl_2} = 713$ nm) um 39 bzw. 48 nm

zu kleineren Wellenlängen verschoben. Die Emissionsmaxima des Fluorophors **36c** mit Methylresten am anellierten Benzolring des Benzodiazaborols sind im Vergleich zu denen von Verbindung **36b** um 61 nm (CyH) bzw. 55 nm (CH₂Cl₂) rotverschoben. Das elektronenreichere Benzodiazaborol in **36c** ist ein stärkerer Elektronendonator.

Übergangsdipolmomente

Aus den Stokes-Verschiebungen der Charge-Transfer-Emissionsbanden können die Übergangsdipolmomente für **36a** - **c** gemäß der Lippert-Mataga-Gleichung berechnet werden. Die Auftragung der Stokes-Verschiebungen gegen die Orientierungspolarisation der Lösungsmittel ist in Abbildung 6.81 gezeigt. Der aus den Röntgenstrukturanalysen abgeschätzte Onsagerradius beträgt 3,52 Å. Für die drei Fluorophore werden Übergangsdipolmomente von 7,6 D (**36a**), 7,7 D (**36b**) und 8,4 D (**36c**) berechnet. Diese liegen somit in der selben Größenordnung wie die Übergangsdipolmomente der Verbindungen **33**, **35a** und **35d**.

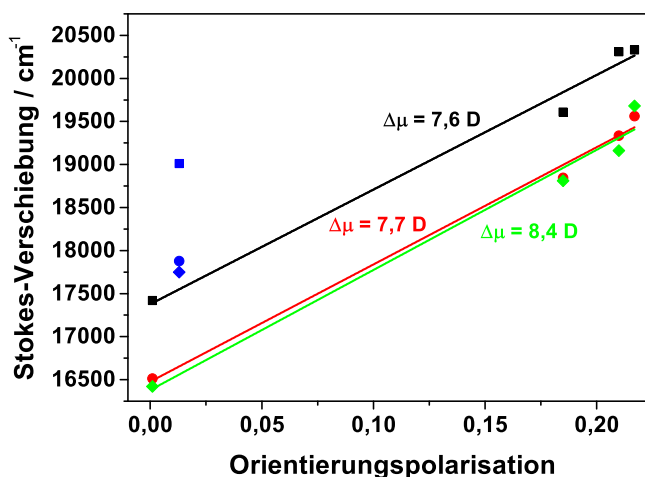


Abbildung 6.81: Lippert-Mataga-Auftragungen zur Ermittlung der Übergangsdipolmomente von **36a** - **c**.

Emission der mikrokristallinen Schichten von **36a-c**

Mikrokristalline Schichten der Farbstoffe **36a** - **c** zeigen intensive Emissionsbanden im sichtbaren Bereich, die Spektren sind in Abbildung 6.82 zusammen mit Fotos der Kristallemission dieser Verbindungen gezeigt.

Die Emissionsmaxima liegen zwischen 557 und 632 nm. Auch hier wird beobachtet,

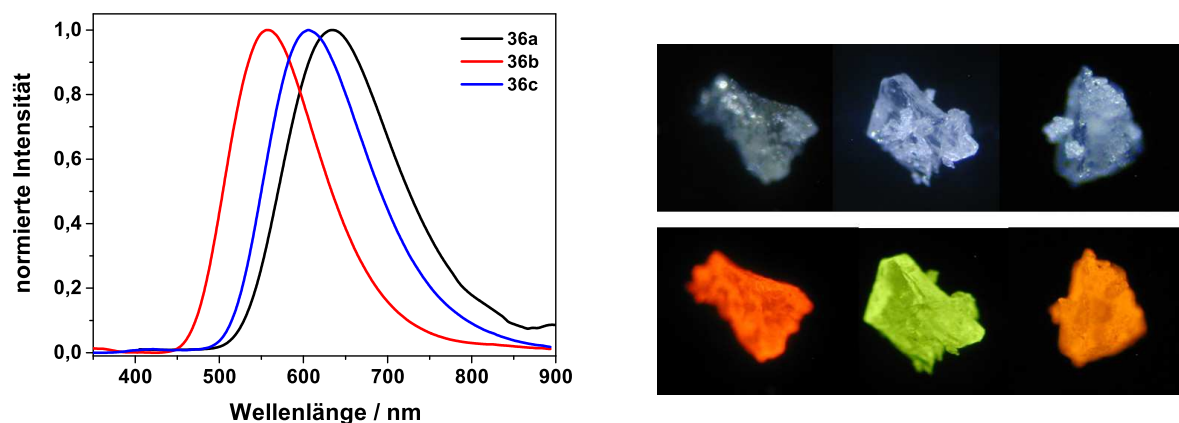


Abbildung 6.82: Emissionsspektren (links) und Fotos der Emission der Farbstoffe **36a - c** im Festkörper.

dass die Emission von **36b** im Gegensatz zu den Emissionen der anderen Farbstoffe zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Die Emissionsmaxima der Schichten treten, wie bereits für **33** und **34** beobachtet, bei geringeren Energien auf als die Emissionsmaxima der Verbindungen in Cyclohexan ($\Delta\lambda = 3 - 45$ nm).

Besonders auffällig sind die hohen Quantenausbeuten bei der Festkörperfluoreszenz von **36a - c**. Da hier keine Stöße mit Lösungsmittelmolekülen und keine Rotationen innerhalb des Fluorophors auftreten, tritt im angeregten Zustand deutlich weniger strahlungslose Desaktivierung auf. Für **36a** ist die Quantenausbeute von 20 % vergleichbar zu der in Cyclohexan (22 %), im Fall von **36b** und **36c** sind die Quantenausbeute der Schicht (69 % und 54 %) fast doppelt so groß wie in Cyclohexan.

Fluoreszenzlebenszeiten

Für die Fluorophore **36a - c** wird neben den statischen Emissionseigenschaften auch das Abklingen der Fluoreszenzintensität mit der Zeit untersucht. Die Lebenszeit, die aus diesen Abklingkurven erhalten wird, kann Hinweise liefern, wie stark der angeregte Zustand gequenchet wird und wie groß die natürlichen Lebenszeiten sind; außerdem können Lösungsmittel-Fluorophor-Wechselwirkungen genauer untersucht werden.

In Abbildung 6.83 sind die Fluoreszenzabklingkurven für Verbindung **35a** gezeigt. Für die Messung in Cyclohexan und die Schichtmessung liegt die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt der Anregung des Fluorophors nicht bei Null. Die Signalintensität in diesem Bereich ist darauf zurückzuführen, dass die Zeit zwischen zwei Laserpulsen 12,5 ns beträgt (vgl. Kapitel 4). Da die Fluoreszenzintensität nach diesen 12,5 ns in Cyclohexan und bei der Schicht noch nicht vollständig abgefallen ist, wird die verbleibende Intensität zu der Intensität der nächsten Kurve addiert. Dieses Verhalten wird in der Fitfunktion für die Anpassung der Exponentialkurven an das Fluoreszenzabklingen berücksichtigt.

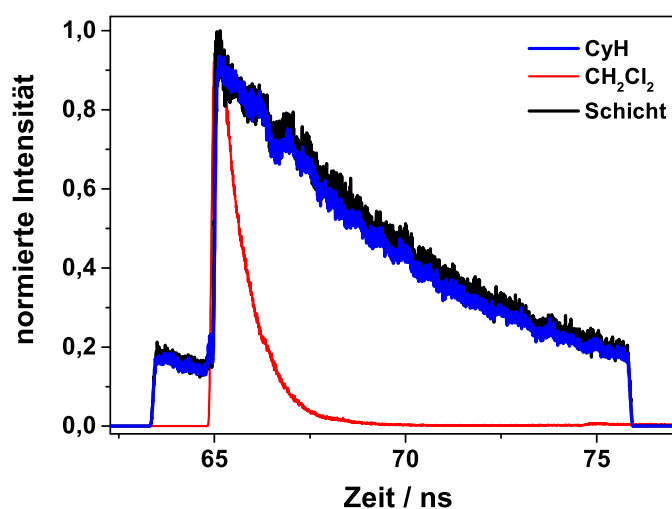


Abbildung 6.83: Fluoreszenzabklingkurven des Fluorophors **36a** in Cyclohexan, Dichlormethan und als mikrokristalline Schicht.

Somit lassen sich auch längere Lebenszeiten gut bestimmen.

Für die Verbindungen **36a** - **c** können die Abklingkurven monoexponentiell angepasst werden, die Lebenszeiten sind in Tabelle 6.20 angegeben. Die Lebenszeiten der mikrokristallinen Schichten sind am höchsten (5,48 – 7,09 ns), in Dichlormethan werden die kürzesten Lebenszeiten ermittelt (0,60 – 1,59 ns). In Cyclohexan werden Lebenszeiten (5,34 – 5,60 ns) bestimmt, die denen der Schichten ähneln. Die deutlich unterschiedlichen Fluoreszenzlebenszeiten der Fluorophore in Cyclohexan und Dichlormethan zeigen, dass sich die Wechselwirkungen der Fluorophore mit dem jeweiligen Lösungsmittel deutlich unterscheiden. Im polaren Dichlormethan wird der angeregte Zustand viel schneller depopuliert, vermutlich, weil die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand kleiner ist, als in Cyclohexan. Die Energie kann daher leichter durch Stöße auf das Lösungsmittel übertragen werden.

Der Vergleich der Lebenszeiten von **36a** - **c** untereinander zeigt, dass die Lebenszeiten der Verbindungen **36a** und **36c** sehr ähnlich sind, während für die Verbindung **36b** ein langsames Abklingen der Fluoreszenzintensität detektiert wird. Diese Beobachtung stimmt mit den bereits diskutierten Tendenzen in der Position der Emissionsmaxima überein, auch hier werden für **35a** und **c** sehr ähnliche Werte beobachtet, während die Emission von **35b** bei kleineren Wellenlängen auftritt.

Aus den gemessenen Lebenszeiten und den Quantenausbeuten (Tabelle 6.20) können über die Gleichungen 2.4.2 und 6.3.3 die natürlichen Lebenszeiten, sowie die Raten-

Tabelle 6.20: Fluoreszenzlebenszeiten, natürliche Lebenszeiten und Ratenkonstanten der Fluoreszenz und der strahlungslosen Desaktivierung von **36a** – **c**.

	Lösungsmittel	τ [ns]	ϕ [%]	τ_0 [ns]	$k_r \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	$k_{nr} \cdot 10^6$ [s ⁻¹]
36a	CyH	5,34	22	24,3	41	146
	CH ₂ Cl ₂	0,73	2	36,6	27	1340
	Schicht	5,48	20	27,4	37	146
36b	CyH	5,47	38	14,4	69	113
	CH ₂ Cl ₂	1,59	6	26,5	38	592
	Schicht	7,09	69	10,3	97	44
36c	CyH	5,60	33	17,0	59	120
	CH ₂ Cl ₂	0,60	2	29,9	34	1642
	Schicht	6,33	54	11,7	85	73

konstanten der Fluoreszenz und der strahlungslosen Desaktivierung berechnet werden (Tabelle 6.20). Der Vergleich der natürlichen Lebenszeiten zeigt, dass diese Werte für die beiden Lösungsmittel und die Schicht in einem ähnlichen Bereich liegen. Somit kann gezeigt werden, dass die Quantenausbeuten und die Fluoreszenzlebenszeit von den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Fluorophor in ähnlicher Weise beeinflusst werden. Die etwas größeren Werte in Dichlormethan sind mit den sehr geringen und daher stärker fehlerbehafteten Quantenausbeuten in diesem Lösungsmittel erklärbar.

Wie aufgrund der bisherigen Ergebnisse der spektroskopischen Messungen zu erwarten war, sind die Ratenkonstanten der strahlungslosen Desaktivierung in Lösung immer größer als die Fluoreszenzratenkonstanten, in Dichlormethan sind sie (**36a** (CH₂l₂): $k_{nr} = 1340 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) zudem eine Größenordnung höher als in Cyclohexan (**36a** (CyH): $k_{nr} = 146 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Die Ratenkonstanten der strahlungslosen Desaktivierung sind für die Schichten deutlich geringer, da hier aufgrund der fehlenden Lösungsmittelumgebung weniger Quenching auftritt.

Der Vergleich der drei Fluorophore untereinander zeigt, dass für **36b** höhere Fluoreszenzlebenszeiten und kleinere Ratenkonstanten der strahlungslosen Desaktivierung auftreten als für **36a** und **36c**. Somit bestätigt sich auch durch die Messungen der Fluoreszenzlebenszeiten, dass die geringere Elektronendichte des phenylsubstituierten Benzodiazaborol in **36b** einen deutlichen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften hat.

Fluoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen

Für eine weitere Quantifizierung des Einflusses der Lösungsmittel auf die Emission der Fluorophore **36a** - **c** werden die Emissionseigenschaften auch bei tiefen Temperaturen untersucht. Da bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels keine Solvenzrelaxation mehr auftreten kann, erlaubt der Vergleich der Emissionsspektren bei Raumtemperatur mit denen bei tiefen Temperaturen Rückschlüsse über den Einfluss der Solvenzrelaxation auf das bei Raumtemperatur gemessene Emissionsspektrum. Weiterhin ist die Stoßdesaktivierung verringert und auch Emissionsbanden mit geringen Quantenausbeuten können gut beobachtet werden.

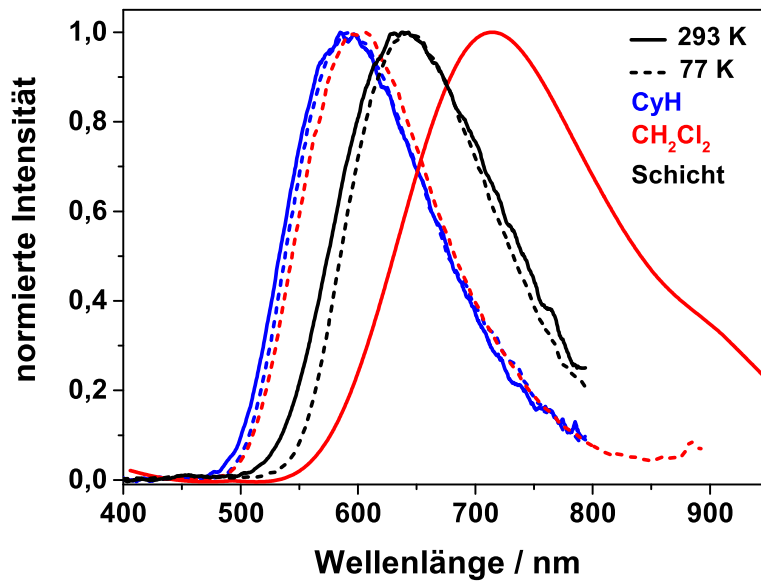
In Abbildung 6.84 sind Fotos der Emission von **36b** bei Raumtemperatur und bei 77 K gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Emission in Cyclohexan und für den Feststoff beim Abkühlen der Proben nicht signifikant verändert. In Dichlormethan emittiert Verbindung **36b** dagegen bei Raumtemperatur rotes Licht, während die Emission bei 77 K im gelben Spektralbereich liegt. Ein analoges Verhalten wird auch in den Emissionsspektren von **36a** bei Raumtemperatur und bei 77 K in Abbildung 6.85 beobachtet. Die Emissionsmaxima (Tabelle 6.21) verschieben sich in Cyclohexan und für die Schicht beim Abkühlen nur geringfügig ($\Delta\lambda_{RT \rightarrow 77\text{ K}, CyH} = 2 - 8\text{ nm}$; $\Delta\lambda_{RT \rightarrow 77\text{ K}, Schicht} = 3 - 13\text{ nm}$). In Dichlormethan werden dagegen Blauverschiebungen um 98 – 117 nm detektiert. Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Solvenzrelaxation im polaren Dichlormethan bei Raumtemperatur einen sehr viel größeren Einfluss auf die Emissionsspektren hat als im unpolaren Cyclohexan.



Abbildung 6.84: Fotos der Emission von **36b** in Cyclohexan (links), Dichlormethan (Mitte) und des Feststoffs (rechts) bei Raumtemperatur (oben) und 77 K (unten), aufgenommen in der Tieftemperaturküvette.

Tabelle 6.21: Vergleich der Raumtemperatur-Emissionsmaxima (RT) von **36a** – **c** mit denen bei 77 K.

	LM	$\lambda_{em,max,RT}$ [nm]	$\lambda_{em,max,77 K}$ [nm]
36a	CyH	587	589
	CH ₂ Cl ₂	713	599
	Schicht	632	644
36b	CyH	548	556
	CH ₂ Cl ₂	665	567
	Schicht	557	544
36c	CyH	603	606
	CH ₂ Cl ₂	720	603
	Schicht	606	603

**Abbildung 6.85:** Vergleich der Emissionsspektren von **36a** bei Raumtemperatur und bei 77 K.

Für alle Fluorophore wird die Veränderung der Emissionsbanden im Verlauf des Abkühlens der Proben auf 77 K untersucht. Hierzu wird die Probe mit einer festen Anregungswellenlänge bestrahlt und die zeitliche Veränderung der Emission nach der Zugabe von flüssigem Stickstoff in die Tieftemperaturprobenhalterung gemessen. In Abbildung 6.86 sind die Veränderungen der Emissionsmaxima in Cyclohexan (links) und Dichlormethan (rechts) gezeigt.

In den Auftragungen ist für beide Lösungsmittel zu erkennen, dass die Wellenlänge des Emissionsmaximums nach der Zugabe von flüssigem Stickstoff zunächst ansteigt. Diese Rotverschiebung kann, wie schon für Verbindung **33** im vorherigen Kapitel diskutiert, auf eine steigende Viskosität des Lösungsmittels zurückgeführt werden. Bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels richten sich die Lösungsmittelmoleküle noch gemäß des Dipolmoments des Fluorophors im angeregten Zustand aus, es findet jedoch weniger thermische Bewegungen der Lösungsmittelmoleküle statt, welche die Ausrichtung stört. Gefriert das Lösungsmittel schließlich, ist keine Lösungsmittelrelaxation mehr möglich. In allen Lösungsmitteln ist deshalb ab diesem Punkt eine Blauverschiebung der Emission zu beobachten. Diese ist in Dichlormethan erwartungsgemäß viel größer als in Cyclohexan. Eine Ausnahme bildet der Fluorophor **36b**, bei dem das Emissionsmaximum in Cyclohexan bei 77 K im Vergleich zu der Emission bei Raumtemperatur um 8 nm rotverschoben ist. Die Ursache dieser Rotverschiebung konnte bisher nicht geklärt werden.

Bei den oben beschriebenen Messungen ist aufgrund der Geschwindigkeit des Abkühlens kein Mitprotokollieren der Temperatur möglich. Für die Temperaturprotokollierung wird ein anderes Vorgehen gewählt. Hierzu wird die Fluorophorprobe zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend mit Hilfe einer Kältemischung aus Isopropanol und flüssigem Stickstoff langsam aufgetaut. Hierbei ist es möglich, während

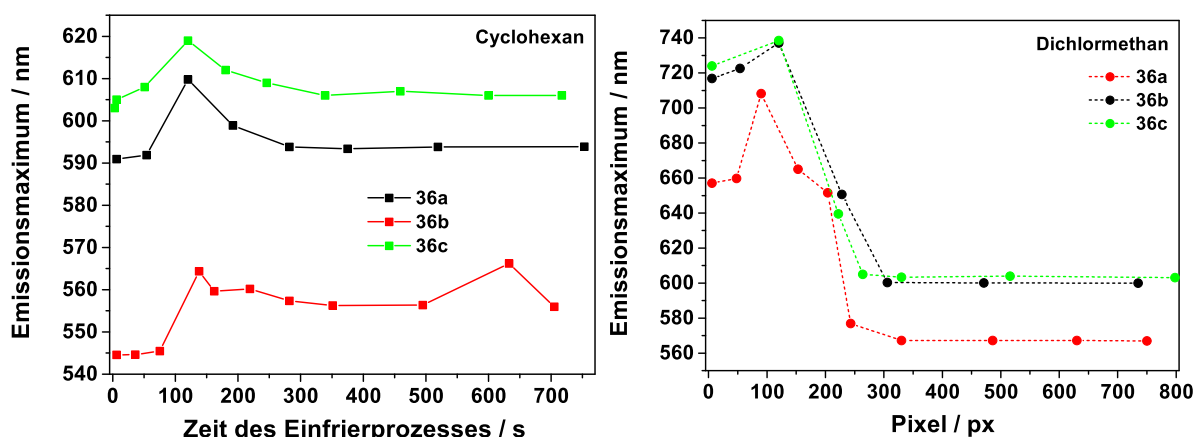


Abbildung 6.86: Veränderung der Emissionsmaxima von **36a** - **c** beim Abkühlen der Probe in Cyclohexan (links) und in Dichlormethan (rechts).

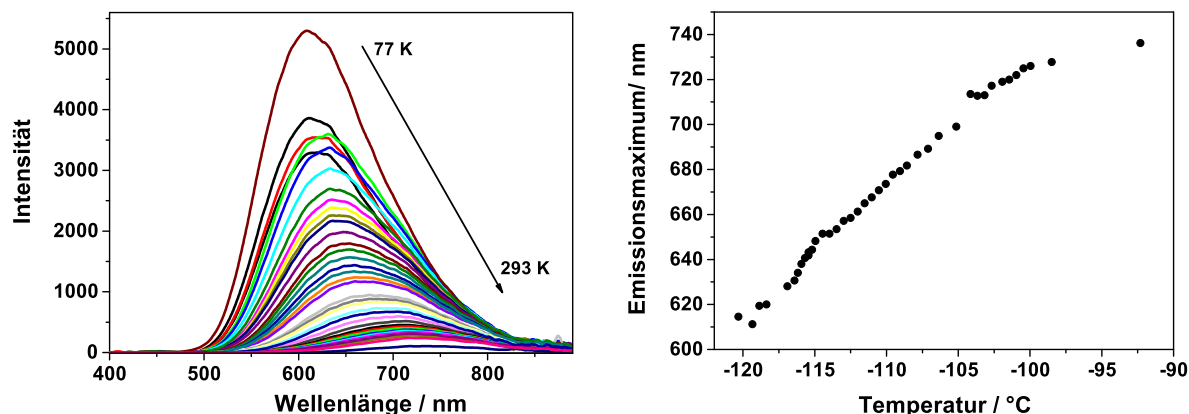


Abbildung 6.87: Emissionsspektren (links) und die Veränderung des Emissionsmaximums von **36a** in Dichlormethan (rechts) bei verschiedenen Temperaturen.

der Messung der Emissionsspektren die Temperatur der Kältemischung über ein Widerstandsthermometer zu bestimmen. Mit dieser Methode kann jedem Emissionsspektrum eine Temperatur zugeordnet werden. In Abbildung 6.87 sind auf der linken Seite die Emissionsspektren von **36a** in Dichlormethan bei verschiedenen Temperaturen gezeigt und auf der rechten Seite die Auftragung der Wellenlänge des Emissionsmaximums gegen die Temperatur. In den Emissionsspektren ist deutlich die kontinuierliche bathochrome Verschiebung und gleichzeitige Intensitätsabnahme des Emissionsmaximums von **36a** mit steigender Temperatur zu erkennen. Diese Verschiebung des Emissionsmaximums findet in einem Temperaturbereich zwischen -118 °C und -95 °C statt. In dieser Temperaturbereich liegt der Schmelzpunkt von reinem Dichlormethan ($T_m = -96,7\text{ °C}$). Dieser Bereich entspricht demnach der schnellen Blauverschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen von 710 nach 560 nm.

Für Verbindung **36c** wird bei der Messung von temperaturabhängigen Emissionsspektren (Abbildung 6.88, links) keine kontinuierliche Blauverschiebung beobachtet. Rechts in der Abbildung 6.88 ist das Emissionsspektrum von **36c** in Dichlormethan bei -93 °C gezeigt. Das sehr breite, unsymmetrische Spektrum zeigt sehr gut, dass es sich bei der beobachteten Emission um die Überlagerung zweier Emissionsbanden handelt. Die Form dieses Spektrums kann über die Summe von zwei Extreme-Funktionen (vgl. Gleichung 5.2) dargestellt werden. Die Auftreten von zwei Emissionsbanden kann verschiedene Ursachen haben. Es ist möglich, dass bei tiefen Temperaturen Excimerfluoreszenz beobachtet wird, die bei Raumtemperatur nicht auftritt (vgl. Kapitel 6.3.3: Excimerfluoreszenz von Naphthalin). Andererseits könnte auch Fluoreszenz aus einem weiteren angeregten Zustand beobachtet werden, der bei Raumtemperatur strahlungslos zerfällt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht geklärt werden, welche der beiden Möglichkeiten die Ursache für die zusätzliche Emissionsbande ist.

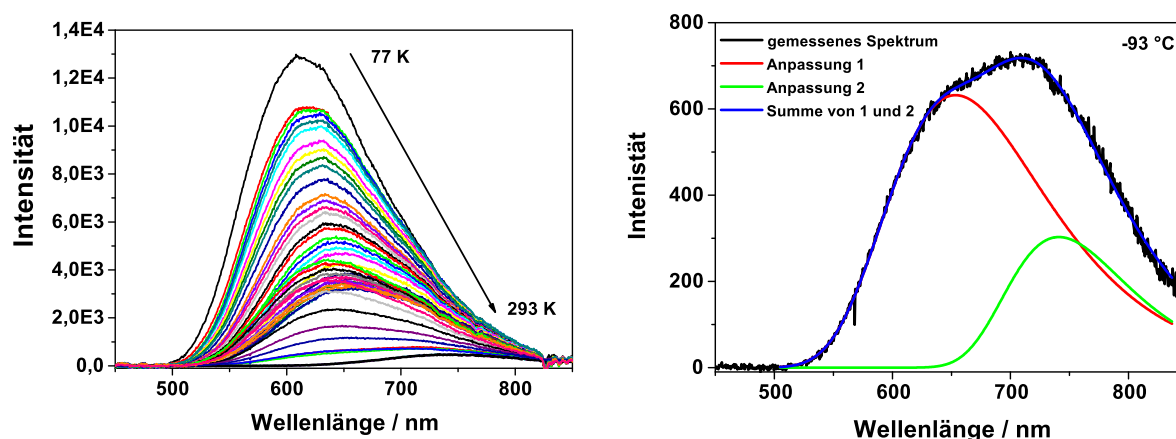


Abbildung 6.88: Emissionsspektren von **36c** beim Abkühlen (links), Anpassung von zwei Emissionsbanden an ein Emissionsmaximum (rechts).

Fluoreszenzlebenszeiten bei tiefen Temperaturen

Neben der Veränderung der Lage der Emissionsmaxima wird beim Abkühlen der Fluorophorproben auf 77 K auch eine Veränderung im Zeitverlauf der Fluoreszenzintensität beobachtet. In Tabelle 6.22 sind die Fluoreszenzlebenszeiten von **36a** - **c** in Cyclohexan, Dichlormethan und als Schicht bei 77 K und bei Raumtemperatur aufgelistet.

Tabelle 6.22: Vergleich der Raumtemperatur-Emissionseigenschaften (RT) von **36a** - **c** mit denen bei 77 K.

	LM	τ_{RT} [ns]	$\tau_{77 K}$ [ns]	Φ_{RT} [%]	$\Phi_{77 K}$ [%]
36a	CyH	5,34	5,67	22	23
	CH ₂ Cl ₂	0,73	5,94	2	24
	Schicht	5,48	6,65	20	24
36b	CyH	5,47	5,01 / 0,52 4,66	38	32
	CH ₂ Cl ₂	1,59	5,36	6	37
	Schicht	7,09	5,98	69	58
36c	CyH	5,60	5,55 / 0,95 5,30	33	31
	CH ₂ Cl ₂	0,60	6,49	2	38
	Schicht	6,34	7,03	54	60

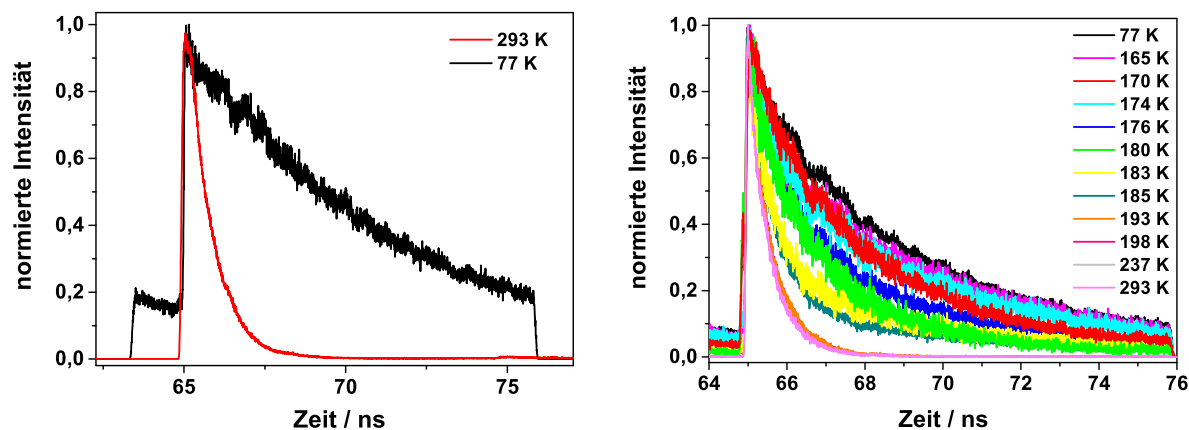


Abbildung 6.89: Fluoreszenzabklingkurven von **36a** in Dichlormethan bei Raumtemperatur und bei 77 K (links) und Fluoreszenzabklingkurven von **36c** bei verschiedenen Temperaturen.

Der Vergleich der Lebenszeiten bei 77 K zeigt, dass hier die Lebenszeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln und der Schicht sehr ähnlich sind; in Cyclohexan und in der Schicht treten im Vergleich zur Raumtemperatur nur geringe Änderungen auf (max. 18 %), während sich die Lebenszeiten in Dichlormethan zum Teil um eine Größenordnung ändern. In Abbildung 6.89 sind auf der linken Seite exemplarisch die Fluoreszenzabklingkurven von **36a** in Dichlormethan bei Raumtemperatur und bei 77 K gezeigt.

Auf der rechten Seite von Abbildung 6.89 sind die Fluoreszenzlebenszeiten von Fluorophor **36c** in Dichlormethan bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass das Abklingen der Fluoreszenzintensität ($\lambda_{em} = 650$ nm) mit sinkender Temperatur immer langsamer verläuft. Während bei Raumtemperatur und bei 77 K ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität beobachtet wird, müssen die Abklingkurven im Bereich des Gefrierpunktes von Dichlormethan über einen biexponentiellen Fit angepasst werden. Dieses biexponentielle Abklingen bestätigt die Ergebnisse der statischen Emissionsmessungen, bei denen eine Überlagerung aus zwei verschiedenen Emissionsbanden beobachtet wird. Unabhängig davon, ob die zweite Emission auf eine Excimerbildung oder einen weiteren angeregten Zustand zurückzuführen ist, müssen die beiden Emissionen unterschiedliche Lebenszeiten aufweisen. Die beiden Lebenszeiten des biexponentiellen Fits ändern sich mit der Temperatur und liegen im Bereich von $\tau_1 = 2,356 - 3,668$ ns und $\tau_2 = 1,555 - 0,467$ ns.

Für **36c** wird in Cyclohexan bei 77 K, wie auch für **36b**, ebenfalls ein biexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität beobachtet. Auch hier könnten eine Excimerbildung oder eine Emission aus einem weiteren angeregten Zustand die Ursache dieses Verhaltens sein. In den statischen Messungen wird keine zweite Emissionsbande beobachtet. Wenn diese im Bereich der Charge-Transfer-Emission der Fluorophore liegt, die

sich in Cyclohexan beim Abkühlen kaum verschiebt, wird sie bei jeder Temperatur von der Charge-Transfer-Bande überlagert.

Die gemessenen Lebenszeiten bei 77 K und die natürliche Lebenszeit des jeweiligen Fluorophors bei Raumtemperatur können genutzt werden, um nach Gleichung 2.8 die Fluoreszenzquantenausbeuten bei 77 K abzuschätzen. Für die Quantenausbeuten in Dichlormethan werden die natürlichen Quantenausbeuten in Cyclohexan (Tabelle 6.20) genutzt, da bereits gezeigt wurde, dass die Wechselwirkungen des Fluorophors mit Dichlormethan bei Raumtemperatur nicht mit denen bei 77 K vergleichbar sind. Weiterhin sind die natürlichen Lebenszeiten in Dichlormethan aufgrund der geringen Quantenausbeuten mit einem hohen Fehler behaftet.

Die abgeschätzten Quantenausbeuten von **36a** bei 77 K betragen 23% und 24% in Cyclohexan und Dichlormethan und 24% für die Schicht von **36a**. Diese Werte können nur als grobe Näherung betrachtet werden, sie zeigen jedoch, dass die Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen höher ist als bei Raumtemperatur. Außerdem stimmen die Quantenausbeuten in Cyclohexan und Dichlormethan und die Quantenausbeuten der Schichtmessung bei 77 K sehr gut überein, da keine Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und dem Fluorophor auftreten.

Für die Verbindungen **36b** und **36c** wird in Dichlormethan ebenfalls ein starker Anstieg der Quantenausbeute beim Abkühlen der Proben beobachtet ($\Delta\phi = 32 - 36\%$). In Cyclohexan werden die Quantenausbeuten für diese beiden Fluorophore aus den gemittelten Lebenszeiten berechnet. Die Quantenausbeuten bei Raumtemperatur und 77 K unterscheiden sich nur wenig, was verdeutlicht, dass Cyclohexan auch bei Raumtemperatur nur schwache Wechselwirkungen mit dem Fluorophor eingeht.

6.4.3 Spektroskopische Eigenschaften von 37a - d

Die Benzodiazaborolylcarborangruppe **37** trägt einen Trimethylsilylrest am zweiten Carboran-Kohlenstoff. Dieser Rest hat, wie der *tert*-Butylrest in **36a - c**, einen großen sterischen Anspruch, somit werden auch für die Fluorophore **37a - d** Charge-Transfer-Emissionen im sichtbaren Spektralbereich mit relativ hohen Quantenausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln erwartet. Der Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **37a - c** mit denen der Verbindungen **36a - c** soll zeigen, ob die verschiedenen Substituenten am Carboran-Kohlenstoff die Akzeptoreigenschaften dieser Einheit verändern. Die Strukturformeln der Fluorophore **37a - d** sind in Abbildung 6.90 gezeigt. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen werden in Tabelle 6.23 aufgelistet.

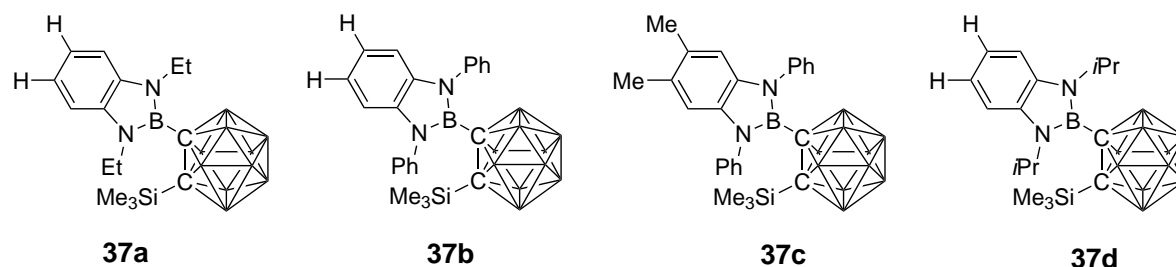


Abbildung 6.90: Strukturformeln der Benzodiazaborolylcarborane **37a - d**.

Absorption

Für die Fluorophore **37a - d** werden Absorptionsbanden mit einer Vibrationsstruktur und Maxima im Bereich zwischen 290 und 303 nm detektiert. Somit liegen auch diese Absorptionsbanden in dem selben Bereich wie die Banden von **35a - d** und **36a - c**. Die spektralen Positionen der Absorptionsmaximum sind wieder unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Somit kann für diese Verbindungen, ebenso wie für **35a - d** und **36a - c**, von einem geringen Dipolmoment im Grundzustand ausgegangen werden. Der Vergleich der Absorptionen von **37a - d** in Cyclohexan in Abbildung 6.91 zeigt dieselbe Abhängigkeit der spektralen Position der Absorptionsmaxima von den Substituenten am Benzodiazaborol, wie für die Absorptionsspektren der Verbindungen **35a - d** und **36a - c** diskutiert. Die Absorptionsmaxima der ethyl- und *iso*-propylsubstituierten Verbindungen **37a** und **37d** sind identisch, während das Absorptionsmaximum des elektronenärmeren, phenylsubstituierten Benzodiazaborolylcarborans **37b** zu kleineren Wellenlängen verschoben ist ($\Delta\lambda_{37b \rightarrow 37a} = 4 \text{ nm}$).

Tabelle 6.23: Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungsgruppe **37**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{(\text{abs, max})}$ [nm]	$\lambda_{(\text{em, max})}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	QA [%]
37a	CyH	290 / 296	604	18090	13
	Tol	292 / 296	671	19520	4
	CHCl ₃	292 / 296	695	20100	2
	THF	291 / 295	316 ^a / 721	2820 ^a / 20900	1
	CH ₂ Cl ₂	291 / 295	726	20870	1
	Schicht	290	650	15100	14
37b	CyH	286 / 292	557	16920	40
	Tol	286 / 292	606	18290	15
	CHCl ₃	287 / 293	641	19190	8
	THF	286 / 292	662	19680	1
	CH ₂ Cl ₂	287 / 292	669	19890	3
	Schicht	287 / 294	573	15620	58
37c	CyH	296 / 301	598	14120	45
	Tol	297 / 302	657	18420	14
	CHCl ₃	297 / 302	697	19410	2
	THF	297 / 301	712	19630	1
	CH ₂ Cl ₂	297 / 301	733	20150	1
	Schicht	295 / 303	621	14590	27
37d	CyH	292 / 296	620	18320	14
	Tol	297	679	19500	5
	CHCl ₃	292 / 296	709	20180	2
	THF	292 / 296	729	20660	1
	CH ₂ Cl ₂	292 / 296	739	20740	1
	Schicht	292 / 296	627	15600	32

^a: Das kurzwellige Emissionsmaximum ist auf eine Zersetzungsreaktion in THF zurückzuführen.

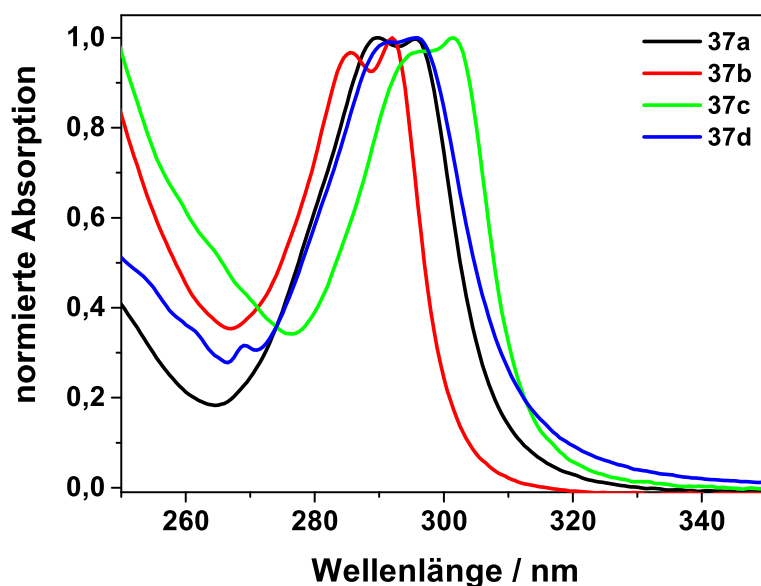


Abbildung 6.91: Absorptionsspektren der Verbindungen **37a-d** in Cyclohexan.

Die Substitution der Wasserstoffatome am anellierten Phenylring von **37b** durch Methylreste führt zu einer höheren Elektronendichte im Benzodiazaborol und daher zu einer Rotverschiebung des Maximums von **37c** im Vergleich zu **37b** um 9 nm.

Emission

Die Verbindungen **37a - c** emittieren, ebenso wie die der Verbindungen **36a - c**, Fluoreszenzstrahlung im sichtbaren Spektralbereich. Die Emissionsmaxima liegen in Cyclohexan zwischen 557 und 620 nm, während die Maxima in Dichlormethan, wie für einen Donor-Akzeptor-Farbstoff erwartet, deutlich zu größeren Wellenlängen verschoben sind ($\lambda_{max} = 669 - 739$ nm). Die sehr großen Stokes-Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu} = 14120 - 20900$ cm^{-1}) zeigen, dass die Emission mit einer geometrischen Änderung des Fluorophors im angeregten Zustand einhergeht. Die Emissionen können demnach wieder dem Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden, bei dem Ladungsdichte vom Benzodiazaborol auf die *ortho*-Carboraneinheit übertragen wird und die C-C-Bindung in der Carboraneinheit verlängert ist.

In Abbildung 6.92 sind die Emissionsspektren von **37b** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt, im Bereich von 300 - 350 nm wird keine Fluoreszenzintensität detektiert. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass der sterische Anspruch des Trimethylsilylrestes am Car-

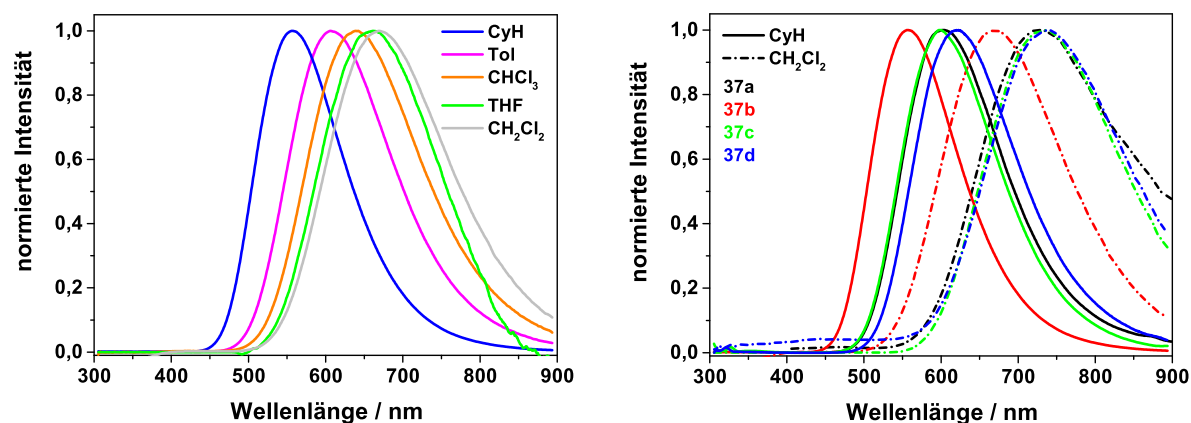


Abbildung 6.92: Normierte Emissionsspektren von **37b** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (links) und Vergleich der Emissionen von **37a** - **d** in Cyclohexan und Dichlormethan.

boran so groß ist, dass keine coplanare Anordnung der Benzodiazaborolyeinheit und der C-C-Bindung im Carboran auftritt, die eine Voraussetzung für die UV-Emission wäre.

Auf der rechten Seite der Abbildung 6.92 ist der Vergleich der Emissionsspektren von **37a** - **d** in Cyclohexan und Dichlormethan gezeigt. Auch hier ist, analog zu den Verbindungsgruppen **35** und **36**, zu sehen, dass die phenylsubstituierte Verbindung **37b** in beiden Lösungsmitteln das energiereichste Emissionsmaximum aufweist. Die Emissionsmaxima der Verbindungen **37a** und **c** sind sich dagegen in ihrer spektralen Position sehr ähnlich. Die leichte Rotverschiebung der Emissionsbande von **37d** ($\lambda_{max,CyH} = 620$ nm) im Vergleich zu der Bande von **37a** ($\lambda_{max,CyH} = 604$ nm) dokumentiert, dass das *iso*-propylsubstituierte Benzodiazaborol ein etwas stärkerer Elektronendonator ist, als das ethylsubstituierte Benzodiazaborol.

Der Vergleich der Emissionsmaxima der Verbindungsgruppen **36** und **37** in Cyclohexan in Abbildung 6.93 zeigt, dass die Emissionsmaxima der Verbindungsgruppe **37** im Vergleich zu denen der Verbindungsgruppe **36** um 9 - 17 nm zu größeren Wellenlängen verschoben sind. Diese Verschiebung weist darauf hin, dass Carborane mit einem Trimethylsilylrest am Kohlenstoffatom stärkere Elektronenakzeptoren sind, als Carborane mit einem *tert*-Butylrest. Die größte Differenz wird für die ethylsubstituierten Verbindungen **36a** und **37a** beobachtet, die geringste für die phenylsubstituierten Benzodiazaboroly-carborane **36b** und **37b**. Somit ist der Unterschied der Emissionseigenschaften zwischen den Verbindungsgruppen **36** und **37** für die Fluorophore mit einem elektronenreicheren Benzodiazaborol größer, als für Fluorophore mit einem elektronenärmeren Benzodiazaborol.

In Abbildung 6.93 sind auf der rechten Seite die Stokes-Verschiebungen der Emissionen der Carborane gegen die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels aufgetragen. Mit

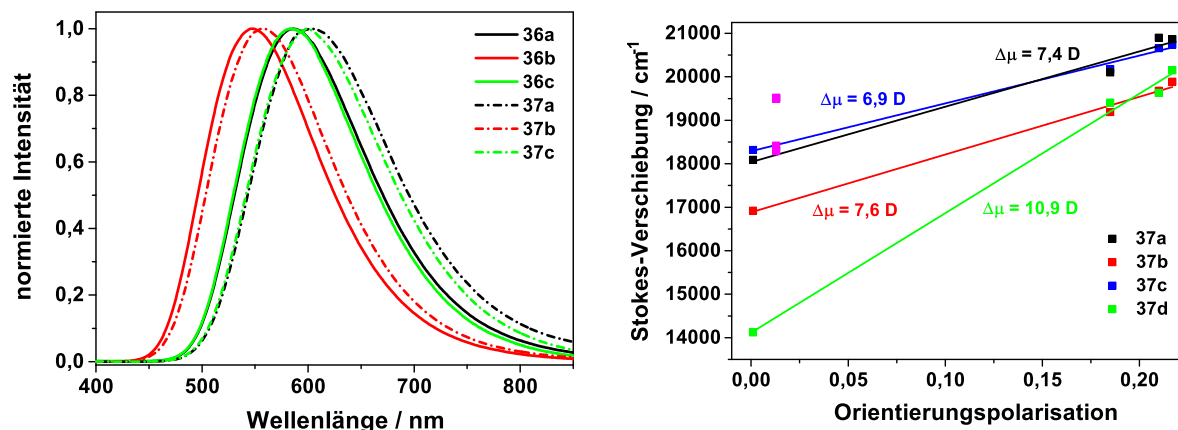


Abbildung 6.93: Vergleich der Emission von **36a - c** und **37a - c** in Cyclohexan (links) und Lippert-Mataga-Auftragungen zur Ermittlung der Übergangsdipolmomente von **37a - d** (rechts).

Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung werden aus den Auftragungen die Übergangsdipolmomente der Fluorophore **37a - d** ermittelt. Für **37a** und **37b** sind diese mit 7,4 D und 7,6 D gut vergleichbar mit den Werten von **36a** (7,6 D) und **36b** (7,7 D). Das Übergangsdipolmoment von **37c** ist mit 10,9 D signifikant größer als das Übergangsdipolmoment von **36c** (8,4 D), hier zeigt sich die höhere Akzeptorstärke der trimethylsilylsubstituierten Carboraneinheit in **37c**. Für **37d** wird ein Übergangsdipolmoment von 6,9 D ermittelt.

Emission der mikrokristallinen Schichten von **37a - d**

In Abbildung 6.97 sind auf der linken Seite Fotos der Kristallfluoreszenzen gezeigt. Auf diesen Bildern ist zu erkennen, dass die Emission, wie auch bei **36a - c**, im gelben bis roten Spektralbereich liegen. Diese Beobachtung wird durch die Maxima der Emissionsspektren der mikrokristallinen Schichten bestätigt, die im Bereich von 573 - 650 nm liegen. Überraschend ist, dass das Emissionsmaximum von **35a** zu dem von **35d** um etwa 25 nm rotverschoben ist, da durch die Messungen in Lösung gezeigt werden konnte, dass das Benzodiazaborol der Verbindungen **35d** und **37d** ein stärkerer Elektronendonator ist, als das Benzodiazaborol in **35a** und **37a**. Im Festkörper können jedoch auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Fluorophoren auftreten, welche die spektrale Lage der Emission beeinflussen. Die Emissionsbande der phenylsubstituierten Verbindung **37b** ist, wie schon für die Schichtemission der Verbindungsgruppe **36** und die Emissionen von **36a - c** und **37a - d** in Lösung diskutiert, aufgrund der geringeren Donorstärke deutlich zu höheren Energien verschoben.

Der Vergleich der Festkörperemissionen der Verbindungsgruppen **36** und **37** in Abbildung 6.94 zeigt den gleichen Trend wie der Vergleich der Emissionsspektren dieser Verbindungen in Cyclohexan. Wieder sind die Schichtemission der Verbindungsgruppe **37**, aufgrund der höheren Akzeptorstärke des trimethylsilylsubstituierten Carborans, zu denen der Verbindungen **36** zu größeren Wellenlängen verschoben (s.o.); die relative Lage der Verbindungen mit verschiedenen Resten am Benzodiazaborol zueinander bleibt aber gleich.

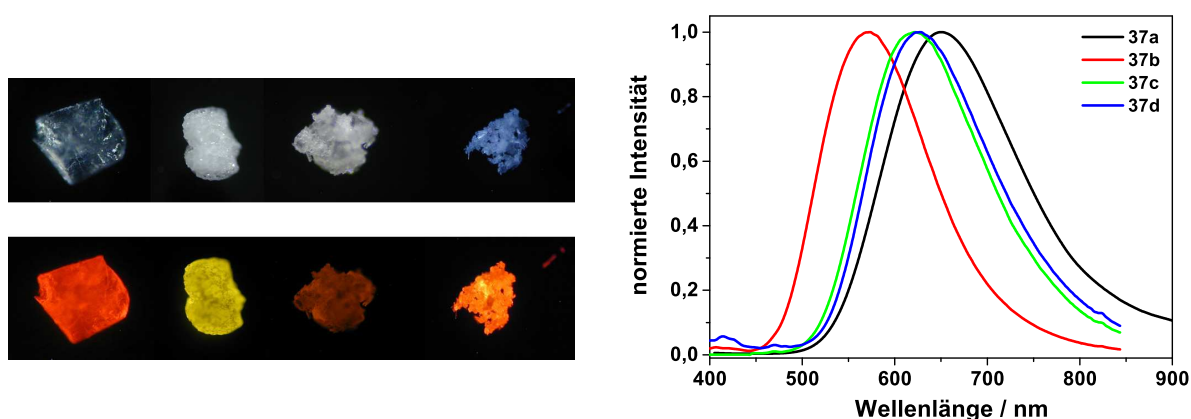


Abbildung 6.94: Fotos der Kristalle **37a - d** ohne und mit UV-Bestrahlung (links) und Emissionsspektren der mikrokristallinen Schichten **37a - d** (rechts).

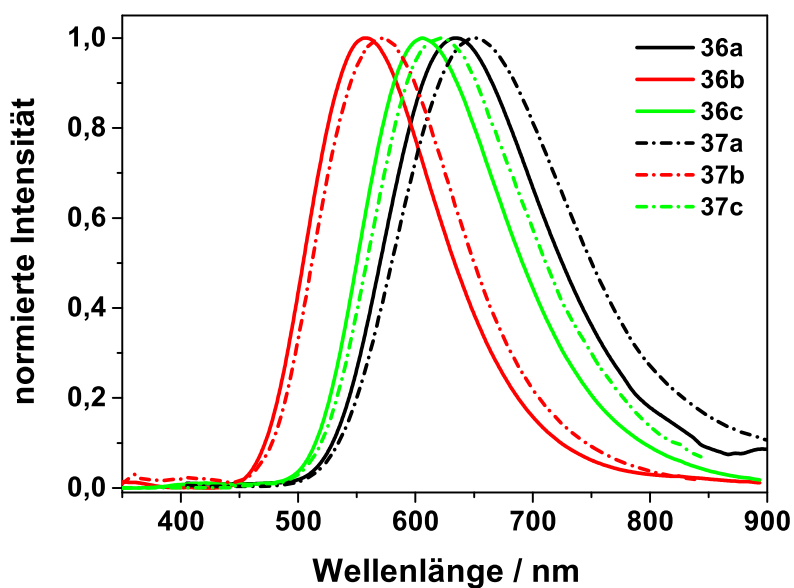


Abbildung 6.95: Vergleich der Festkörperemission von **36a - c** und **37a - c**.

Fluoreszenzlebenszeiten

Für die Fluorophore **37a** - **c** wurden Fluoreszenzlebenszeiten gemessen und die Werte (Tabelle 6.24) mit denen der Fluorophore **36a** - **c** verglichen (Tabelle 6.20). In allen Fällen kann das Abklingen der Fluoreszenzintensität monoexponentiell angepasst werden. Es wird, wie schon für **36a** - **c** diskutiert, eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeit von der Polarität des Lösungsmittels beobachtet. In Lösung sind die Ratenkonstanten der strahlungslosen Desaktivierung höher als die Fluoreszenzratenkonstanten, wobei der Unterschied zwischen diesen beiden Konstanten in Dichlormethan besonders groß ist.

Der direkte Vergleich der Lebenszeiten von **37a** - **c** mit denen von **36a** - **c** zeigt, dass außer für **37b** in Cyclohexan die Lebenszeiten der Verbindungsgruppe **36** immer kleiner sind als die der Verbindungsgruppe **37**. Die Abweichungen betragen bis zu 55 %. Die mit Hilfe der Quantenausbeute berechneten natürlichen Lebenszeiten von **37a** und **37b** stimmen wieder besser mit denen von **36a** und **36b** überein, hier beträgt die maximale Abweichung 22%. Lediglich für **36c** und **37c** liegen die Abweichungen der natürlichen Lebenszeit in der selben Größenordnung wie bei den gemessenen Lebenszeiten.

Tabelle 6.24: Fluoreszenzlebenszeiten, natürliche Lebenszeiten und Ratenkonstanten der Fluoreszenz und der nichtstrahlenden Desaktivierung von **37a** - **c**.

Lösungsmittel		τ [ns]	ϕ [%]	τ_0 [ns]	$k_r \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	$k_{nr} \cdot 10^6$ [s ⁻¹]
37a	CyH	2,91	13	22,3	44,8	299,5
	CH ₂ Cl ₂	0,45	1	44,8	22,3	2209,8
	Schicht	3,73	14	26,7	37,5	230,5
37b	CyH	5,63	40	14,1	71,0	106,5
	CH ₂ Cl ₂	0,87	3	29,1	34,3	1109,8
	Schicht	6,54	58	11,3	88,7	64,2
37c	CyH	3,76	45	8,3	119,8	146,4
	CH ₂ Cl ₂	0,40	1	39,6	25,3	2500
	Schicht	4,72	27	17,5	57,2	154,7

Die Rotverschiebung der Emissionsmaxima von **37a - c** zu denen von **36a - c** führt zu einer kürzeren Lebenszeit. Die Rotverschiebung entspricht einer Abnahme der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand. Diese geringere Energiedifferenz kann dazu führen, dass die Energie einfacher über strahlungslose Desaktivierungsprozesse abgegeben werden kann und somit die Lebenszeit des angeregten Zustands abnimmt.

Fluoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen

Für die Fluorophore **37a - c** kann der Einfluss der Solvenzrelaxation auf die Emissionsspektren bei Raumtemperatur ebenfalls durch Messungen bei 77 K veranschaulicht werden. In Tabelle 6.25 sind die Emissionsmaxima der Fluorophore bei beiden Temperaturen angegeben.

In Cyclohexan und bei den Festkörpermessungen werden für **37a - c** wie erwartet nur geringe Verschiebungen des Emissionsmaximums als Folge der Abkühlung beobachtet ($\Delta\lambda_{CyH} = 3 - 16$ nm; $\Delta\lambda_{Schicht} = 4 - 12$ nm). In Dichlormethan werden dagegen Verschiebungen von 93 – 134 nm beobachtet, diese Werte sind gut vergleichbar mit denen der Verbindungen **36a - c** ($\Delta\lambda_{CH_2Cl_2} = 98 - 117$ nm). Exemplarisch sind in Abbildung 6.96 die Emissionsspektren von **37b** bei Raumtemperatur und 77 K gezeigt.

Wenn die Veränderung des Emissionsmaximums mit der Temperatur betrachtet wird (Abbildung 6.97), zeigt sich das selbe Verhalten wie bei den Verbindungen **36a - c**.

Tabelle 6.25: Vergleich der Raumtemperatur-Emissionsmaxima (RT) von **36a - c** mit denen bei 77 K.

	LM	$\lambda_{em,max,RT}$ [nm]	$\lambda_{em,max,77 K}$ [nm]
37a	CyH	604	607
	CH ₂ Cl ₂	726	618
	Schicht	650	656
37b	CyH	557	566
	CH ₂ Cl ₂	669	576
	Schicht	573	569
37c	CyH	620	604
	CH ₂ Cl ₂	739	605
	Schicht	627	615

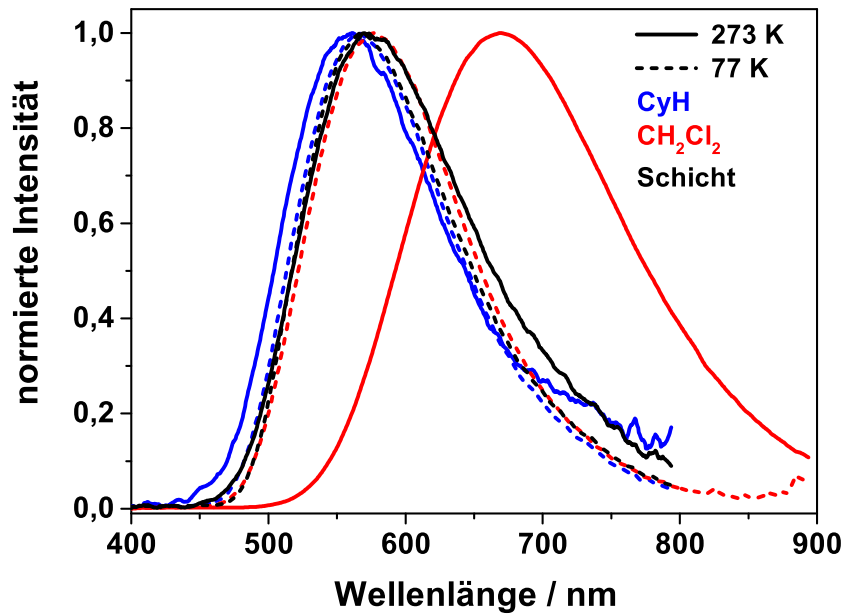


Abbildung 6.96: Emissionsspektren von **37b** in Cyclohexan, Dichlormethan und des Feststoffs bei Raumtemperatur und 77 K.

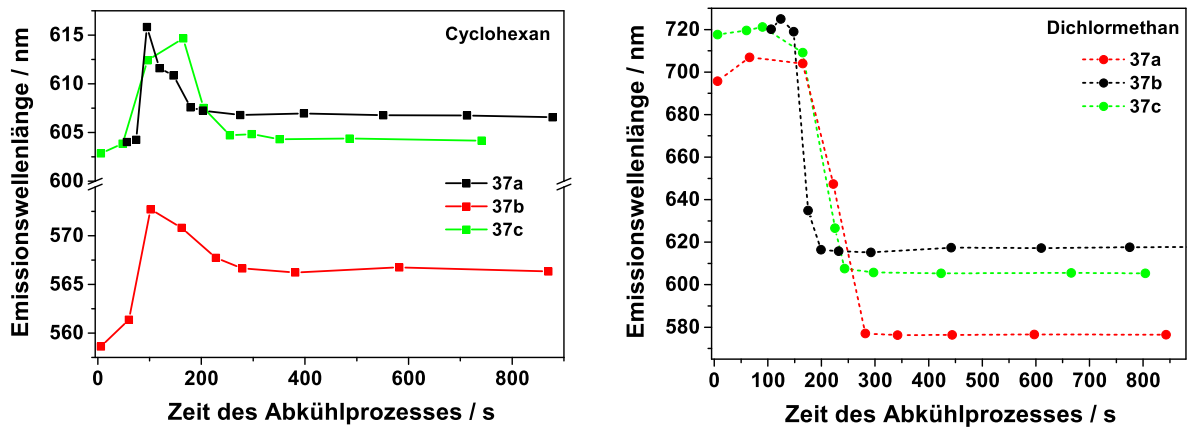


Abbildung 6.97: Veränderung der Emissionsmaxima der Verbindungen **37a** - **c** beim Abkühlen in Cyclohexan (links) und Dichlormethan (rechts).

Nach der Zugabe von flüssigem Stickstoff werden die Lösungsmittel zunächst viskos und die Emissionsmaxima verschieben sich zu größeren Wellenlängen. Gefriert das Lösungsmittel anschließend, so ist in Dichlormethan die deutliche Blauverschiebung des Emissionsmaximums zu beobachten, die auf das Fehlen der Solvenzrelaxation bei tiefen

Tabelle 6.26: Vergleich der Raumtemperatur-Emissionseigenschaften (RT) von **37a** – **c** mit denen bei 77 K.

	LM	τ_{RT} [ns]	$\tau_{77\ K}$ [ns]	Φ_{RT} [%]	$\Phi_{77\ K}$ [%]
37a	CyH	2,91	5,55	13	25
	CH ₂ Cl ₂	0,45	5,60	1	25
	Schicht	3,73	5,21	14	20
37b	CyH	5,63	6,54	40	46
	CH ₂ Cl ₂	0,87	7,30	3	52
	Schicht	6,54	7,37	58	65
37c	CyH	3,76	6,77	45	81
	CH ₂ Cl ₂	0,40	5,46	1	65
	Schicht	4,72	5,89	27	34

Temperaturen zurückgeführt werden kann (rechts in Abbildung 6.97).

In Cyclohexan ist die spektrale Position der Emissionsmaxima von **37a** und **37c** bei 77 K sehr ähnlich zu der Position der Maxima bei Raumtemperatur. Für die phenylsubstituierte Verbindung **37b** wird dagegen, wie bei der phenylsubstituierten Verbindung **36b**, eine Rotverschiebung beobachtet, deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte. Allerdings zeigt die Analogie der Eigenschaften von **36b** und **37b**, dass die Substituenten am Benzodiazaborol einen Einfluss auf die Veränderung der Fluorophoremmission beim Abkühlen haben.

Tabelle 6.26 zeigt die Auflistung der gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten der Verbindungen **37a** - **c** bei Raumtemperatur und bei 77 K. Die stärkste Veränderung der Lebenszeiten wird erneut für das Abkühlen der Proben in Dichlormethan beobachtet ($\tau_{RT} = 0,396 - 0,874$ ns; $\tau_{77\ K} = 5,462 - 7,295$ ns).

Im Gegensatz zu den Verbindungen **36a** - **c** wird auch für **37a** - **c** in Cyclohexan und im Festkörper eine deutliche Veränderung der Lebenszeiten detektiert. Bei 77 K liegen die Lebenszeiten der Verbindungen **37** zwischen 5,21 und 7,37 ns und damit im selben Bereich wie die Tieftemperaturlebenszeiten der Verbindungen **36**, die Lebenszeiten von **37b** sind sogar größer als die von **36b**. Da bei Raumtemperatur für **37a** - **c** in beiden Lösungsmitteln und in der Schicht kleinere Werte als für die Verbindungen **36** beobachtet werden, zeigt sich auch hier, dass das Abkühlen auf **37a** - **c** einen größeren Einfluss hat.

Eine mögliche Erklärung für die stärkere Abhängigkeit der Fluoreszenzlebenszeiten von der Temperatur für **37a** - **c** im Vergleich zu **36a** - **c** kann die höhere Akzeptorstärke

der Carboraneinheit in **37a - c** sein. Durch die höhere Akzeptorstärke ist der angeregte Zustand dieser Fluorophore polarer und die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Fluorophor sind bei Raumtemperatur größer.

Dieser Einfluss zeigt sich auch in den Quantenausbeuten bei 77 K, die aus den gemessenen Lebenszeiten und den natürlichen Lebenszeiten in Tabelle 6.24 berechnet werden. Die Änderungen der Quantenausbeuten zwischen Raumtemperatur und 77 K sind für **37a - c** größer als für **36a - c**. Während die Quantenausbeuten in Cyclohexan bei Raumtemperatur zwischen 13 und 45 % liegen, werden für die Tieftemperaturmessungen Werte von 25 - 81 % ermittelt. Die Quantenausbeuten in Dichlormethan sind bei 77 K mit Werten zwischen 25 und 65 % vergleichbar zu denen in Cyclohexan, während bei Raumtemperatur eine Größenordnung zwischen den Werten liegt.

Die Tieftemperaturmessungen für die Fluorophore **37a - c** zeigen, dass auch für diese Verbindungen bei Raumtemperatur eine starke Wechselwirkung mit dem polaren Dichlormethan auftritt. Außerdem bestätigt der Vergleich mit der Tieftemperaturspektren von **37a - c** mit den Spektren von **36a - c**, dass die Akzeptorstärke der Carboraneinheit mit dem Trimethylsilylrest in **37a - c** höher ist als die der Carboraneinheit mit einem *tert*-Butylrest in **36a - c**. Das Verhalten bei 77 K zeigt weiterhin, dass sich dieser Einfluss bei tiefen Temperaturen verringert.

6.4.4 Zusammenfassung

Die Kombination von Benzodiazaborolyeinheiten mit *ortho*-Carboranen liefert Donor-Akzeptor-Farbstoffe mit sehr interessanten Fluoreszenzeigenschaften. Durch die spektroskopische Analyse dieser Farbstoffe kann gezeigt werden, dass sowohl die Substituenten am Benzodiazaborol als auch der weitere Substituent am *ortho*-Carboran einen Einfluss auf die Emissionseigenschaften haben.

Die Messungen zeigen, dass der sterische Anspruch des Substituenten am Kohlenstoffatom des *ortho*-Carborans den B-N-C-C-Torsionswinkel zwischen Benzodiazaborolyeinheit und der Carboran-C-C-Bindung beeinflusst. Dieser Winkel bestimmt die Art der beobachteten Emission. Eine coplanare Anordnung der beiden Einheiten führt zu einer UV-Emission. Bei einer orthogonalen Anordnung wird dagegen eine sichtbare Charge-Transfer-Emission beobachtet. Im angeregten Zustand wird hierbei Ladungsdichte vom Benzodiazaborol auf die Carboraneinheit übertragen, die zusätzliche Ladungsdichte führt, in Übereinstimmung mit der Wadeschen Regel, zu einer Verlängerung der C-C-Bindung im Carboran. Die Änderungen der Fluorophorgeometrie bei der Charge-Transfer-Emission führen zu sehr großen Stokes-Verschiebungen.

Das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom des Carboran-Clusters in den Verbindungen **35a - c** ist so klein, dass eine Rotation um die Benzodiazaborol-Carboran-Bindung stattfinden kann. Für diese Verbindungen werden, je nach Substituenten am Benzodiazaborol, die UV-Emission (**35b**, **35c**), die Charge-Transfer-Emission (**35d**) oder beide Emissionen (**35a**) beobachtet. Die Quantenausbeuten dieser Verbindungen sind für beide Emissionsbanden sehr gering. Im Festkörper kann ausschließlich die Charge-Transfer-Emission beobachtet werden, die Schichten von **35b** und **35c** emittieren nicht.

Der sterische Anspruch des *tert*-Butylrestes in der Verbindungsgruppe **36** und des Trimethylsilylrestes in der Verbindungsgruppe **37** ist so groß, dass die B-N-C-C-Torsionswinkel im Kristall zwischen 79,2° und 89,6° liegen und auch in Lösung ausschließlich die Charge-Transfer-Emission beobachtet wird. Die Quantenausbeuten sind, aufgrund der gehinderten Rotation um die Bor-Kohlenstoffbindung zwischen Benzodiazaborol und Carboran, signifikant höher als die der anderen Carboran-Verbindungen **30-35d**.

Der Vergleich der Emissionsspektren der Verbindungsgruppen **35**, **36** und **37** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zeigt, dass der angeregte Zustand, der zu der UV-Emission führt, nur gering polar ist. Im Gegensatz dazu ist der angeregte Zustand, der zu einer Charge-Transfer-Emission führt, sehr polar. Hier hat die Polarität des Lösungsmittels einen sehr großen Einfluss auf die Emissionseigenschaften. Im polaren Dichlormethan wird die größte Rotverschiebung der Emission beobachtet, diese geht mit kurzen Lebenszeiten des angeregten Zustandes und hohen Ratenkonstanten für die strahlungslose Desaktivierung einher. Messungen bei 77 K können den Einfluss der Solvenzrelaxation auf die Charge-Transfer-Emission verdeutlichen, bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Emissionseigenschaften im polaren Dichlormethan nur wenig von denen im unpolaren Cyclohexan.

Anhand des Vergleiches der Emissionen der Verbindungsgruppen **36** und **37** untereinander kann gezeigt werden, dass die Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit von den Substituenten R¹ und R² am Benzodiazaborol abhängt. Die Donorstärke nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: R¹ = Ph, R² = H < R¹ = Ph, R² = Me < R¹ = Et, R² = H < R¹ = *i*Pr, R² = H. Der Vergleich der Emissionseigenschaften der Verbindungsgruppen **36** und **37** zeigt außerdem, dass die trimethylsilylsubstituierte Carboraneinheit ein stärkerer Elektronenakzeptor ist, als die *tert*-butylsubstituierte Carboraneinheit.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die umfassende spektroskopische Charakterisierung von Fluoreszenzfarbstoffen ist für die Entwicklung neuer Farbstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften für technische Anwendungen essentiell. Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften borbasierter Donor-Akzeptor-Farbstoffe. In Farbstoffen dieser Art findet bei der optischen Anregung eine Ladungsverschiebung von der Donor- auf die Akzeptoreinheit statt. Die hieraus resultierenden Fluoreszenzeigenschaften können in opto-elektronischen Bauteilen, wie organischen Leuchtdioden oder optischen Schaltern genutzt werden. Grundlage für die gezielte Synthese von Farbstoffen mit spezifischen optischen Eigenschaften ist das Verständnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Struktur der Fluorophore und ihrer photophysikalischen Funktionalität.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die spektroskopischen Eigenschaften von borbasierten Farbstoffen und ihrer Grundkörper systematisch untersucht. Die Kombination dieser Ergebnisse mit den Resultaten quantenmechanischer Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen erlaubte einen tiefen Einblick in den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und optischen Eigenschaften.

Zur erfolgreichen Realisierung der Farbstoffanalyse ist die Kombination mehrerer komplementärer spektroskopischer Techniken notwendig. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war daher die Weiterentwicklung der in der Arbeitsgruppe PCI der Universität Bielefeld vorhandenen statischen und dynamischen Fluoreszenztechniken. Das bestehende Anregungs-Emissions-Spektrometer diente der Charakterisierung der statischen Fluoreszenzeigenschaften von Fluorophoren in Lösung. Da jedoch für technische Anwendungen von Farbstoffen insbesondere die Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper von Bedeutung sind, wurde das Spektrometer im Rahmen dieser Arbeit um eine Ulbrichtkugel erweitert. Die Ulbrichtkugel bietet die Möglichkeit Fluoreszenzspektren von Festkörpern zu messen und deren Quantenausbeuten zu bestimmen. Um das Potenzial dieses neuen Aufbaus optimal nutzen zu können, wurde eine neue Kalibrations- und Auswerterroutine entwickelt. Die Qualität und Gültigkeit des neuen Systems wurde

durch sorgfältige Testmessungen mit spektroskopisch gut charakterisierten Fluoreszenzfarbstoffen demonstriert. Somit steht nun eine neue Methode zur Verfügung, mit deren Hilfe die Emissionseigenschaften von Festkörpern systematisch analysiert werden können.

Ein Problem bei den bisherigen dynamischen Fluoreszenzmessungen war die hohe Lichtintensität, die zur Anregung der Fluorophorproben verwendet werden musste und Photoreaktionen begünstigt hat. Die Lösung für dieses Problem ist das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute *time-correlated single photon-counting*-Experiment. Die Kombination eines Kurzpulslasersystems mit einem Detektionssystem hoher Sensitivität und Zeitauflösung ermöglicht die Bestimmung von Lebenszeiten angeregter Zustände. Da dieses Experiment der Detektion einzelner Photonen dient, kann nun mit sehr geringen Lichtintensitäten gearbeitet werden. Die Intensität der Laserstrahlung zur Anregung von Fluorophoren konnte, im Vergleich zu früheren Experimenten, um 5 – 6 Größenordnungen reduziert werden. Als Folge der geringeren Intensität konnte der Anteil von Photoreaktionen in der Probenlösung erheblich vermindert werden. Gleichzeitig erlaubt die hohe Sensitivität des Detektionssystems auch die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten von Farbstoffen mit extrem geringen Quantenausbeuten.

Die für das *time-correlated single photon-counting*-Experiment entwickelte Probeneinheit gestattet zudem die Analyse von Fluorophoren in Lösung und im Festkörper. Mit diesem Experiment konnte daher der Einfluss der Fluorophorumgebung auf die Stabilität angeregter Zustände analysiert werden. Wesentlich weiterentwickelt wurde auch die Möglichkeit zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Fluorophorumgebung auf die beobachtete Emission. Da sich die Geschwindigkeit der Solvenzrelaxation temperaturabhängig ändert, kann anhand von Tieftemperaturmessungen der große Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die beobachtete Fluoreszenz demonstriert werden. Die Erweiterung der statischen und dynamischen Fluoreszenzexperimente um eine Tieftemperaturprobenhalterung hat Messungen im Temperaturbereich zwischen 77 K und 293 K ermöglicht.

Die Kombination der bestehenden, weiterentwickelten und neu aufgebauten Messmethoden wurde in dieser Arbeit für die umfassende spektroskopische Charakterisierung von Donor-Akzeptor-Farbstoffen mit Benzodiazaborolyl- und *ortho*-Carboraneinheiten genutzt. Der Fokus der spektroskopischen Analyse dieser Farbstoffe lag dabei auf der Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Die Charakterisierung der Fluoreszenz einzelner Grundkörper der Donor-Akzeptor-Farbstoffe hat die Voraussetzung geschaffen, die optischen Eigenschaften komplexer Systeme im Detail zu verstehen.

Alkylsubstituierte Benzodiazaborole agieren bei der optischen Anregung als Elektronen-

donor. Die Kombination mit geeigneten Akzeptorfunktionen führt zu Donor-Akzeptor-Farbstoffen, die intensive Fluoreszenzen im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. In dieser Arbeit konnte anhand der Solvatochromie der Emission eine signifikante Ladungstrennung im angeregten Zustand bestätigt werden. Mittels systematischer Untersuchung von Fluorophoren mit zwei verschiedenen Donoreinheiten konnte zudem die Donorstärke der Benzodiazaborolyeinheit eingeordnet werden. Sie ist größer als die Donorstärke der MeO-, oder SMe-Gruppe, jedoch kleiner als die der Dimethylaminoeinheit.

Die Kombination der elektronendonierenden Benzodiazaborolyeinheit mit verschiedenen Akzeptoreinheiten erlaubt die gezielte Entwicklung von Farbstoffen mit speziellen optischen Eigenschaften. Es wurden Fluoreszenzen im gesamten sichtbaren Spektralbereich erhalten; die großen Quantenausbeuten von bis zu 100 % unterstreichen zudem die Eignung der borbasierten Farbstoffe für opto-elektronische Anwendungen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften der Benzodiazaborole eine „Umpolung“ der Einheit von einer Donor- zu einer Akzeptorfunktion erlauben. Die Substitution der Alkylreste durch perfluorierete, elektronenziehende Aromaten an den Stickstoffatome erhöht die Elektrophilie des Boratoms und verändert somit seine Reaktivität. Perfluorarylsubstituierte Benzodiazaborole weisen Fluoreszenzeigenschaften auf, die sich deutlich von denen ihrer alkylsubstituierten Analoga unterscheiden. So wurden bei diesen Verbindungen zum Teil duale Fluoreszenzen beobachtet. Anhand der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften perfluorarylsubstituierter Grundkörper konnte nachgewiesen werden, dass neben einem Charge-Transfer von der Donor- auf die Akzeptoreinheit auch ein Charge-Transfer-Übergang innerhalb der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolyeinheit möglich ist. Da im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass das Benzodiazaborol durch die Variation der Substituenten sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor fungieren kann, bietet die Kombination zweier Benzodiazaborolyeinheiten mit ethyl- und perfluoraryl-Substituenten die einmalige Möglichkeit, Donor-Akzeptor-Farbstoffe zu kreieren, in denen beide funktionelle Gruppen der gleichen Substanzklasse entstammen. Die Fluoreszenzeigenschaften dieser neuartigen Verbindungen bestätigen einen Ladungstransfer vom ethylsubstituierten auf das perfluorarylsubstituierte Benzodiazaborol bei der optischen Anregung.

Borbasierte Fluoreszenzfarbstoffe können als optische Fluoridsensoren eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein kinetisches Modell der Reaktion von Fluorid mit einem Farbstoff entwickelt, der sowohl ethylsubstituierte Benzodiazaboroly- als auch Dimesitylboryleinheiten beinhaltet. In diesem Farbstoff reagiert die Dimesitylboryleinheit als Fluoridakzeptor. Die Titration mit Fluorid erlaubte die Bestimmung der

Komplexbildungskonstante aus den spektroskopischen Messungen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass bereits kleinste Mengen Fluorid anhand der Fluoreszenz des Farbstoffes effektiv nachgewiesen werden können.

Wird das ethylsubstituierte Benzodiazaborol durch ein perfluorarylsubstituiertes ersetzt, so weist dieses aufgrund seiner höheren Elektrophilie eine größere Fluoridionenaffinität auf als die Dimesitylboryleinheit. Auch hier wurden Komplexbildungskonstanten erhalten, die die hervorragende Eignung borbasierter Farbstoffe als Fluoridsensoren unterstreichen.

Ein wichtiger Teil der Arbeit war die erstmalige systematische Analyse der photophysikalischen Eigenschaften von *ortho*-carboranbasierten Farbstoffen. Diese Verbindungen weisen zumeist komplexe Fluoreszenzeigenschaften auf, die stark von den Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Carborans abhängen. Es wurde eine große Abhängigkeit der Emissionseigenschaften vom Aggregatzustand der Proben dokumentiert. Während in Lösung oft eine duale Fluoreszenz in Kombination mit sehr geringen Quantenausbeuten nachgewiesen wurde, zeigten mikrokristalline Schichten Emissionen im langwelligen Bereich mit hohen Quantenausbeuten und außergewöhnlich großen Stokes-Verschiebungen.

Die Ursache der dualen Fluoreszenz in Lösung konnte durch die Kombination statischer und dynamischer Fluoreszenzmessungen und mit Hilfe der Resultate quantenmechanischer Rechnungen aufgeklärt werden. Im UV-Bereich sind Emissionen zu beobachten, die auf lokale Übergänge in den aromatischen Substituenten der Carborane zurückgeführt werden können. Sichtbare Emissionen werden dagegen beobachtet, wenn Ladungsdichte auf den Carboran-Cluster übertragen wird. Infolge des Ladungsübertrags kommt es zu einer geometrischen Änderung im Carboran, die die Ursache für die extrem großen Stokes-Verschiebungen der Emissionen ist.

Die Kombination von *ortho*-Carboranen mit Benzodiazaborolyeinheiten führt zu Donor-Akzeptor-Farbstoffen, deren Eigenschaften über die Variation der Reste an beiden funktionellen Einheiten beeinflusst werden können. Die systematische spektroskopische Charakterisierung dieser Farbstoffe hat gezeigt, dass elektronenschiebende Reste am Benzodiazaborol in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Resten am *ortho*-Carboran zu intensiven Emissionen im roten Spektralbereich führen. Auch für diese Verbindungen werden im Festkörper außergewöhnlich große Stokes-Verschiebungen in Kombination mit hohen Quantenausbeuten von bis zu 70% nachgewiesen. Diese Eigenschaften der Festkörper machen carboranbasierte Farbstoffe zu besonders interessanten Fluorophoren für den Einsatz in opto-elektronischen Bauteilen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verbesserten, beziehungsweise neu aufgebauten Techniken erlauben eine einzigartige, nahezu vollständige Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften beliebiger Substanzen. Besonders wichtig ist die neu hinzugekommene Möglichkeit zur Untersuchung der Fluoreszenz von Festkörpern. Diese bietet die Grundlage für zukünftige systematische Untersuchungen von Festkörperschichten für verschiedene Anwendungsgebiete.

Einige Eigenschaften von Festkörpern, wie nichtlineare Eigenschaften oder die elektronische Leitfähigkeit, werden jedoch bevorzugt in makroskopischen Kristallen beobachtet. Die Erweiterung des Anregungs-Emissions-Spektrometers um eine Mikroskopeinheit könnte die Grundlage zur spektroskopischen Charakterisierung von Kristallen bilden. Diese Erweiterung wäre zudem für systematische Studien zum Einfluss der Morphologie von Schichten auf ihre optischen Charakteristika interessant. Schichten, die mittels Sublimation, spin-coating oder Verdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten Lösung erzeugt werden, unterscheiden sich in ihrer Morphologie, somit sind auch Unterschiede in den Fluoreszenzeigenschaften zu erwarten.

Die Erweiterung des Anregungs-Emissions-Spektrometers um eine IR-Kamera könnte hierbei das Spektrum der Farbstoffe vergrößern, die mit dem System analysiert werden können. Für die Untersuchung schnellerer Kinetiken ist zudem eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Datenverarbeitung bei der Messung von Anregungs-Emissions-Spektren erstrebenswert.

Auch im Bereich der dynamischen Untersuchung der Fluoreszenz kann eine höhere Zeitauflösung die Voraussetzung für die Analyse neuer Aspekte der Fluoreszenz schaffen. Ein System mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich würde die direkte Beobachtung dynamischer Prozesse, wie Energietransfer- und Reorganisationsprozesse im Fluorophor, ermöglichen. Die Integration eines Pulsselektors könnte zudem das Fenster für die Detektion der zeitlichen Veränderung der Fluoreszenzintensität vergrößern. Die Entwicklung dieser neuen analytischen Werkzeuge könnte das Potenzial zur Analyse des Zusammenhangs zwischen chemischen Struktur und photophysikalischer Funktionalität verschiedenster Verbindungen weiter vergrößern.

Abkürzungsverzeichnis

AcN	Acetonitril
AE-Spektrum	Anregungs-Emissions-Spektrum
AES	Anregungs-Emissions-Spektroskopie
AIE	<i>Aggregation induced emission</i>
Alkyl	allgemein: organischer aliphatischer Rest
Aryl	allgemein: organischer aromatischer Rest
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	<i>charge coupled device</i>
cm ⁻¹	inverse Zentimeter
CM 102	Coumarin 102
CM 120	Coumarin 120
CM 153	Coumarin 153
CT	<i>Charge Transfer</i> (Ladungstransfer)
CyH	Cyclohexan
D	Debye
DCM	Dichlormethan
DCM*	4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethylamino-styryl)-4-H-pyran
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMABN	4,4-Dimethylaminobenzonitril
DPA	Diphenylanthracen
Et	Ethyl
^F Aryl	Perfluoriertes Aromat
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propylalkohol
IR	Infrarot
IRF	<i>Instrument response function</i>
Konf	Konformation

LCT	<i>Local Charge Transfer</i>
LE	<i>Local Excitation</i>
LM	Lösungsmittel
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MCP	<i>Multi-Channel-Plate</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	Molekülorbital
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
nm	Nanometer
OLED	<i>organic light-emitting diode</i>
<i>ortho</i> -Carboran	1,2-Dicarba- <i>closo</i> -Dodecarboran
Ph	Phenyl
p.A.	<i>purum analysi</i>
PMT	<i>Photomultiplier tube</i>
POPOP	1,4- <i>Bis</i> -(5-phenyloxazol-2-yl)-benzol
ppm	<i>parts per million</i>
PPO	2,5-Diphenyloxazol
PTA	<i>picosecond time Analyzer</i>
Py 2	1-Ethyl-4-(4-(<i>p</i> -Dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl-) pyridiniumperchlorat
RCT	<i>Remote Charge Transfer</i>
Rho 101	Rhodamin 101
Rho B	Rhodamin B
ROI	<i>region of interest</i>
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
TBAF	<i>tetra</i> -Butylammoniumfluorid
TCSPC	<i>time-correlated single photon counting</i>
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
UV	Ultraviolett
VIS	<i>visible</i>
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Literaturverzeichnis

- [1] L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler und B. Neumann, N-Aryl- and N-Thienylcarbazoles with Dimesitylboryl and 1,3,2-Benzodiazaborolyl Functions, *Eur. J. Inorg. Chem.* **20** (2011), 3091–3101.
- [2] L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Böhling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammler und B. Neumann, Syntheses, crystal structures, photophysical and theoretical studies of 1,3,2-benzodiazaborolyl-functionalized diphenylacetylenes, *Dalton Trans.* **40** (2011), 4434–4446.
- [3] L. Weber, D. Eickhoff, J. Kahlert, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann und M. Fox, Diazaborolyl-boryl push-pull systems with ethynylene-arylene bridges as 'turn-on' fluoride sensors, *Dalton Trans.* **41** (2012), 10328–10346.
- [4] L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Harder und M. Fox, Luminescence properties of *C*-diazaborolyl-*ortho*-carboranes as Donor-Acceptor Systems, *Chem. Eur. J.* **18** (2012), 8347–8357.
- [5] H. Kuhtz, F. Cheng, S. Schwedler, L. Böhling, A. Brockhinke, L. Weber, K. Parab und F. Jäkle, Luminescent diazaborolyl-functionalized polystyrene, *ACS Macro Lett.* **1** (2012), 555–559.
- [6] L. Weber, H. Kuhtz, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Mazière, H.-G. Stammler und B. Neumann, Syntheses of rod-shaped fluorescent 1,3,2-benzodiazaboroles with phosphonium and phosphane chalcogenide acceptor functions, *Dalton Trans.* **41** (2012), 10440–10452.

- [7] L. Weber, J. Kahlert, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Harder, P. Low und M. Fox, Electrochemical and spectrochemical studies of *C*-diazaborolyl-*ortho*-carboranes, *Dalton Trans.* **42** (2013), 2266–2281.
- [8] L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, C. Darrigan, A. Dargelos, H.-G. Stammler und B. Neumann, 1,3,2-Benzodiazaboroles with 1,3-pentafluorophenyl and tetrafluoropyridyl substituents as building blocks in luminescent compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **24** (2013), 4268–4279.
- [9] L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, J. Halama, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, C. Nervi, R. Harder und M. Fox, *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)dicarba-*closo*-dodecaboranes: Synthesis, structures, photo-physics and electrochemistry, *Dalton Trans.* **42** (2013), 4268–4279.
- [10] L. Weber, J. Halama, K. Hanke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann und M. Fox, On the ambiguity of 1,3,2-Benzodiazaboroles as donor/acceptor functionalities in luminescent molecules, *Dalton Trans.* **43** (2014), 3347–3363.
- [11] J. Lacowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2. Auflage, Springer Verlag (1999).
- [12] G. Stokes, On the change of refrangibility of light, *Phil. Trans. R. Soc.* **142** (1852), 463–562.
- [13] D. Birch, Fluorescence detections and directions, *Meas. Sci. Technol.* **22** (2011), 052002.
- [14] B. Valeur, *Molecular fluorescence: Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [15] A. Barik, S. Nath und H. Pal, Effect of the solvent polarity on the photophysical properties of coumarine-1 dye, *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 10202–10210.
- [16] H. Kuhn und A. Schweig, Theoretical treatment of solvent effects on the electronic spectra of polar organic dye Molecules, *Chem. Phys. Lett.* **1** (1967), 255–259.
- [17] A. Konar, J. Shah, V. Lozovoy und M. Dantus, Optical Response of Fluorescent Molecules Studied by Synthetic Femtosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. Lett.*

- 3** (2012), 1329–1335.
- [18] W. Sibbett, A. Lagatsky und C. Brown, The Development and application of femtosecond laser systems, *Opt. Express* **20** (2012), 6989–7001.
- [19] P. Kapusta, R. Machán, A. Benda und M. Hof, Fluorescence Lifetime Correlation Spectroscopy (FLCS): Concepts, Applications and Outlook, *Int. J. Mol. Sci* **13** (2013), 12890–12910.
- [20] D. O'Connor, *Time-correlated single photon counting*, Academic Press (1984).
- [21] A. Loudet und K. Burgess, BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, *Chem. Rev.* **107** (2007), 4891–4932.
- [22] S. Aragón und R. Pecora, Fluorescence correlation spectroscopy as a probe of molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **64** (1976), 1791–1815.
- [23] T. Ha, T. Laurence, D. Chemla und S. Weiss, Polarization Spectroscopy of Single Fluorescent Molecules, *J. Phys. Chem.* **103** (1999), 6839–6850.
- [24] W. Chen, X. Tu und X. Guo, Fluorescent gold Nanoparticles-based fluorescence sensor for Cu²⁺ ions, *Chem. Commun.* **13** (2009), 1736–1738.
- [25] Q. Zhao, R.-F. Li, S.-K. Xing, X.-M. Liu, T.-L. Hu und X.-H. Bu, A Highly Selective On/Off Fluorescence Sensor for Cadmium(II), *Inorg. Chem.* **50** (2011), 10041–10046.
- [26] M. Tantama, Y. Hung und G. Yellen, Imaging Intracellular pH in Live Cells with a Genetically Encoded Red Fluorescent Protein Sensor, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011), 10034–10037.
- [27] Y. Xu, Z. Jiang, Y. Xiao, F.-Z. Bi, J.-Y. Miao und B.-X. Zhao, A new fluorescent pH probe for extremely acidic conditions, *Anal. Chim. Acta* **820** (2014), 146–151.
- [28] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M. Berberan-Santos und O. Wolfbeis, Dual Fluorescence Sensor for Trace Oxygen and Temperature with Unmatched Range and Sensitivity, *Anal. Chem.* **80** (2008), 6449–6457.

- [29] W. Moerner und D. Fromm, Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy, *Rev. Sci. Instr.* **74** (2003), 3597–3621.
- [30] S. Hess, S. Huang, A. Heikal und W. Webb, Biological and Chemical Applications of Fluorescence Correlation Spectroscopy: A Review, *Biochemistry* **41** (2002), 697–706.
- [31] F. Festy, S. Ameer-Berg, T. Ng und K. Suhling, Imaging proteins *in vivo* using fluorescence lifetime microscopy, *Mol. BioSyst.* **3** (2007), 381–391.
- [32] S. Schwedler, Mehrdimensionale Fluoreszenzspektroskopie zur Analyse des Zusammenhangs zwischen Struktur und Funktion von Makromolekülen, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2009).
- [33] R. Plessow, Entwicklung und Charakterisierung einer Methode zur Untersuchung von Makromolekülen mit Hilfe zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz und Anregungs-Emissionsspektroskopie, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2003).
- [34] K. Lotte, 3D-Fluoreszenzspektroskopie mit Tryptophan und Tryptophan-Analoga: von Lösungsmiteleinflüssen zu Proteinkonformationen, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2004).
- [35] J. Hummel und E. Knecht, „Anilin-Farbstoffe.“ *Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern*, Springer Berlin Heidelberg (1888).
- [36] H. Schmidt, Indigo - 100 Jahre industrielle Synthese, *Chem. Unserer Zeit* **31** (1997), 121–123.
- [37] R. Mulliken, Molecular compounds and their spectra. III. The interaction of electron donor and acceptors, *J. Phys. Chem.* **56** (1952), 801–823.
- [38] E. Kosower, H. Dodiuk und H. Kanety, Intramolecular Donor-Acceptor Systems. 4. Solvent Effects on Radiative and Nonradiative Processes for the Charge-Transfer States of N-Arylamino-naphthalenesulfonates, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 4179–4188.
- [39] K. Singer, J. Sohn, L. King und H. Gordon, Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds, *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989), 1339–1350.

- [40] C. Deibel, T. Strobel und V. Dyakonov, Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells, *Adv. Mater.* **22** (2010), 4097–4111.
- [41] K. Petritsch, J. Dittmer, E. Marseglia, R. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S. Moratti und A. Holmes, Dye-based donor/acceptor solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **61** (2000), 63–72.
- [42] X. Sun, Y. Liu, X. Xu, C. Yang, G. Yu, S. Chen, Z. Zhao, W. Qui, Y. Li und D. Zhu, Novel electroactive and photoactive molecular materials based on conjugated donor-acceptor structures for optoelectronic device applications, *J. Phys. Chem.* **109** (2005), 10786–10792.
- [43] Y. Zhu, A. Kulkarni und S. Jenekhe, Phenoxazine-based emissive donor-acceptor materials for efficient organic light-emitting diodes, *Chem. Mater.* **17** (2005), 5225–5227.
- [44] T. Sun und G. Jabbour, Combinatorial Screening and Optimization of Luminescent Materials and Organic Light-Emitting Devices, *MRS Bull.* **27** (2002), 309–315.
- [45] J. Wolff und R. Wortmann, Organic Materials for Non-Linear Optics: The 2D Approach, *J. prakt. Chem.* **340** (1998), 99–111.
- [46] T. Marks und M. Ratner, Entwurf, Synthese und Eigenschaften von Molekül-aggregaten mit ausgeprägten nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung, *Angew. Chem.* **107** (1995), 167–187.
- [47] H. Wang, J. Lin, W. Huang und W. Wei, Fluorescence „turn-on“ metal ion sensors based on switching of intramolecular charge transfer of donor-acceptor systems, *Sensors and Actuators B* **150** (2010), 798–805.
- [48] T.-H. Kwon, H. Kim und J.-I. Hong, Phosphorescent thymidine triphosphate sensor based on a donor-acceptor ensemble system using intermolecular energy transfer, *Chem. Eur. J.* **14** (2008), 9613–9619.
- [49] Y.-L. Rao, D. Schoenmakers, Y.-L. Chang, J.-S. Lu, Z.-H. Lu, Y. Kang und S. Wang, Bluish-Green BMes₂-Functionalized Pt^{II} Complexes for High Efficiency PhOLEDs: Impact of the BMes₂ Location on Emission Color, *Chem. Eur. J.* **18**

- (2012), 11306–11316.
- [50] J. Collings, S.-Y. Poon, C. Le Droumaguet, M. Charlot, C. Katan, L.-O. Palsson, A. Beeby, J. Mosely, H. Kaiser, D. Kaufmann, W.-Y. Wong, M. Blanchard-Desce und T. Marder, The Synthesis and One- and Two-Photon Optical Properties of Dipolar, Quadrupolar and Octupolar Donor-Acceptor Molecules Containing Dimesitylboryl Groups, *Chem. Eur. J.* **15** (2009), 198–208.
- [51] G. Ulrich, S. Goeb, A. De Nicola, P. Retailleau und R. Ziessel, Chemistry at Boron: Synthesis and Properties of Red to Near-IR Fluorescent Dyes Based on Boron-Substituted Diisoindolomethene Frameworks, *J. Org. Chem.* **76** (2011), 4489–4505.
- [52] C. Entwistle und T. Marder, Die Borchemie leuchtet: optische Eigenschaften von Molekülen und Polymeren, *Angew. Chem.* **16** (2002), 3051–3056.
- [53] S. Yamaguchi und A. Wakamiya, Boron as a key component for new π -electron materials, *Pure Appl. Chem.* **78** (2006), 1413–1424.
- [54] Z. Yuan, N. Taylor, T. Marder, I. Williams, S. Kurtz und L.-T. Chemng, Three Coordinate Phosphorus and Boron as π -Donor and π -Acceptor Moieties Respectively, in *Conjugated Organic Molecules for Nonlinear Optics: Crystal and Molecular Structures of E-Ph-CH=CH-B(mes)₂, E-4-MeO-C₆H₄-CH=CH-B(mes)₂, and E-Ph₂P-CH=CH-B(mes)₂[mes=2,4,6-Me₃C₆H₂]*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **21** (1990), 1489–1492.
- [55] L. Weber, The chemistry of 1,3,2-diazaborolines (2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles), *Coord. Chem. Rev.* **215** (2001), 39–77.
- [56] L. Weber, V. Werner, A. Fox, T. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler und B. Neumann, Synthetic, structural, photophysical and computational studies of π -conjugated bis- and tris-1,3,2-benzodiazaboroles and related bis(boryl)dithiophenes, *Dalton Trans.* **8** (2009), 1339–1351.
- [57] J. Seo, S. Kim und S. Park, Strong Solvatochromic Fluorescence from the Intramolecular Charge-Transfer State Created by Excited-State Intramolecular Proton Transfer, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 11154–11155.

-
- [58] S. Palayangoda, X. Cai, R. Adhikari und D. Neckers, Carbazole-Based Donor-Acceptor Compounds: Highly Fluorescent Organic Nanoparticles, *Org. Lett.* **10** (2008), 281–284.
- [59] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH (2001).
- [60] A. Sharma und S. Schulmann, *Fluorescence Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [61] A. Jablonski, Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren, *Z. Phys.* **94** (1935), 38–46.
- [62] S. Mason und S. Finney, Molecular electronic absorption spectra, *Quarterly Rev., Chem. Soc.* **15.3** (1961), 287–371.
- [63] M. Sauer, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, Wiley-VCH (2011).
- [64] E. Condon, The Franck-Condon Principle and Related Topics, *Am. J. Phys.* **15** (1947), 365–374.
- [65] N. Bayliss und E. McRae, Solvent Effects in organic spectra: Dipole forces and Franck-Condon principle, *J. Phys. Chem.* **58** (1964), 1002–1006.
- [66] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim (2004).
- [67] G. Lewis und M. Kasha, Phosphorescence and the Triplet State, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944), 2100–2116.
- [68] A. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011), 2213–2228.
- [69] S. Meech und D. Phillips, Photophysics of some common Fluorescence Standards, *J. Photochem.* **23** (1983), 193–217.
- [70] H. Drushel, A. Sommers und R. Cox, Correction of Luminescence Spectra and Calculation of Quantum Efficiencies using Computer Techniques, *Anal. Chem.* **35** (1963), 2166–2172.

- [71] J. Demas und G. Crosby, The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review., *J. Phys. Chem.* **75** (1971), 991–1024.
- [72] N. Greenham, Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers, *Chem. Phys. Lett.* **241** (1995), 89–96.
- [73] A. Johnson, S.-J. Lee, J. Klein und J. Kanicki, Absolute Photoluminescence Quantum efficiency measurement of light-emitting thin films, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007), 096101.
- [74] J. de Mello, An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency, *Adv. Mater.* **9** (1997), 230–232.
- [75] S. Strickler und R. Berg, Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules, *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 814–822.
- [76] R. Ware und B. Baldwin, Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules, *J. Chem. Phys.* **40** (1964), 1703–1705.
- [77] R. Steiner, Fluorescence Anisotropy: Theory and Applications, *Top. Fluoresc. Spectrosc.* **2** (2002), 1–52.
- [78] A. Penzkofer und W. Leupacher, Fluorescence behaviour of highly concentrated rhodamine 6G solutions, *J. Lumin.* **37** (1987), 61–72.
- [79] S. Rani, J. Sobhanadri und T. Prasada Rao, Solvent and concentration effects on the steady state Fluorescence of fluorenone, *J. Photochem. Photobiol., A* **94** (1996), 1–5.
- [80] E. Lippert, Spektroskopische Bestimmung des Dipolmoments aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand, *Z. Elektrochem.* **61** (1957), 962–975.
- [81] S. Nigam und S. Rutan, Principles and Applications of Solvatochromism, *Appl. Spectr.* **55** (2001), 362–370.
- [82] L. Onsager, Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936), 1486–1493.

-
- [83] M. Martin und L. Lindqvist, The pH Dependence of Fluorescein Fluorescence, *J. Lumin.* **10** (1975), 381–390.
- [84] Z. Zhujun und W. Seitz, A fluorescence sensor for quantifying pH in the range from 6.5 to 8.5, *Anal. Chim. Acta* **160** (1984), 47–55.
- [85] H. Offenbacher, O. Wolfbeis und E. Furlinger, Fluorescence optical sensors for continuous determination of near-neutral pH values, *Sensors and Actuators* **9** (1985), 73–84.
- [86] O. Valdes-Aguilera und D. Neckers, Aggregation Phenomena in Xanthene Dyes, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989), 171–177.
- [87] T. Förster, Formation and Dissociation of Excited Dimers, *Pure Appl. Chem.* **7** (1963), 73–78.
- [88] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* **437** (1948), 55–75.
- [89] M. Goes, M. de Groot, M. Koeberg, J. Verhoeven, N. Lokan, M. Shephard und M. Paddon-Row, Temperature Dependence of Charge-Transfer Fluorescence from Extended and U-shaped Donor-Bridge-Acceptor Systems in Glass-Forming Solvents, *J. Phys. Chem.* **106** (2002), 2129–2134.
- [90] J. Escudero, T. Montoro und A. López Campillo, Temperature Effects on the Fluorescence of Indolic Molecules in polar Solvents. Anomalous Stokes Shift, *J. Lumin.* **33** (1985), 435–446.
- [91] M. Waters, Aromatic interactions in model systems, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6** (2002), 736–741.
- [92] K. Mairing, J. Deich, F. Rosell, T. McAnaney, W. Moerner und S. Boxer, Enhancement of the Fluorescence of the Blue Fluorescent Proteins by High Pressure or Low Temperature, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005), 12976–12981.
- [93] H. Boaz und G. Rollefson, The Quenching of Fluorescence. Deviations from the Stern-Volmer Law, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), 3435–3443.

- [94] H. Langhals, T. Potraea, H. Nöth und G. Linti, Der Einfluss von Packungseffekten auf die Feststofffluoreszenz von Diketopyrrolopyrrolen, *Angew. Chem.* **101** (1989), 497–499.
- [95] H. Langhals, S. Demming und T. Potrawa, The relation between Packing Effects and Solid State Fluorescence of Dyes, *J. prakt. Chem.* **333** (1991), 733–748.
- [96] J. Hermanson, Final-state Symmetry and Polarization Effects in angle-resolved Photoemission Spectroscopy, *Solid State Commun.* **22** (1977), 9–11.
- [97] G. Bourhill, The solid-state photoluminescent quantum yield of triboluminescent materials, *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001), 234–241.
- [98] L. Porrès, Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions using an Integration Sphere, *J. Fluores.* **16** (2006), 267–272.
- [99] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani und K. Tokumaru, Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals, *J. Phys. Chem.* **113** (2009), 2961–2965.
- [100] R. Davis, N. Saleesh Kumar, S. Abraham, C. Suresh, N. Rath, N. Tamaoki und S. Das, Molecular Packing and Solid-State Fluorescence of Alkoxy-Cyano Substituted Diphenylbutadienes: Structure of the Luminescent Aggregates, *J. Phys. Chem.* **112** (2008), 2137–2146.
- [101] Y. Hong, J. Lam und B. Tang, Aggregation-induced emission, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011), 5361–5388.
- [102] E. Kirby und R. Steiner, The Influence of Solvent and Temperature upon the Fluorescence of Indole Derivatives, *J. Phys. Chem.* **74** (1970), 4480–4490.
- [103] A. Kapturkiewicz, J. Herbich und J. Karpuik, Intramolecular Radiative and Radiationless Charge Recombination Processes in Donor-Acceptor Carbazole Derivatives, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 2332–2344.
- [104] L. Haiyan, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah und F. Jäkle, Organoborane Acceptor-Substituted Polythiophene via Side-Group Borylation, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007), 5792–5793.

- [105] T. Kaijiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita und K. Nozaki, Syntheses, Structures, and Reactivities of Borylcopper and -zinc Compounds: 1,4-Silaboration of an a,b-Unsaturated Ketone to Form a g-Siloxyallylborane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008), 6606–6610.
- [106] C.-W. Chiu und F. Gabbaï, Fluoride Ion Capture from Water with a Cationic Borane, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 14248–14249.
- [107] Y. Kim und F. Gabbaï, Cationic Boranes for the Complexation of Fluoride Ions in Water below the 4 ppm Maximum Contaminant Level, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009), 3363–3369.
- [108] K. Niedenzu, Carborane und die Bedeutung polyedrischer Strukturen in der Chemie des Bors, *Naturwissenschaften* **6** (1969), 305–308.
- [109] R. Köster und M. Grassberger, Strukturen und Synthese von Carboranen, *Angew. Chem.* **79** (1967), 197–219.
- [110] A. Holleman und N. Wiberg, *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin (2007).
- [111] K. Wade, Structural and bonding patterns in cluster chemistry, *Adv. Inorg. Chem.* **18** (1976), 1.
- [112] E. Lippert, W. Lüder und H. Boos, Fluoreszenzspektrum und Franck-Condon Prinzip in Lösungen aromatischer Verbindungen, *Advances in Molecular Spectroscopy: European Conference on Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy.* **73** (1959), 695.
- [113] Z. Grabowski, K. Rotkiewicz und W. Rettig, Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures, *Chem. Rev.* **103** (2003), 3899–4031.
- [114] P. Suppan, The Role of the Solvent in the dual Luminescence of 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitrile, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986), 160–161.
- [115] W. Rettig, Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems - TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Processes of Vision and Photosynthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**

- (1986), 971–988.
- [116] A. Jones und D. Phillips, Laser-induced Fluorescence of 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitrile (DMABN) and Related Compounds, *Laser Chem.* **9** (1988), 317–337.
- [117] P. Rettig und D. Braun, Molecular Conformation and Excited-State Dipole Moments of Tetramethyaminobenzonitrile (DMABN and TMABN), *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 13500–13507.
- [118] K. Itoh und B. Kohler, Dual Fluorescence of Diphenylpolyenes, *J. Phys. Chem.* **91** (1987), 1760–1764.
- [119] P. Andersson, S. Bachilo, R.-L. Chen und T. Gillbro, Solvent and Temperature Effects on Dual Fluorescence in a Series of Carotenes. Energy Gap Dependence of the Internal Conversion Rate, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 16199–16209.
- [120] Winspeck 32, Streuerungsprogramm AES (2001).
- [121] AES-Control, Triggerungsprogramm, M. Letzgus (2005).
- [122] J. Reader, C. Sansonetti und M. Salit, Irradiance of spectral lines in mercury pencil lamps, *Appl. Opt.* **35** (1996), 78–88.
- [123] SUAP, Programm zur Darstellung und Auswertung mehrdimensionaler Daten, M. Letzgus (2011).
- [124] Origin pro, 9G SR1; Origin Lab Corporation (2012-2014).
- [125] I. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press (1971).
- [126] L. Böhling, Charakterisierung der Festkörperfluoreszenz von Farbstoffen mit Hilfe einer Ulbrichtkugel - Aufbau und Test des neuen Messsystems, *Masterarbeit*, Universität Bielefeld (2011).
- [127] Gaussian03, revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [128] Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

-
- [129] MOLEKEL, 5.4.0.8, U. Varetto, Swiss National Supercomputing Centre, Mann, Schweiz (2009).
- [130] N. O'Boyle, A. Tenderholt und K. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comp. Chem.* **29** (2008), 839–845.
- [131] J. Eisinger und G. Navon, Fluorescence Quenching and Isotope Effect of Tryptophan, *J. Chem. Phys.* **50** (1969), 2069–2077.
- [132] D. Aeaton, Reference Materials for Fluorescence Measurements, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988), 1107–1114.
- [133] A. Fischer, C. Cremer und E. Stelzer, Fluorescence of coumarins and xanthenes after two-photon absorption with a pulsed titanium-sapphire laser, *Appl. Opt.* **34** (1995), 1989–2004.
- [134] G. Reynolds und K. Drexhage, New Coumarine Dyes with Rigidized Structure for Flashlamp-pumped dye lasers, *Optics Commun.* **13** (1975), 222–225.
- [135] G. Jones II, W. Jackson, C. Choi und W. Bergmark, Solvent Effects on Emission Yield and Lifetime for Coumarine Laser Dyes. Requirements for a Rotary Decay Mechanism., *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 294–300.
- [136] N. Kuznetsova und O. Kaliya, The photochemistry of coumarins, *Russ. Chem. Rev.* **61** (1992), 683–696.
- [137] J. Lewis und M. Maroncelli, On the (uninteresting) dependence of the absorption and emission transition moments of coumarin 153 on solvent, *Chem. Phys. Lett.* **282** (1998), 197–203.
- [138] M. Snare, F. Treloar und K. Ghiggino, The Photophysics of Rhodamine B, *J. Photochem.* **18** (1982), 335–346.
- [139] R. Kubin und A. Fletcher, Fluorescence Quantum Yields of some Rhodamine dyes, *J. Lumin.* **27** (1982), 455–462.
- [140] F. LopezYArbeloa, P. RuizYojeda und I. LopezYArbeloa, Fluorescence self-quenching of the molecular forms of rhodamine B in aqueous and ethanolic solu-

- tions, *J. Lumin.* **44** (1989), 105–112.
- [141] T. Karstens und K. Kobs, Rhodamine B and Rhodamine 101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield Measurements, *J. Phys. Chem.* **84** (1980), 1871–1872.
- [142] J. Drake, M. Lesiecki und D. Camaioni, Photophysics and cis-trans Isomerization of DCM, *Chem. Phys. Lett.* **113** (1985), 530–534.
- [143] D. Rayner, A. McKinnon und A. Szabo, Correction of instrumental time response variation with wavelength in fluorescence lifetime determinations in the ultraviolet region, *Rev. Sci. Instr.* **48** (1977), 1050–1056.
- [144] N. Boens, W. Qin, N. Basaric, J. Hoofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, N. DaSilva, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. Visser, A. van Hoek, J. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. Szybo, D. Krajcarski, T. Naoto und A. Miura, Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy, *Anal. Chem.* **79** (2007), 2137–2149.
- [145] R. Lampert, L. Chewter und D. Phillips, Standards for Nanosecond Fluorescence Decay Time Measurements, *Anal. Chem.* **55** (1983), 68–73.
- [146] H. Pal, S. Nad und M. Kumbhakar, Photophysical properties of coumarin 120: Unusual behavior in nonpolar solvents, *J. Chem. Phys.* **119** (2003), 443–453.
- [147] D. Madge, G. Rojas und P. Seybold, Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes, *Photochemistry and Photobiology* **70** (1999), 737–744.
- [148] C. Branger, M. Lequan, R. Lequan, M. Barzoukas und A. Fort, Boron derivatives containing a bithiophene bridge as new materials for non-linear optics, *J. Mater. Chem.* **6** (1996), 555–558.
- [149] V. Werner, Synthese, strukturelle und photophysikalische Untersuchungen an π -konjugierten 1,3,2-Benzodiazaborolsystemen, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2009).

- [150] T. Gunnlaugsson, H. Ali, M. Glynn, P. Kruger, G. Hussey, F. Pfeffer, M. dos Santos und J. Tierney, Fluorescent Photoinduced Electron Transfer (PET) Sensors for Anions; From Design to Potential Application, *J. Fluores.* **15** (2005), 287–299.
- [151] Z.-Q. Liu, M. Shi, F.-Y. Li, Q. Fang, Z.-H. Chen, T. Yi und C. Huang, Highly Selective Two-Photon Chemosensors for Fluoride Derived from Organic Boranes, *Org. Lett.* **7** (2005), 5481–5484.
- [152] R. Métivier, R. Amengual, I. Leray, V. Michalet und J. Genêt, Novel Fluorophores: Efficient Synthesis and Photophysical Properties, *Org. Lett.* **6** (2004), 739–742.
- [153] M. Osawa, M. Hoshino, T. Wada und O. Araki, Y. Ito, Phosphorous atom induced intramolecular charge transfer fluorescence in 9-diphenylphosphinophenanthrene, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006), 338–342.
- [154] D. Joly, D. Tondelier, V. Deborde, B. Geffroy, M. Hissler und R. Reau, Phosphole-based π -conjugated electroluminescent materials for OLEDs, *New J. Chem.* **34** (2010), 1603–1611.
- [155] L. Laurent Braugea, G. Vériotb, G. Franca, R. Delonclea, A.-M. Caminadea und J. Majoral, Synthesis of phosphorus dendrimers bearing chromophoric end groups: toward organic blue light-emitting diodes, *Tetrahedron Lett.* **62** (2006), 11891–11899.
- [156] Y.-M. Sun, Y. Hung und C.-T. Wang, Studies on the Synthesis and Optical Properties of Novel Blue Light-Emitting Polymers Containing Phosphorus and Oxadiazole Structures, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002), 2367–2376.
- [157] A. Cherkasov, N. Shelekhov, T. Veselova, L. Denisova und V. Shershukov, Luminescence and photochemistry of the phosphonium salt of mesodisubstituted anthracene, *Opt. Spectrosc.* **67** (1989), 757–761.
- [158] S. Yamaguchi, S. Akiyama und K. Tamao, A new approach to photophysical properties control of main group element π -electron compounds based on the coordination number change, *J. Organomet. Chem.* **652** (2002), 3–9.
- [159] H. Kuhtz, Fluoreszierende Benzodiazaborole mit phosphororganischen Akzeptorfunktionen - Synthese und optische Eigenschaften, *Dissertation*, Universität Bie-

- lefeld (2012).
- [160] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann und R. Jakober, Electrochemistry and Photophysics of Donor-Substituted Triarylboranes: Symmetry Breaking in Ground and Excited State, *Chem. Eur. J.* **21** (2006), 2358 – 2370.
- [161] L. Weber, J. Halama, V. Werner, K. Hanke, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, A. L. Raza, H. G. Stammler und B. Neumann, Synthetic, Structural, Photophysical and Computational Studies on π -Conjugated 1,3,2-Benzodiazaboroles with Carbazole Building Blocks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **34** (2010), 5416–5425.
- [162] J. Halama, Vom Donor zum Akzeptor - Metamorphose der 1,3,2-Benzodiazaborole, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2013).
- [163] T. Taniguchi, J. Wang, S. Irle und S. Yamaguchi, TICT fluorescence of *N*-borylated 2,5-diarylpyrroles: a gear like dual motion in the excited state, *Dalton Trans.* **42** (2013), 620–624.
- [164] S. Schwedler, D. Eickhoff, R. Brockhinke, D. Cherian, D. Weber und A. Brockhinke, Solvatochromism and fluoride sensing of thienyl-containing benzodiazaboroles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 9301–9310.
- [165] H. Langhals, J. Karolinb und L.-B. Johansson, Spectroscopic properties of new and convenient standards for measuring Fluorescence quantum yields, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.* **94** (1998), 2919–2922.
- [166] H. Kunkely und A. Vogler, Is *o*-carborane photoluminescent?, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004), 4607–4609.
- [167] H. Schenkel, Elektronendichte und Polarität bei Benzol, Naphthalin und Anthracen, *Experientia* **4** (1948), 383–385.
- [168] D. McClure, Excited states of the naphthalene molecule. I. Symmetry properties of the first two excited singlet states, *J. Chem. Phys.* **22** (2004), 1668–1675.
- [169] R.-R. Wee, Y.-J. Cho, J. Song und S. Kang, Multiple Photoluminescence from 1,2-Dinaphthyl-*ortho*-Carborane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013), 9682–9685.

- [170] A. Davis, J. Peterson und K. Carter, Effect of *o*-Carborane on the Optoelectronic and Device-Level Properties of Poly(fluorene)s, *ACS Macro Lett.* **1** (2012), 469–472.
- [171] K. Kokado und Y. Chujo, Emission via Aggregation of Alternating Polymers with *o*-Carborane and *p*-Phenylene: Ethynylene Sequences, *Macromol.* **42** (2009), 1418–1420.
- [172] K. Kokado und Y. Chujo, A luminescent coordination polymer based on bisterpyridyl ligand containing *o*-carborane: two tunable emission modes., *Dalton Trans.* **40** (2011), 1919–1923.
- [173] R. Harder, The Photophysics and Electrochemistry of Carboranes, *Dissertation*, Universität Durham (2012).
- [174] T. Kawakubo und M. Okada, Excimer (Excited Dimer) Fluorescence of Naphthalene at 77K in Rigid Media, *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966), 1469–1470.
- [175] C. Parker, Delayed fluorescence from naphthalene solutions, *Spectrochim. Acta* **19** (1963), 989–994.
- [176] J. Kahlert, *C*-Benzodiazaborolyl-carborane und andere Donor-Akzeptor-Systeme auf Carboran-Basis, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2012).